

На правах рукописи



Сартан Роман Александрович

**Метастабильные состояния
разогретого плотного водорода**

Специальность 1.3.9 —
«Физика плазмы»

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования “Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)” на кафедре физики высокотемпературных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенный институт высоких температур РАН.

Научный руководитель: **Норман Генри Эдгарович**,
д.ф.-м.н., профессор
Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
главный научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Губин Сергей Александрович**,
д.ф.-м.н., профессор,
Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”,
заведующий кафедрой химической физики

Магницкая Мария Викторовна,
к.ф.-м.н.,
ФБГУН Институт физики высоких давлений
им. Л.Ф. Верецагина РАН,
старший научный сотрудник

Ведущая организация: **Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН**

Защита состоится 28 декабря 2022 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.193.01 при ФГБУН Объединенный Институт Высоких Температур РАН по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2..

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН и на сайте <https://jiht.ru/>.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью учреждения, просьба направлять по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2., ученому секретарю диссертационного совета 24.1.193.01.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2022 г..

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.193.01,
к.ф.-м.н.

Тимофеев А. В.

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности исследования. Исследования в области разогретого плотного вещества находятся на переднем крае науки. Изучение вещества при мегабарных давлениях и температурах порядка тысяч кельвин является вызовом как для эксперимента, так и для теории. Понимание процессов в экстремальных условиях имеет, прежде всего, фундаментальный интерес.

Водород, будучи самым простым элементом в таблице Менделеева, тем не менее проявляет сложно-предсказуемые свойства при больших плотностях. Молекулярный диэлектрик претерпевает фазовый переход внутри жидкой (флюидной) фазы и становится атомарным проводником. Пока не существует общепринятой теории, позволяющей описать это явление.

В экспериментальной работе [1] с помощью ударных волн в разогретом плотном водороде был обнаружен плазменный фазовый переход. На ударной адиабате обнаружен скачок плотности, а также зафиксирован значительный рост электрической проводимости. В последствии, признаки фазового перехода первого рода в водороде (дейтерии), такие как наличие скрытой теплоты фазового перехода или аномальные изменения оптических свойств, были обнаружены в работах [2–5]. В иных экспериментальных работах констатируется лишь увеличение электрической проводимости [6; 7].

В ряде теоретических работ [4; 8–11] с помощью метода квантовой молекулярной динамики в разогретом плотном водороде также обнаруживается фазовый переход первого рода флюид-флюид. При этом, первый род диагностируется по наличию плато на изотерме давления, резкому изменению парной-корреляционной функции и скачкообразному увеличению электрической проводимости.

Как у каждого фазового перехода первого рода, в разогретом плотном водороде должны существовать сопутствующие ему метастабильные состояния. Однако, ни в молекулярно-динамических расчетах, ни в лабораторной практике метастабильные состояния разогретого плотного водорода не исследовались. Лишь совсем недавно появились первые экспериментальные данные о метастабильности в родственной задаче по твердому водороду [12], который также претерпевает резкий рост электрической проводимости при высоких давлениях [13–15].

Цель работы

1. Получение метастабильных состояний разогретого плотного водорода методом квантовой молекулярной динамики с использованием теории функционала плотности.
2. Расчет уравнения состояния разогретого плотного водорода в области фазового перехода, включая область метастабильности.

3. Определение молекулярного состава (H_2 , H_2^+ , H , H^+) в области фазового перехода.
4. Описание характера процессов диссоциации и ионизации, сопутствующих фазовому переходу в разогретом плотном водороде.

Научная новизна.

1. Предложен метод моделирования метастабильных состояний в рамках метода квантовой молекулярной динамики.
2. Получено уравнение состояния разогретого плотного водорода с метастабильной областью. Ранее, метастабильная область была предсказана только в рамках химических моделей [16; 17]. Существование метастабильных состояний служит новым критерием того, что фазовый переход в разогретом плотном водороде является переходом первого рода.
3. Предложен и применен новый метод оценки концентрации молекул H_2 и их времени жизни по молекулярно-динамическим траекториям.
4. Получено качественное описание процессов, сопровождающих фазовый переход. После перехода в проводящее состояние, молекулы водорода ионизируются. Одновременно с ионизацией молекулы частично диссоциируют на атомы; степень диссоциации постепенно увеличивается по мере продвижения вглубь проводящей области.

Научная значимость работы. Исследования свойств водорода в экстремальных условиях, помимо своего фундаментального значения, находят свое применение в астрофизике. В атмосферах Сатурна и Юпитера, состоящих из водородно-гелиевой смеси, реализуются условия для фазового перехода в проводящее состояние, что связано с специфическим магнитным полем планет. Описание метастабильных состояний также поможет пониманию быстротекущих процессов с фазовым превращением.

Практическая значимость работы. Процесс металлизации водорода при больших температурах связан с родственной проблемой металлического водорода, получение которого до сих пор остается сложнейшей задачей. Потенциально, твердый метастабильный металлический водород может стать высокотемпературным сверхпроводником или быть использован как эффективное топливо.

Методология и методы исследования. Применяется теоретический подход, основывающийся на результатах расчетов методами квантовой молекулярной динамики. Расчеты межатомных взаимодействий

производятся в рамках теории функционала плотности. Работа выполняется посредством программного пакета VASP [18]. Вычисления производятся на суперкомпьютерах МСЦ РАН.

Основные положения, выносимые на защиту: В работе предлагаются и используются новые подходы к исследованию природы фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном водороде в рамках квантовой молекулярной динамики.

1. Метод получения метастабильных состояний в рамках квантовой молекулярной динамики.
2. Уравнение состояния разогретого плотного водорода вдоль изотерм 700, 1000 и 1500 К с учётом метастабильных состояний; особый вид изотерм с сильным перекрытием метастабильных и равновесных ветвей.
3. Метод оценки концентрации и времени жизни двухатомных молекул водорода.
4. Резкая ионизации молекул H_2 до H_2^+ и частичная диссоциации при фазовом переходе в разогретом плотном водороде. Степень диссоциации постепенно растёт с увеличением плотности и углублением в проводящую фазу.

Достоверность Метод квантовой молекулярной динамики с использованием теории функционала плотности позволяет как минимум на качественном уровне воспроизвести ключевые физические процессы. Результаты имеют внутреннюю согласованность, а выводы позволяют объяснить наблюдаемые в ряде экспериментов явления. Рассчитанные изотермы совпадают с изотермами, рассчитанными в [8], а качественный вывод о характере диссоциации согласуется с выводами экспериментальной работы [7].

Апробация работы. Результаты работы были представлены лично соискателем на следующих конференциях: 60-ая и 61-ая научные конференции МФТИ (Москва, Россия, 2017, 2018), Scientific–Coordination Workshop on Non-Ideal Plasma Physics (Москва, 2017, 2018, 2020), XXXIII и XXXIV International Conference on Equations of State for Matter (пос. Эльбрус, Россия, 2018, 2019), 14-ый, 15-ый и 16-ый симпозиумы «Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования» (Новый Афон, Абхазия 2017, 2018, 2019), The 16th Workshop on Complex Systems of Charged Particles and their Interactions with Electromagnetic Radiation (Москва, Россия, 2018), XVI Конференция “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления” (Москва, Троицк, 2018), 16th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas (Сен-Мало, Франция, 2018). 10th International Workshop on Warm-Dense-Matter (Травемюнде, Германия, 2019).

Личный вклад. Положения, выносимые на защиту, выполнены персонально соискателем. Автор самостоятельно разработал и применил

предлагаемые в положениях методы, а также лично принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, полученных с помощью них.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 17 печатных изданиях, 7 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 10 — в виде тезисов докладов в сборниках трудов конференций.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 66 страниц с 22 рисунками и 1 таблицей. Список литературы содержит 81 наименование.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель работы и описывается научная новизна, теоретическая и практическая значимость.

Первая глава посвящена обзору литературы. В **разделе 1.1** кратко приведен исторический экскурс в историю проблемы проводящего водорода при высоких давлениях. В **разделе 1.2** сообщается о первых работах, предсказывающих плазменный фазовый переход. В частности о работе [16], в результате которой была предсказана изотерма плазменного фазового перехода. В **разделе 1.3** описаны результаты наиболее значимых современных экспериментальных работ, где исследовался водород или дейтерий при давлениях и температурах, соответствующих области фазового перехода. Различные эксперименты не всегда согласуются между собой, как на количественном, так и на качественном уровнях. В последнем **разделе 1.4** расписаны принципы, лежащие в основе применяемого в работе метода — квантовой молекулярной динамики (МД) с использованием теории функционала плотности.

Вторая глава посвящена описанию метода получения метастабильных состояний. Сначала рассматривается простой случай с равновесными состояниями, а затем — с метастабильными. В **разделе 2.1** кратко перечислены основные параметры моделирования: 512 частиц атомов моделировались в течении десятки пикосекунд с шагом по времени 0.5 фс. В качестве обменно-корреляционного функционала использовался PBE. Моделирование осуществлялось программным пакетом VASP.

В **разделе 2.2** приведены результаты без метастабильной области. При более низких плотностях водород молекулярен и имеет четкий пик на парной корреляционной функции (ПКФ), соответствующий межатомному расстоянию в молекуле H_2 . При более высоких плотностях пик смещается и размывается. На изотерме видно четкое плато, разделяющее две фазы (рис. 1). В этом же диапазоне плотностей обнаруживается и рост электропроводности на несколько рядков 2. Само плато соответствует т.н.

двух-фазной области, в течении моделирования которой водород переходит из одной фазы в другую и обратно. Подобные переходы на протяжении одной МД-траектории можно отследить, построив зависимости давления и высоты первого пика ПКФ от времени. Фаза более высокой плотности является проводящей, а фаза более низкой плотности – диэлектрик, что противоположно поведению металлов, где при высоких давлениях проводимость теряется [19].

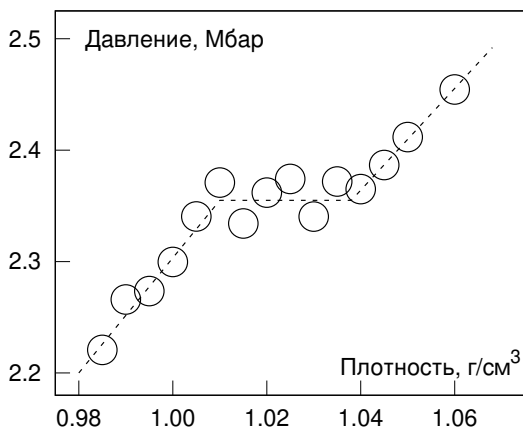


Рис. 1 — Равновесная изотерма разогретого плотного водорода 700 К.

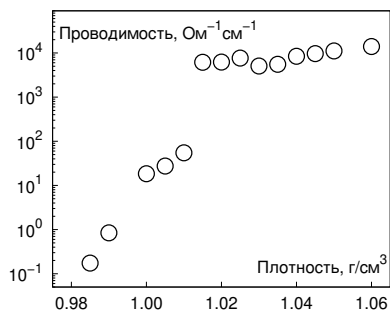


Рис. 2 — Электрическая разогретого плотного водорода вдоль изотермы 700 К.

В разделе 2.3 описан сам метод получения метастабильности. Исходная МД-конфигурация должна заранее соответствовать молекулярному состоянию. Координаты и скорости ионов можно взять из равновесной

МД-траектории молекулярного водорода с измененным размером расчетной ячейки. Для следующей метастабильной точки уравнения состояния с более высокой плотностью исходной конфигурацией будет служить конечная новой (только что полученной и отрелаксированной) метастабильной траектории. Таким образом, последовательно увеличивая плотность и релаксируя каждую новую конфигурацию, были воспроизведены метастабильные молекулярные ветви изотерм.

Для поддержания метастабильности необходимо выключать термостатирование. Термостат используется для релаксации стабильных состояний, но для метастабильного флюида начинает играть роль возмущения, снижающее его время жизни. Метастабильность также часто теряется при изменении объема суперячейки, поскольку это изменение действует как возмущение. В этом случае следует подобрать другую начальную конфигурацию.

Третья глава посвящена результатам расчетов уравнения состояния разогретого плотного водорода с учетом метастабильной области.

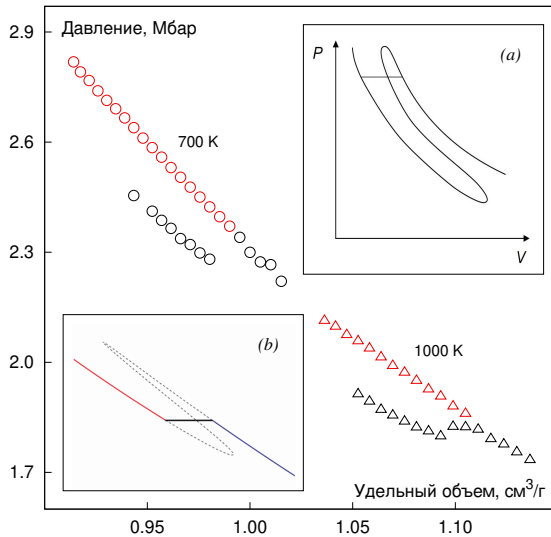


Рис. 3 — Уравнение состояния разогретого плотного водорода. Метастабильные состояния выделены красным. Вставки (a) и (b) — изотермы из работы [16] и [17] соответственно.

В разделе 3.1 обсуждается форма полученных изотерм (рис. 3). Получены метастабильные состояния для изотерм 700 и 1000 К. Стабильная и метастабильная ветви одной и той же температуры отличаются друг от

друга на 0.15 Мбар. Производная давления по объему не убывает с плотностью по модулю вдоль метастабильных ветвей. Отсутствие выполаживания изотерм может свидетельствовать о существовании метастабильных состояний при более высоких давлениях, более близких к спинодали.

В разделе 3.2 рассматриваются проблемы, связанные с определением критической точки. Изотермы давления равновесного и метастабильного состояний одной и той же фазы лежат вдоль одних и тех же линий для разных температур в двойном логарифмическом масштабе на фазовой диаграмме $P - V$. Эти линии совпадают с бинодалью до критической температуры, а перепад давления между ними экспоненциально уменьшается по абсолютной величине с ростом температуры. Близость и почти параллельность (в двойном логарифмическом масштабе) двух линий разных фаз оставляют неопределенность критической температуры в интервале нескольких тысяч кельвин.

В разделе 3.3 представлены результаты расчета линии Видома (рис. 4). Физический смысл линии Видома – продолжение фазовой линии за критической точкой на фазовой диаграмме. В данной работе линия Видома строилась по экстремумам производных давления по температуре вдоль изохор.

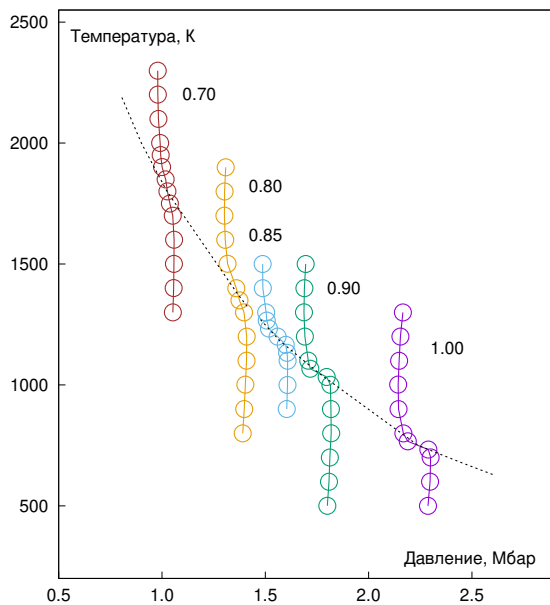


Рис. 4 — Изохоры разогретого плотного водорода. Числа обозначают плотности в $\text{г}/\text{см}^3$. Пунктирная линия обозначает линию фазовую линию, переходящую в линию Видома при больших плотностях.

Расчитанные изохоры выглядят как почти вертикальные линии для каждой фазы в плоскости $P-T$, что связано с слабой зависимостью давления от температуры. По полученным результатам нельзя точно определить положения критической точки из-за малых скачков давлений. Критической температурой можно оценить в 1500 К с точностью порядка тысяч кельвин.

В разделе 3.4 приводятся сравнения с другими расчетами и с экспериментами.

Общего консенсуса в том, что фазовый переход в жидком водороде имеет скачкообразный характер, нет [20]. Хотя в большинстве теоретических работ утверждается, что это переход первого рода [4; 8–11; 21], в экспериментальных работах есть расхождения. Часть экспериментов выявляет признаки первого порядка [1–5; 22], а в других констатируются лишь резкое увеличение проводимости [6; 7].

В молекулярно-динамических теоретических работах общими аргументами в пользу того, что данный фазовый переход является переходом именно первого рода, являются плато на изотерме давления, резкое изменение ПКФ и скачкообразное увеличение электрической проводимости. Настоящая работа привносит качественно новый аргумент: существование метастабильных состояний. Метастабильные состояния не могут существовать при фазовом переходе второго рода, и сам факт получения метастабильных состояний явно указывают на первый род.

Более того, получено качественное сходство с результатами работы [16] (вставка [a] на рис. 3). Отличительными особенностями являются относительно небольшой скачок плотности и значительное перекрытие метастабильных и равновесных ветвей. В работе [16] используется простая химическая модель плазмы. Тот же результат получен в [17] (вставка [b] в рис. 3), где используется современная химическая модель плазмы, включающая в себя процесс ионизации молекул водорода.

Четвертая глава посвящена описанию разработанного метода оценки концентрации и времени жизни молекул H_2 .

В разделе 4.1 формулируется способ подсчета молекул в моделируемом ансамбле частиц.

Предложен формальный признак, по которому атомы считаются “связанными” в молекулу: расстояние между атомами должно быть меньше некоторого r_{cut} , и за время существования этой связи атомы должны хотя бы раз сблизиться на расстояние $r_{threshold}$. Сближение на расстояние $r_{threshold}$ означает существование колебаний атомов в молекуле друг относительно друга.

Необходимость использовать параметр $r_{threshold}$ возникает из-за близости среднего межатомного расстояния в системе с размером молекулы H_2 . В противном случае, используя только r_{cut} , можно “связать” случайно сблизившиеся одиночные атомы (при большом значении r_{cut}) или наоборот,

эффективно учесть молекулу как два одиночных атома при максимально амплитуде колебания межатомного расстояния в H_2 (при недостаточном значении r_{cut}).

Результаты количественно зависят от выбора параметров r_{cut} и $r_{threshold}$. В качестве примера были рассмотрены четыре пары параметров: $r_{cut} = 1.0 \text{ \AA}$ или $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$ и $r_{threshold} = 0.70 \text{ \AA}$ или $r_{threshold} = 0.75 \text{ \AA}$.

В разделе 4.2 приведены конкретные формулы для расчета концентрации и времени жизни молекул водорода.

Концентрация молекул $n(H_2)$ рассчитывалась по формуле

$$n(H_2) = 2 \frac{\langle N \rangle}{A}, \quad (1)$$

где $\langle \dots \rangle$ — усреднение по всем конфигурациям, $A = 512$ — число атомов в расчетной ячейке, N — число связей, построенных по вышеописанному алгоритму. Если у каждого атома есть не более одной связи, то N совпадает с числом молекул H_2 ; иначе теряется физический смысл формулы (1), концентрация может стать больше 100%.

Время жизни молекул τ рассчитывалось по формуле

$$\tau = \frac{\langle N \rangle}{\langle \Delta N \rangle} \Delta t, \quad (2)$$

где $\langle \dots \rangle$ — усреднение по всем конфигурациям, Δt — время одного шага молекулярного моделирования, N — количество молекул в одной конфигурации, ΔN — количество распавшихся молекул (т. е. количество несвязанных пар атомов, которые имели связь на предыдущем шаге МД). Эта оценка позволяет определить время жизни, даже если оно больше времени расчета (но оно должно быть меньше времени расчета, умноженного на $\langle \Delta N \rangle$). Отношение $\langle \Delta N \rangle / \langle N \rangle$ имеет смысл средней вероятности распада каждой молекулы за один шаг МД.

Дополнительно было проверено, что время жизни, рассчитанное по формуле (2), близко к математическому ожиданию распределения времени жизни для проводящей фазы. Это подтверждает правомерность замены истинной вероятности распада на усредненное значение $\langle \Delta N \rangle / \langle N \rangle$, которое и используется в приведенной формуле.

Пятая глава посвящена анализу физических процессов, сопровождающих фазовый переход в разогретом плотном водороде.

В разделе 5.1 представлен результат расчетов концентрации молекул H_2 (рис. 5).

Концентрация молекул в молекулярной фазе составляет почти 100% для любых рассматриваемых пар параметров r_{cut} и $r_{threshold}$, как для равновесного, так и для метастабильные состояния. В проводящей фазе доля молекул постепенно уменьшается с увеличением плотности. В переходной

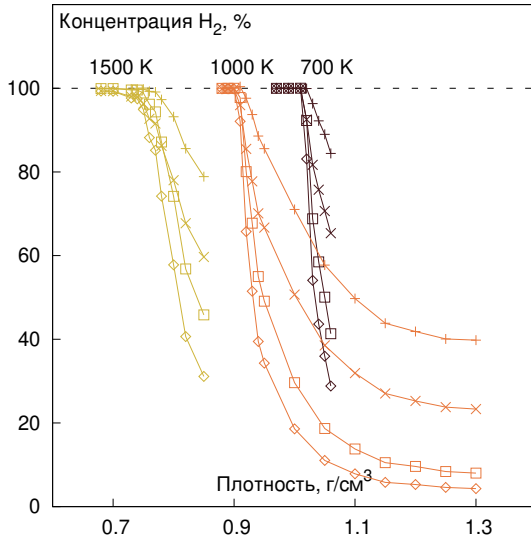


Рис. 5 — Концентрация молекул H_2 для четырех пар параметров r_{cut} и $r_{threshold}$: 1.0 и 0.70 Å (\diamond), 1.0 и 0.75 Å (\times), 1.1 и 0.70 Å (\square), 1.1 и 0.75 Å ($+$). Точки соединены линиями для удобства.

области, где наблюдается скачок плотности, изменение концентрации происходит плавно. Последнее не противоречит тому, что переход является переходом первого рода, поскольку концентрация не является термодинамическим параметром.

Структурные изменения при фазовом переходе не могут заключаться только в диссоциации, так как молекулы всё еще присутствуют после перехода.

В разделе 5.2 рассматриваются указания на появление молекул H_2^+ .

В подразделе 5.2.1 представлены результаты расчетов времени жизни молекул H_2 (рис. 6).

При фазовом переходе время жизни молекул резко падает на 1–2 порядка. Оно постепенно уменьшается с увеличением плотности в каждой фазе. Время жизни молекул 10^3 - 10^5 фс в молекулярной фазе и 10^1 - 10^2 фс в проводящей в зависимости от плотности, температуры и параметров, определяющих “молекулу”.

Параметр r_{cut} оказывает существенное влияние на оценку времени жизни в молекулярной фазе, даже когда он больше, чем (предполагаемая) максимальная амплитуда колебаний межатомного расстояния в H_2 . После акта диссоциации может произойти рекомбинация, те же самые атомы продолжают образовывать молекулу, и, в зависимости от выбора r_{cut} , данная молекула будет учитываться или как одна долгоживущая, или как две с

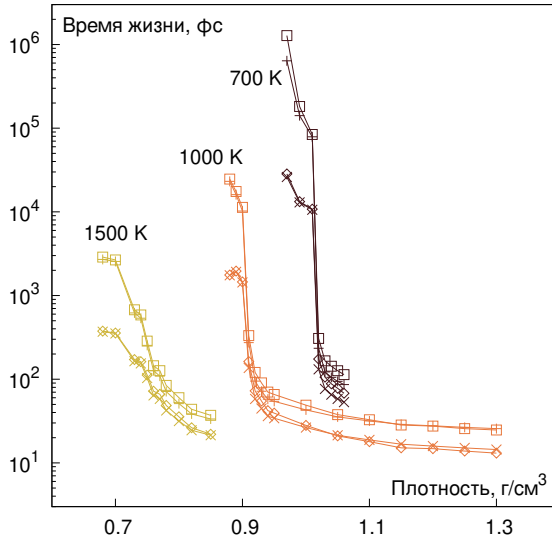


Рис. 6 — Время жизни молекул H_2 . Обозначения такие же, как и для рис. 5.

меньшим временем жизни. Таким образом, разброс оценок времени жизни может достигать порядка величины в зависимости от r_{cut} .

Отсутствие долгоживущих молекул в проводящей фазе означает, что при фазовом переходе все молекулы одновременно становятся короткоживущими. Резкое падение времени жизни можно интерпретировать как появление короткоживущих молекул H_2^+ .

В подразделе 5.2.1 представлены результаты расчетов среднего межатомного расстояния (рис. 7).

В проводящей фазе средняя длина связи \bar{r} несколько больше положения первого пика ПКФ, так как распределение длин связей отличается от ПКФ множителем r^2 , а само распределение асимметрично. Для молекулярной фазы все распределения совпадают с ПКФ ближайшего соседа, а \bar{r} одинакова для разных r_{cut} .

При фазовом переходе среднее межатомное расстояние \bar{r} увеличивается небольшим, но резким скачком на 5-8% для любых пар параметров r_{cut} и $r_{threshold}$. Резкое изменение геометрии молекул H_2 свидетельствует о качественной перестройке, такой как ионизация до H_2^+ , поскольку размер H_2^+ больше H_2 .

В разделе 5.3 обсуждаются результаты и приводятся сравнения с другими теоретическими работами и с экспериментами.

Переход от молекулярной жидкости к атомарной не является скачкообразным. Концентрация молекул составляет $\approx 80\%$ сразу после перехода

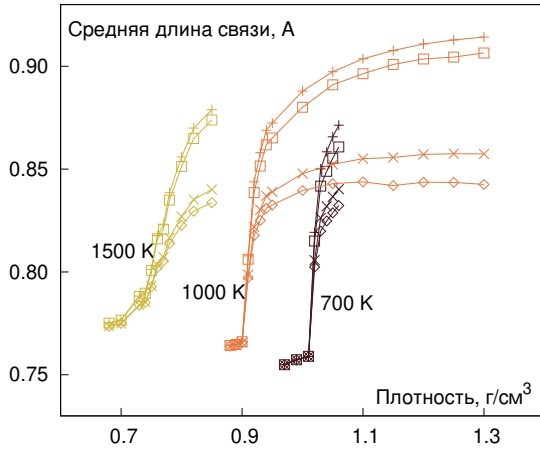


Рис. 7 — Межатомное расстояние в молекулах H_2 . Обозначения такие же, как и для рис. 5.

в проводящую фазу (правый край плато в УРС на рис. 1). Линии, соответствующие концентрациям H_2 100% и 80%, начинают расходиться примерно в районе критической точки (см. рис. 8). Наличие плавной диссоциации при любых температурах противоречит результатам работы [23], где конечная ширина диссоциативного перехода на плоскости $P - T$ была получена только для температур выше критической. Кроме того, ширина перехода в сверхкритической области в [23] уже: линии 30% и 70% (зеленая пунктирная линия на рис. 8) лежат между линиями 100% и 80%, полученными в данной работе.

Полная диссоциация достигается только при давлениях, заметно превышающих давления фазового перехода (или температуру [24]). Оценка концентрации при высоких плотностях колеблется от 5% до 40% (см. рис. 5), потому что она сильно зависит от определения “молекулы”. В случае, когда конкретное определение приводит к оценке концентрации в 40%, время жизни таких “молекул” составляет всего 1-3 периода колебаний межатомного расстояния, т.е. фактически водород при таких значениях давления и температуры близок к полной диссоциации. Таким образом, процесс диссоциации начинается при фазовом переходе, и степень диссоциации постепенно увеличивается по мере углубления в проводящую область вплоть до полной диссоциации. Отсутствие резкой диссоциации при температурах ниже критической не означает, что фазовый переход в разогретом плотном водороде не является переходом первого рода, так как концентрация не является термодинамическим параметром.

Снижение молекулярной стабильности после фазового перехода согласуется с результатами экспериментальной работы [7]. В этой работе

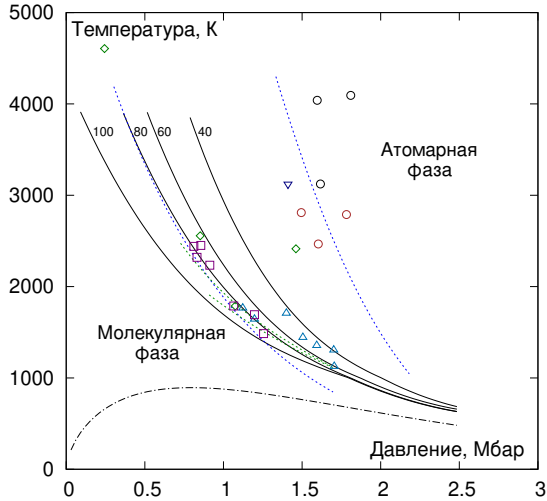


Рис. 8 — Фазовая диаграмма разогретого плотного водорода. Черные сплошные линии — линии концентраций 100%, 80%, 60% и 40% димеров водорода, вычисленных при $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$ и $r_{threshold} = 0.7 \text{ \AA}$. Зеленые пунктирные линии — линии концентраций 70% и 30%, полученных в [23]. Синие пунктирные линии — предполагаемые фазовые границы для полупроводящего и металлического водорода в [7]. Черная пунктирная линия — линия плавления. Фиолетовые квадраты — положения резкого перехода диэлектрик-металл [5]. Светло-голубые треугольники — место обнаружения скрытой теплоты фазового перехода [3]. Черные круги — металлическое состояние водорода, коричневые круги — низкие значения коэффициента отражения в [7].

наблюдается область на фазовой диаграмме между молекулярной (диэлектрической) и атомарной (проводящей) фазами, где молекулы часто диссоциируют и рекомбинируют. Однако, согласно эксперименту, эта зона является полупроводниковой, и металлизация происходит только при достижении критической степени диссоциации, тогда как МД расчеты указывают на резкое увеличение проводимости сразу после перехода. Предложенная фазовая граница между полупроводниковым и металлическим водородом в [7] находится примерно в том же месте, где согласно настоящей работе достигается полная диссоциация.

Основные результаты и выводы работы

В работе исследуется природа фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном водороде методом квантовой молекулярной динамики

с использованием теории функционала плотности. Сформулированы следующие положения.

1. Разработан способ моделирования метастабильных состояний в рамках молекулярной динамики [25–28]. Для достижения метастабильности, необходимо подобрать нужную начальную конфигурацию и провести её релаксацию, по возможности снизив возмущения.

2. Построено уравнение состояния разогретого плотного водорода вдоль изотрем 700, 1000, 1500 и 2000 К. Получены метастабильные состояния молекулярной фазы для изотрем 700 и 1000 К [25–28]. Их наличие указывает на то, что фазовый переход является фазовым переходом первого рода. Изотермы имеют скошенный вид с сильным перекрытием равновесных и метастабильных ветвей и сравнительно небольшой разницей удельных объемов между ними. Вид изотерм соответствует предсказанию плазменного фазового перехода.

3. Предложен метод оценки концентрации и времени жизни двухатомных молекул водорода [29; 30]. Для анализа этих свойств молекул водорода по МД-траекториям дано формально определение “молекулы”: атомы считаются связанными, если расстояние между ними меньше некоторого r_{cut} . При этом, за время существования этой связи атомы хотя бы раз были ближе, чем $r_{threshold}$.

4. Рассчитаны изменения концентрации, времени жизни и среднего межатомного расстояния молекул водорода при фазовом переходе [29; 30]. Концентрация молекул составляет 100% в непроводящей фазе и плавно уменьшается после фазового перехода с увеличением плотности. Время жизни резко падает на несколько порядков во время фазового перехода. Среднее межатомное расстояние имеет небольшой, но резкий скачок на 5-8% при фазовом переходе. Эти особенности указывают на процесс ионизации молекул H_2 в разогретом плотном водороде при фазовом переходе.

Публикации автора по теме диссертации

- A1. *Sartan R.* Changes in properties of H_2 molecules at the fluid–fluid phase transition in warm dense hydrogen // Contribution to Plasma Physics. — 2022. — Vol. 62, no. 8. — e202100227.
- A2. *Sartan R.* Structure properties of warm dense hydrogen // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Vol. 1556. — P. 012047.
- A3. *Norman G., Saitov I., Sartan R.* Metastable states of fluid–fluid phase transition in warm dense hydrogen // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — Vol. 1147. — P. 012003.
- A4. *Norman G., Saitov I., Sartan R.* Metastable molecular fluid hydrogen at high pressure // Contribution to Plasma Physics. — 2019. — Vol. 59. — P. 173.

- A5. *Норман Г. Э., Саитов И. М., Сартан Р. А.* Метастабильные состояния разогретого плотного водород // Доклады Академии Наук. — 2018. — Т. 481, № 4.
- A6. *Norman G., Saitov I., Sartan R.* Structures of liquid selenium at phase transition // Journal of Physics: Conference Series, — 2018. — Vol. 946. — P. 012101.
- A7. *Norman G., Saitov I., Sartan R.* Metastable states of warm dense hydrogen // Interfacial phenomena and heat transfer. — 2017. — Vol. 5. — P. 165.

Список литературы

1. *Fortov V. E., Ilkaev R. I., Arinin V. A., Burtzev V. V., Golubev V. A., Iosilevskiy I. L., Khrustalev V. V., Mikhailov A. L., Mochalov M. A., Ternovoi V. Y., Zhernokletov M. V.* Phase transition in a strongly nonideal deuterium plasma generated by quasi-isentropical compression at megabar pressures // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Vol. 99. — P. 185001.
2. *Dzyabura V., Zaghou M., Silvera I. F.* Evidence of a liquid-liquid phase transition in hot dense hydrogen // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2013. — Vol. 110, no. 20. — P. 8040.
3. *Ohta K., Ichimaru K., Einaga M., Kawaguchi S., Shimizu K., Matsuoka T., Hirao N., Ohishi Y.* Phase boundary of hot dense fluid hydrogen // Scientific Reports. — 2015. — Vol. 5. — P. 16560.
4. *Knudson M. D., Desjarlais M. P., Becker A., Lemke R. W., Cochrane K. R., Savage M. E., Bliss D. E., Mattsson T. R., Redmer R.* Direct observation of an abrupt insulator-to-metal transition in dense liquid deuterium // Science. — 2015. — Vol. 348. — P. 1455.
5. *Zaghou M., Silvera I. F.* Conductivity and dissociation in liquid metallic hydrogen and implications for planetary interiors // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2017. — Vol. 114, no. 45. — P. 11873.
6. *Loubeyre P., Brygoo S., Eggert J., Celliers P. M., Spaulding D. K., Rygg J. R., Boehly T. R., Collins G. W., Jeanloz R.* Extended data set for the equation of state of warm dense hydrogen isotopes // Phys. Rev. B. — 2012. — Oct. — Vol. 86. — P. 144115.
7. *Jiang S., Holtgrewe N., Geballe Z. M., Lobanov S. S., Mahmood M. F., McWilliams R. S., Goncharov A. F.* A Spectroscopic Study of the Insulator–Metal Transition in Liquid Hydrogen and Deuterium // Adv. Sci. — 2019. — Vol. 7. — P. 1901668.

8. *Lorenzen W., Holst B., Redmer R.* First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Nov. — Vol. 82. — P. 195107.
9. *Pierleoni C., Holzmann M., Ceperley D. M.* Local structure in dense hydrogen at the liquid–liquid phase transition by coupled electron–ion Monte Carlo // *Contrib. Plasma Phys.* — 2018. — Vol. 58, no. 2/3. — P. 99–106.
10. *Mazzola G., Helled R., Sorella S.* Phase diagram of hydrogen and a hydrogen-helium mixture at planetary conditions by quantum Monte Carlo simulations // *Phys. Rev. Lett.* — 2018. — Vol. 120. — P. 025701.
11. *Gorelov V., Pierleoni C., Ceperley D. M.* Benchmarking vdW-DF first-principles predictions against Coupled Electron–Ion Monte Carlo for high-pressure liquid hydrogen // *Contrib. Plasma Phys.* — 2019. — Vol. 59, no. 4/5. — e201800185.
12. *Ferreira W., Møller M., Linsuain K., Song J., Salamat A., Dias R., Silvera I. F.* Metallic Hydrogen: Experiments on Metastability // *arXiv.* — 2022.
13. *Дегтяренко Н. Н., Мазур Е. А.* Устойчивая структура металлического водорода при давлении 500 ГПа // *Письма в ЖЭТФ.* — 2016. — Т. 104, № 11. — С. 329–333.
14. *Кудряшов Н. А., Кутюков А. А., Мазур Е. А.* Реконструкция зон в металлическом водороде // *Письма в ЖЭТФ.* — 2017. — Т. 105, № 7. — С. 424–429.
15. *Deftyarenko N. N., Mazur E. A., Grishako K. S.* Metallic hydrogen with a strong electron-phonon interaction at a pressure of 300–500 GPa // *Solid State Commun.* — 2017. — Vol. 262. — P. 33–39.
16. *Биберман Л. М., Норман Г. Э.* О возможности существования переохлажденной плотной плазмы // *ТВТ.* — 1969. — Т. 7, № 5. — С. 822–831.
17. *Старостин А. Н., Грязнов В. К., Филиппов А. В.* Термоэлектронные свойства плазмы при давлениях мегабарного диапазона // *Письма в ЖЭТФ.* — 2016. — Т. 104. — С. 696.
18. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47, issue 1. — P. 558.
19. *Максимов Е., Магницкая М., Фортвов В.* Непростое поведение простых металлов при высоких давлениях // *УФН.* — 2005. — Т. 175. — С. 793–813.
20. *Утюж А. Н., Михеенков А. В.* Водород и его соединения при экстремальных давлениях // *УФН.* — 2017. — Т. 187, № 9. — С. 953–970.

21. *Норман Г. Э., Саитов И. М.* Плазменный фазовый переход // УФН. — 2021. — Т. 191, № 11. — С. 1153–1186.
22. *Celliers P. M., Millot M., Brygoo S., McWilliams R. S., Fratanduono D. E., Rygg J. R., Goncharov A. F., Loubeyre P., Eggert J. H., Peterson J. L., Meezan N. B., Pape S. Le, Collins G. W., Jeanloz R., Hemley R. J.* Insulator-metal transition in dense fluid deuterium // Science. — 2018. — Vol. 361. — P. 677–682.
23. *Geng H. Y., Wu Q., Marqués M., Ackland G. J.* Thermodynamic anomalies and three distinct liquid-liquid transitions in warm dense liquid hydrogen // Phys. Rev. B. — 2019. — Vol. 100. — P. 134109.
24. *Kudinov A., Bogdanova Y., Gubin S.* Molecular dynamics simulation of thermal decomposition of hydrogen // Physics of Atomic Nuclei. — 2019. — Vol. 82, no. 11. — P. 1486–1489.
25. *Norman G., Saitov I., Sartan R.* Metastable states of warm dense hydrogen // Interfacial phenomena and heat transfer. — 2017. — Vol. 5. — P. 165.
26. *Норман Г. Э., Саитов И. М., Сартан Р. А.* Метастабильные состояния разогретого плотного водород // Доклады Академии Наук. — 2018. — Т. 481, № 4.
27. *Norman G., Saitov I., Sartan R.* Metastable molecular fluid hydrogen at high pressure // Contribution to Plasma Physics. — 2019. — Vol. 59. — P. 173.
28. *Norman G., Saitov I., Sartan R.* Metastable states of fluid-fluid phase transition in warm dense hydrogen // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — Vol. 1147. — P. 012003.
29. *Sartan R.* Structure properties of warm dense hydrogen // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Vol. 1556. — P. 012047.
30. *Sartan R.* Changes in properties of H_2 molecules at the fluid–fluid phase transition in warm dense hydrogen // Contribution to Plasma Physics. — 2022. — Vol. 62, no. 8. — e202100227.

Сартан Роман Александрович

Метастабильные состояния
разогретого плотного водорода

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____