

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН)

На правах рукописи

УДК 533.9

Сартан Роман Александрович

**Метастабильные состояния
разогретого плотного водорода**

Специальность 1.3.9 —

«Физика плазмы»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор
Норман Генри Эдгарович

Москва — 2022

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	8
1.1 История проблемы проводящего водорода	8
1.2 Плазменный фазовый переход	10
1.3 Фазовый переход флюид-флюид в разогретом плотном водороде .	12
1.4 Метод молекулярной динамики	13
1.4.1 Теория функционала плотности	13
1.4.2 Уравнения Кона-Шэма	15
Глава 2. Метод получения метастабильных состояний	19
2.1 Параметры моделирования	19
2.2 Равновесные состояния	21
2.3 Получение метастабильных состояний	26
2.4 Выводы к второй главе	27
Глава 3. Уравнение состояния разогретого плотного водорода .	28
3.1 Уравнение состояния	28
3.2 Критическая точка	31
3.3 Линия Видома	31
3.4 Сравнение с другими расчетами и с экспериментом	34
3.5 Выводы к третьей главе	36
Глава 4. Методы вычисления ряда свойств молекул H₂ в области фазового перехода	37
4.1 Формальное определение “молекулы”	37
4.2 Расчет свойств молекул водорода	39
4.2.1 Оценка концентрации молекул водорода	39
4.2.2 Оценка времени жизни молекул водорода	40
4.3 Выводы к четвертой главе	42
Глава 5. Физика фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном водороде	43
5.1 Диссоциация при фазовом переходе	43

	Стр.
5.2 Указание на ионизацию при фазовом переходе	45
5.2.1 Изменение времени жизни молекул водорода	45
5.2.2 Изменение межатомного расстояния в молекулах водорода	48
5.3 Обсуждение и сравнение с экспериментом	51
5.4 Выводы к пятой главе	56
Заключение	57
Список сокращений и условных обозначений	58
Список литературы	59

Введение

Исследования в области разогретого плотного вещества находятся на переднем крае науки. Изучение вещества при мегабарных давлениях и температур 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 атомарный 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 металлическо-

го 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. Предложен метод получения метастабильных состояний в рамках квантовой молекулярной динамики.
2. Построено уравнение состояния разогретого плотного водорода вдоль изотерм 700, 1000 и 1500 К с учётом метастабильных состояний. Изотермы имеют скошенный вид с сильным перекрытием метастабильных и равновесных ветвей, что указывает на плазменную природу фазового перехода.
3. Предложен метод оценки концентрации и времени жизни двухатомных молекул водорода.
4. Получено указание на ионизацию молекул H_2 до H_2^+ при фазовом переходе в разогретом плотном водороде. После фазового перехода молекулы частично диссоциируют на одиночные атомы; степень диссоциации постепенно растет с продвижением 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, 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 тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 65 страниц с 22 рисунками и 1 таблицей. Список литературы содержит 76 наименований.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения. Полный объём диссертации составляет 65 страниц с 22 рисунками и 1 таблицами. Список литературы содержит 76 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 История проблемы проводящего водорода

Проблема проводящего флюида водорода возникла из проблемы проводящего твердого водорода. Первые теоретические подходы к проблеме металлизации вещества при больших давлениях и температурах производились в рамках химических моделей, потом — с помощью молекулярной динамики (МД). Исторически, прогресс в экспериментальной технике не поспевал за развитием теоретических методов. Лишь под конец XX века удалось впервые получить проводящий водород при высоких температурах, и только в XXI веке появилось множество экспериментальных данных (нередко друг другу противоречащих) о параметрах фазового перехода в проводящее состояние.

В 1935 г. Е. Вигнер и Х. Б. Хантингтон [19] выдвинули предположение о том, что твердый молекулярный водород становится атомарным и металлическим при высоких давлениях и очень низких температурах. Рассчитав ОЦК решетку атомарного водорода, авторы получили оценку в 25 ГПа для металлизации. Данная работа является первой, где предсказывался фазовый переход и металлизация водорода. В последствии, она оказала значительное влияние на дальнейшие исследования. Так, в большинстве современных экспериментальных работ, посвященных исследованию твердого водорода при больших давлениях, под ссылкой «[1]» идёт работа Вигнера и Хантингтона.

В 1944 г. Л. Д. Ландау и Я. Б. Зельдович [20] представили общие соображения касательно перехода диэлектрик-металл. Такой переход должен быть фазовым переходом первого рода вплоть до высоких температур (т.е. значение критической температуры велико). В частности, для ртути и других легкокипящих металлов предсказывалось существование двух жидких фаз, проводящей и диэлектрической и, соответственно, существование тройной точки проводящая жидкость–диэлектрическая жидкость–диэлектрический газ. Позднее, в экспериментах 1990-х и 2000-х годов непосредственно для ртути существование тройной точки не подтвердилось: переход диэлектрик-металл совпал с фазовым переходом жидкость-газ, т.е. проводящей жидкой фазы нет. Тем не менее, рабо-

та Ландау и Зельдовича является первой, где была рассмотрена металлизация при высоких температурах.

В 1961 г. Н. Ф. Мотт [21], рассмотрев взаимодействие электронов друг с другом, предсказал переход первого рода диэлектрик-металл с уменьшением межатомного расстояния в кристаллической решетке при низких температурах. Такой переход получил название переход Мотта. Простая зонная теория не описывает случаи, где взаимодействие электронов существенно, в частности, при больших плотностях (давлениях). Впоследствии диэлектриками Мотта стали называть материалы, которые должны быть проводниками согласно простой теории зонной структуры, но на практике являются диэлектриками. Металлизация водорода рассматривалась как частный случай перехода Мотта.

В 1962-1964 гг. А. А. Абрикосов [22; 23] рассчитал взаимодействие электронов и ионов при больших плотностях. Согласно его расчетам, металлический твердый водород может иметь очень большую проводимость, т.е. фактически, сверхпроводящим. Немного позже, молекулярная (непроводящая) фаза была рассмотрена Трубицыным. Уравнение состояния было построено по простому аналитическому выражению для межмолекулярного потенциала.

В 1968 г., через одиннадцать лет после появления теории сверхпроводников Бардина-Купера-Шифера, Н. Ашкрофт [24] рассмотрел водород как потенциальный высокотемпературный сверхпроводник. Дебаевская температура θ_D в предэкспоненте выражения БКШ для температуры сверхпроводящего перехода T_c обратно пропорциональна корню из массы атома, и для легкого водорода она составляет рекордные несколько тысяч Кельвин. Начиная с этой работы, к проблеме металлизации водорода стал проявляться повышенный интерес.

В 1972 г. Е. Г. Бровман подробно рассмотрел возможные структуры металлического твердого водорода. Было выдвинуто новое предсказание: металлическая фаза может иметь метастабильную область. Причем метастабильная область будет доходить до нормального давления, а сами метастабильные состояния будут иметь значительное время жизни. Фактически, это означает, что водород может быть сверхпроводником не только при нормальных (или близких к ним) температурах, но и при нормальных давлениях.

Таблица 1 — Теоретические оценки критической точки предполагаемого плазменного фазового перехода

Авторы (год)	T , 10^3 К	P , ГПа	ρ , г/см ³
Ebeling, Sandig (1973) [27]	12.6	95.0	0.95
Robnik, Kundt (1983) [28]	19.0	24.0	0.14
Ebeling, Richert (1985) [29]	16.5	22.8	0.13
Haronska и др. (1987) [30]	16.5	95.0	0.43
Saumon, Chabrier (1991) [31]	15.0	64.6	0.36
Saumon, Chabrier (1992) [32]	15.3	61.4	0.35
Schlanges и др. (1995) [33]	14.9	72.3	0.29
Reinholz и др. (1995) [34]	16.5	57.0	0.42
Magro и др. (1996) [35]	11.0	55.0	0.25
Kitamura, Ichimaru (1998) [36]	20.9	0.3	0.002
Holst и др. (2007) [37]	16.8	45.0	0.35

1.2 Плазменный фазовый переход

В 1968 г. Г. Э. Норман и А. Н. Старостин [25], используя простую химическую модель, предсказали так называемый плазменный фазовый переход. Данный переход является фазовым переходом первого рода проводящая жидкость–диэлектрическая жидкость. Норман и Старостин также предсказали существование тройной точки жидкость–жидкость–твердое тело.

Работа [25] основывалась на простом представлении о плазме, где атомы считались идеальным газом и не учитывались ни возбужденные состояния ни молекулы. Основная идея состояла в учёте короткодействующего квантового эффекта отталкивания ионов и свободных электронов, чего оказалось достаточно для предсказания плазменного фазового перехода. Впоследствии было совершено множество теоретических оценок критической точки плазменного перехода в рамках других представлений (см. таблицу 1 [26]).

В следующей работе [38] авторы предсказали значительную метастабильную область, сопутствующую плазменному фазовому переходу. Особенностью перехода является сильное перекрытие по давлению (и объему) метастабильной

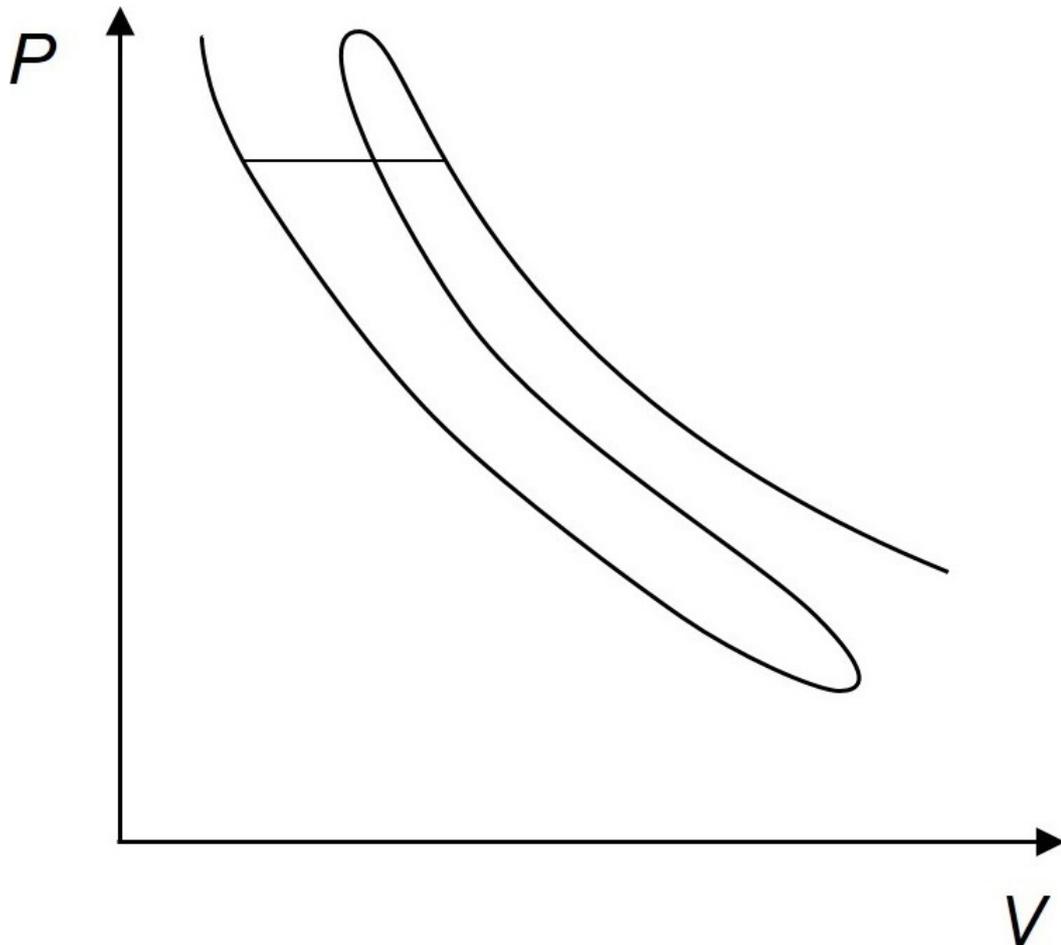


Рисунок 1 — Качественное изображение изотермы плазменного фазового перехода, согласно [38]. Главная особенность - скошенный вид и значительное перекрытие по давлению (и плотности) равновесных и метастабильных ветвей, что кардинально отличается от классической петли ван-дер-Ваальса.

и равновесной ветвей изотермы в координатах давление-объем. В сравнении с уравнением Ван-дер-Ваальса, изотерма имеет скошенный вид (см. рис. 1).

1.3 Фазовый переход флюид-флюид в разогретом плотном водороде

Ниже кратко рассмотрены основные экспериментальные работы в хронологическом порядке их проведения.

В [39] впервые получен жидкий металлический водород. Методом отраженных ударных волн удалось сжать водород и дейтерий до 180 ГПа при температуре в 3000 К, при этом наблюдался плавный переход в проводящее состояние. В эксперименте [40] на алмазных наковальнях был также зафиксирован плавный переход, но при более низком давлении в 38–50 ГПа и 3500–5000 К.

Признаки фазового перехода первого рода были получены в [1], где с помощью ударных волн зафиксирован скачок плотности одновременно с металлизацией в диапазоне 125–150 ГПа. А в [2] на алмазных наковальнях было зафиксировано плато на зависимости температуры от мощности лазера, что интерпретировалось как наличие скрытой теплоты фазового перехода в области 120–155 ГПа и 1500–1700 К. Это также является аргументом в пользу того, что данный фазовый переход – первого рода. Немного позднее, эксперимент был дополнен в [3] диапазоном 82–106 ГПа, 1700–2400 К.

При более чем в два раза большем давлении в 280–300 ГПа и температуре 900–1800 К, фазовый переход дейтерия был зафиксирован с помощью Z-пинча [4]. В этом эксперименте положение перехода определялось по аномальному изменению коэффициента отражения.

В работе [41] был повторен эксперимент на алмазных наковальнях с фиксацией аномалии на зависимости температуры от мощности лазера в расширенном диапазоне давлений 10–150 ГПа и температур до 6000 К. Однако авторы считают, что аномалия связана не с фазовым переходом, а с существованием промежуточным полупроводниковым режимом.

Исследование теплоты перехода было дополнено измерением коэффициента отражения и прохождения в работе [42]. В месте предполагаемого фазового перехода был зафиксирован резкий этих коэффициентов, что указывает на ме-

таллизацию. Из зависимости коэффициента отражения от длины волны в [5] произведена оценка электрической проводимости в $11000\text{--}15000\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для проводящей фазы.

В результате ударно-волнового эксперимента [43] авторы получили подтверждение выводов, сделанных в [1]: имеет место плазменный фазовый переход со скачком плотности при давлении 150 ГПа. Температура в работе не измерялась, а рассчитывалась, и, в зависимости от модели, составляла от 860 до 6100 К.

Методом динамического сжатия с помощью лазеров в работе [44] проведены оптические измерения дейтерия при давлениях до 600 ГПа. Зафиксированы увеличение поглощения видимого света около 150 ГПа и переход в метало-подобное состояние (определялось по значению отражательной способности) только при 200 ГПа, всё при температурах ниже 2000 К. Статическим сжатием в алмазных наковальнях [7] были получены указания на две стадии перехода: из диэлектрического флюида в полупроводниковый, а затем в металлическую жидкость.

1.4 Метод молекулярной динамики

1.4.1 Теория функционала плотности

Метод молекулярной динамики – метод вычисления фазовой траектории системы. Траектория вычисляется по точкам, с определенным шагом по времени. Причем координаты и скорости частиц каждого следующего шага полностью определяются по координатам и скоростям частиц предыдущего шага и наперед заданными параметрами, характеризующими эти частицы.

Непосредственным результатом вычисления является фазовая траектория; в зависимости от конкретного метода молекулярной динамики (классическая или квантовая), тем или иным образом определяется ряд термодинамических величин (давление, температура, энергия и т.п.) и, если метод позволяет, другие свойства вещества (плотность электронных состояний, электрическая проводимость и пр.)

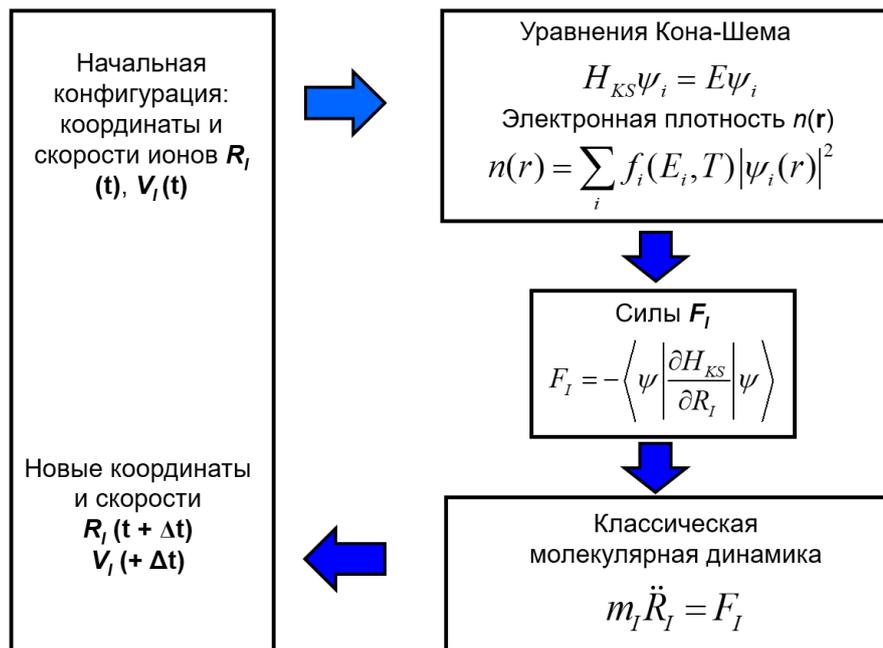


Рисунок 2 — Алгоритм вычисления фазовой траектории в рамках теории функционала плотности. По координатам ионов составляются уравнения Кона-Шема. Из них определяется электронная плотность, а из неё в свою очередь вычисляются силы, действующие на ионы, по теореме Гельмана-Фейнмана. После вычисления сил, новые координаты ионов рассчитываются по принципам классической молекулярной динамики.

В данной работе применяется метод квантовой молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности. По координатам ионов составляются уравнения Кона-Шема. Решением этих уравнений является распределение электронной плотности $n(\mathbf{r})$, гамильтониан H_{KS} и энергия E . Из H_{KS} определяются силы, действующие на ионы. А из сил вычисляются ускорения атомов по классическим уравнениям Ньютона. По скоростям и ускорениям определяются их новые координаты (рис. 2).

1.4.2 Уравнения Кона-Шэма

В основе квантового описания системы с N электронами лежит уравнение Шредингера:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.1)$$

где $\Psi(\mathbf{r})$ – волновая функция электронов от $3N$ координат,

\hat{H} – оператор Гамильтона,

E – энергия системы.

Считая ядра неподвижными, можно записать как

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}_{e-i} + \hat{U}_{e-e} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i,J} \frac{Z_J e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

где \hat{T} – оператор кинетической энергии,

\hat{U}_{e-i} – оператор взаимодействия электронов с ядрами,

\hat{U}_{e-e} – оператор взаимодействия электронов с электронами,

$\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_J$ – радиус-векторы электронов и ядер соответственно,

e – заряд электрона,

m – масса электрона,

Z_J – зарядовое число J -го ядра.

Многоэлектронная задача 1.2 включает в себя большое число параметров, и потому сложна для решения без упрощений. Упростить задачу можно, если свести её к одноэлектронной. В этом случае, все электроны описываются волновой функцией от трех координат $\psi(\mathbf{r})$ и рассматриваются как распределение

отрицательного заряда в пространстве с плотностью $n(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.3)$$

где f_i – функция распределения по энергиям,

$\psi(\mathbf{r})$ – решение одноэлектронной задачи для i -го энергетического уровня.

В этом случае, \hat{U}_{e-i} должно эффективно описывать поле, создаваемое ядрами в точке \mathbf{r} , а \hat{U}_{e-e} – эффективно описывать поле, создаваемое электронами. Выражение для \hat{U}_{e-e} носит название слагаемое Хартри:

$$\begin{aligned} \hat{U}_{e-i} &= \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \\ \hat{U}_{e-e} &= \hat{V}_{Hartree}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (1.4)$$

В таком приближении не учитывается обменное взаимодействие электронов. Поэтому необходимо добавить ещё одно слагаемое \hat{V}_{ext} для \hat{T} в 1.2. Это слагаемое носит название обменно-корреляционное, и описывает не только обмен, но и, по сути, все остальные поправки к упрощенной многоэлектронной задаче.

Полную энергию системы электронов для случая нулевой температуры можно записать как функционал от электронной плотности:

$$E[n] = T_s[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (1.5)$$

где $E[n]$ – полная энергия,

$T_s[n] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \psi_i | \nabla^2 \psi_i \rangle$ – кинетическая энергия электронов,

$E_{ext}[n] = \int n(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ – энергия взаимодействия электронной плотности с полем ядер,

$E_H[n] = \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$ – энергия взаимодействия электронной плотности с собственным полем (энергия Хартри),

$E_{xc}[n]$ – обменно-корреляционная энергия.

Можно показать, что решение вариационной задачи по минимизации $E[n]$ есть решение уравнений

$$\hat{H}_{KS} \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.6)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla^2 + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \hat{V}_{xc} \quad (1.7)$$

где

$$\hat{T} = \frac{\partial}{\partial n} T_s[n], \hat{V}_{ext} = \frac{\partial}{\partial n} E_{ext}[n], \hat{V}_H = \frac{\partial}{\partial n} E_H[n], \hat{V}_{xc} = \frac{\partial}{\partial n} E_{xc}[n] \quad (1.8)$$

Уравнения 1.3, 1.6 и 1.7 образуют систему уравнений Кона-Шема, а \hat{H}_{KS} называется гамильтонианом Кона-Шема.

Согласно первой теореме Хоэнберга-Кона, для какой-либо электронной плотности $n_1(\mathbf{r})$ существует единственный (с точностью до константы) функционал $E[n]$ вида (1.5), который достигает минимума при $n = n_1(\mathbf{r})$. А значит, плотность основного состояния $n_0(\mathbf{r})$ однозначно определяет все свойства системы.

Согласно второй теореме Хоэнберга-Кона, функционал $E[n]$ при достижении минимума имеет значение равное энергии основного состояния точного уравнения Шредингера (1.1).

Значит, существует взаимно-однозначное соответствие между энергией точного уравнения Шредингера (1.1) и функционалом (1.5). Таким образом, вместо точного уравнения Шредингера (1.1) можно решать систему уравнений Кона-Шема.

Уравнения Кона-Шема являются самосогласованными и решаются итерационно. По некой начальной электронной плотности $n(\mathbf{r})$ определяются все энергетические функционалы, и, согласно (1.5), полная энергия $E[n]$. По вариационному принципу из $E[n]$ вычисляется гамильтониан H_{KS} , после чего решаются уравнения (1.6). Решением (1.6) являются орбитали Кона-Шема ψ_i , которые определяют новую электронную плотность по (1.3), и энергия системы E . Если энергия E отличается от энергии, полученной в предыдущей итерации, менее чем некое пороговое значение E_{break} , то уравнения Кона-Шема считаются решенными. В противном случае, вычисленная плотность $n(\mathbf{r})$ используется как начальная для следующей итерации, и весь цикл повторяется снова.

В данной работе используются программный пакет VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [18; 45; 46], где решение уравнений (1.6) ищется в базисе плоских волн:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{G_{\max}} C_{i\mathbf{G}} \cdot e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (1.9)$$

где \mathbf{G} вектора являются базисными векторами, образующими сетку в обратном пространстве. Размер сетки определяется наперед заданными числами NG_x ,

NG_y , NG_z и значением G_{max} , так что для любого \mathbf{G} выполняется $|\mathbf{G}| < G_{max}$. G_{max} задается через энергию $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m_{el}} |G_{max}^2|$.

Решение находится в периодических граничных условиях, где, по теореме Блоха, решением уравнения (1.6) является множество функций вида

$$\psi_{ik}(\mathbf{r}) = u_{ik}(\mathbf{r}) \cdot e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (1.10)$$

В разложении (1.9) выражение (1.10) принимает вид

$$\psi_{ik}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{G_{max}} C_{i\mathbf{G}} \cdot e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}} \quad (1.11)$$

На практике необходимо построить какое-то одно решение на основе множества (1.11). Для этого ограничиваются конечным набором векторов \mathbf{k} (k -точек), образующих так называемую k -сетку. А результирующее решение определяют как среднее по всем k -точкам с определенным весом.

Глава 2. Метод получения метастабильных состояний

2.1 Параметры моделирования

Все вычисления выполнены в рамках квантовой молекулярной динамики с использованием теории функционала плотности. В расчетной ячейке с периодическими граничными условиями моделируется 512 атомов водорода (для проверки отсутствия размерного эффекта, в ряде расчетов число частиц было увеличено до 1024). Шаг по времени составляет 0.5 фс. Длина МД-траектории составляет 4-15 пс (несколько траекторий проводились до 30 пс). Для моделирования равновесных состояний начальной конфигурацией служила простая кубическая решетка. Давление и температура вычислялись как средние значения вдоль МД-траектории после выхода на релаксацию через 1-2 пс после начала моделирования. Для термостатирования использовался термостат Нозе-Гувера. В качестве обменно-корреляционного функционала был выбран PBE, поскольку с ним положение фазового перехода близко по давлению и температуре к результатам эксперимента на алмазных наковальнях. k -сетка состоит из одной k -точки *Baldereschi mean value point* [47]. Размер плоско-волнового базиса составляет 1200 эВ. Достижение сходимости проверено по всем перечисленным параметрам.

Динамическая электрическая проводимость рассчитывается помощью формулы Кубо-Гринвуда [48; 49]. Для этого при моделировании бралась увеличенная k -сетка $3 \times 3 \times 3$ *Monkhorst-Pack*. Статическая электропроводность вычислялась с помощью аппроксимацией формулой Друде динамической. Усреднение проводилось по 5-7 конфигурациям для каждой МД-траектории.

Все расчеты выполнены с помощью пакета VASP [18; 45]. Вся обработка сырых данных осуществлялась самостоятельно написанным кодом.

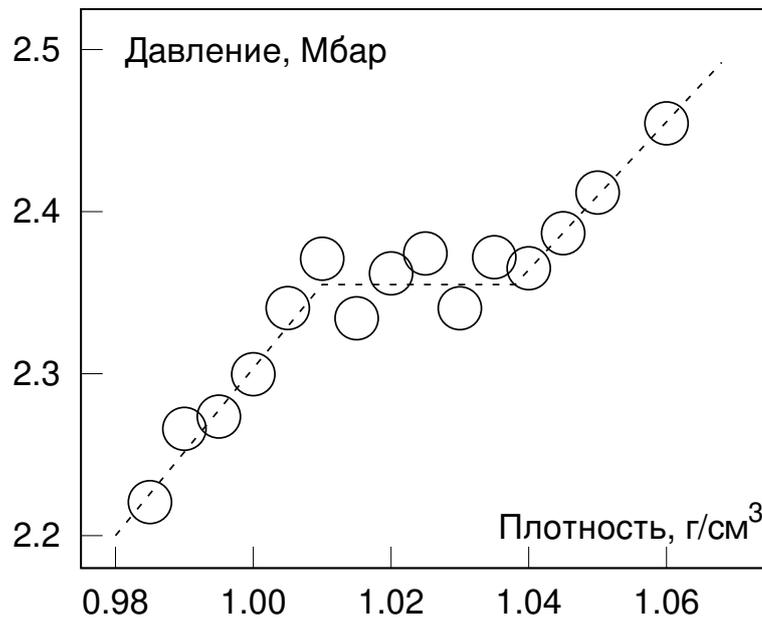


Рисунок 3 — Равновесная изотерма разогретого плотного водорода 700 К. Пунктирная линия проведена для удобства. На изотерме четко видно плато, что является местом фазового перехода. При более низких плотностях водород является молекулярным диэлектриком, а при более высоких становится атомарным проводником.

2.2 Равновесные состояния

В качестве примера, на рис. 3 изображена равновесная изотерма 700 К. Излом на изотерме указывает на фазовый переход.

При более низкой температуре флюид водорода состоит из молекул H_2 , а при более высокой молекулы диссоциируют. Этот факт отражается на парной корреляционной функции (ПКФ) (рис. 5): до фазового перехода, первый пик близок к 0.74 \AA , что соответствует среднему межатомному расстоянию в молекуле H_2 , а после перехода пик значительно ниже и смещен. С последующим ростом плотности пик продолжает смещаться и размываться, что интерпретируется как продолжение перехода в атомарное состояние. При очень больших плотностях (на рисунке не показано) положение первого пика ПКФ начинает совпадать со средним межатомным расстоянием в флюиде $r = \rho^{-1/3}$, что означает полную диссоциацию. Таким образом, значения ПКФ около $r = 0.74 \text{ \AA}$ можно использовать в качестве критерия фазы.

Переход в атомарное состояние сопровождается изменением плотности электронных состояний (density of state - DOS). Значение DOS на уровне Ферми увеличивается с ростом плотности в области фазового перехода, что означает закрытие энергетической щели. В этом же диапазоне плотностей обнаруживается и рост электропроводности на несколько рядков 4. Фаза более высокой плотности является проводящей, а фаза более низкой плотности – диэлектрик, что противоположно поведению металлов, где при высоких давлениях проводимость теряется [50]

Плато на изотерме соответствует т. н. двух-фазовой области. В этом диапазоне плотностей флюид водорода может быть в обеих фазах при моделировании. Вещество переходит из одной фазы в другую и наоборот вдоль МД-траектории. На рис. 6 изображены изменение давления и высоты первого пика ПКФ со временем. Помимо обычных флуктуаций, и давление и высота пика имеют большие колебания со значительной амплитудой. Эти колебания коррелируют друг с другом: экстремумы давления и экстремумы ПКФ при $r = 0.74 \text{ \AA}$ расположены на одних и тех же местах на оси времени. Максимумы соответствуют молекулярной фазе, а минимумы – проводящей. При усреднении, значения давления оказываются одинаковыми для определенного диапазона плотностей, что и образует плато на уравнении состояния.

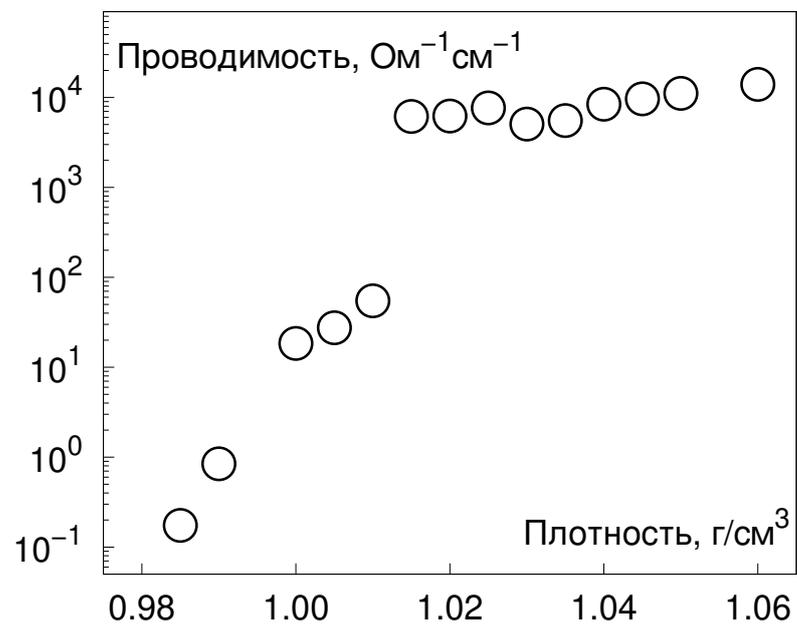


Рисунок 4 — Электрическая проводимость водорода вдоль изотермы 700 К. Интервал плотностей, где наблюдается рост проводимости на 3-4 порядка совпадает с интервалом плотностей, где наблюдается излом на изотерме уравнения состояния 3.

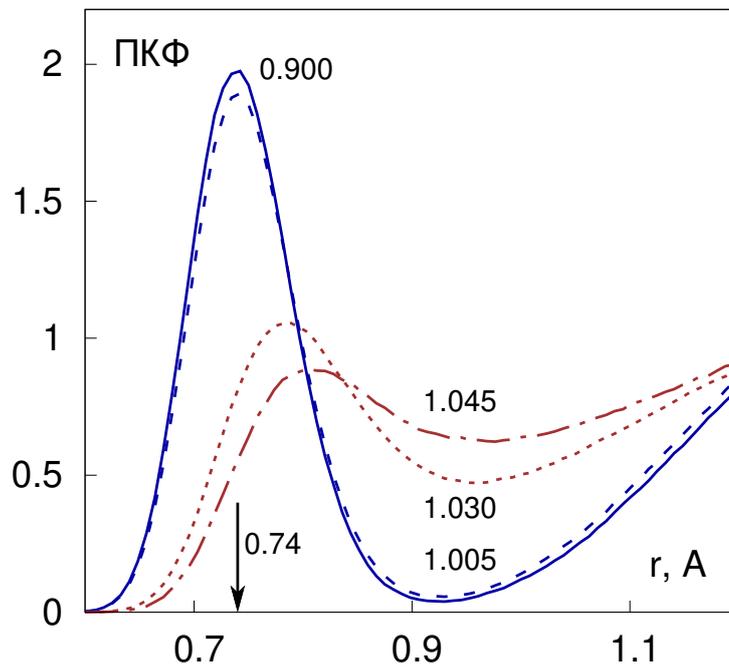


Рисунок 5 — ПКФ для разных плотностей при $T = 700$ К. Значения плотностей обозначены цифрами в $\text{г}/\text{см}^3$. Синий цвет обозначает молекулярную фазу, красный — (частично) диссоциировавшую. Высокий пик при $r = 0.74$ Å соответствует среднему межатомному расстоянию в молекуле H_2 . После фазового перехода пик сохраняется, но становится заметно ниже и смещается.

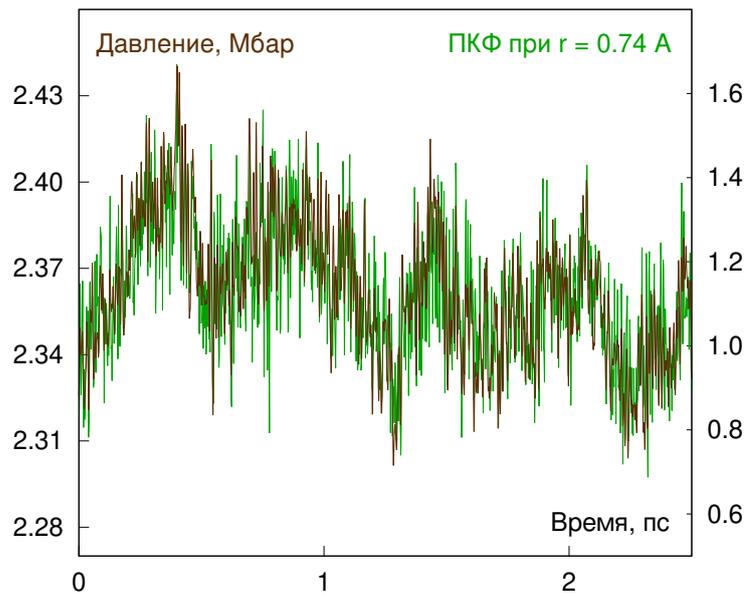


Рисунок 6 — Изменение давления (коричневая линия) и высоты первого пика ПКФ (зеленая линия) вдоль МД-траектории при $T = 700$ К, $\rho = 1.025$ g/cm³. В качестве значения высоты пика бралось среднее значение ПКФ на интервале $r = [0.72 : 0.76]$ для каждой отдельной конфигурации. Корреляция между давлением и структурой означает, что в течении моделирования водород переходит из одной фазы в другую. Подобный характер проявляется для всех плотностей, соответствующих плато изотермы на рис. 3.

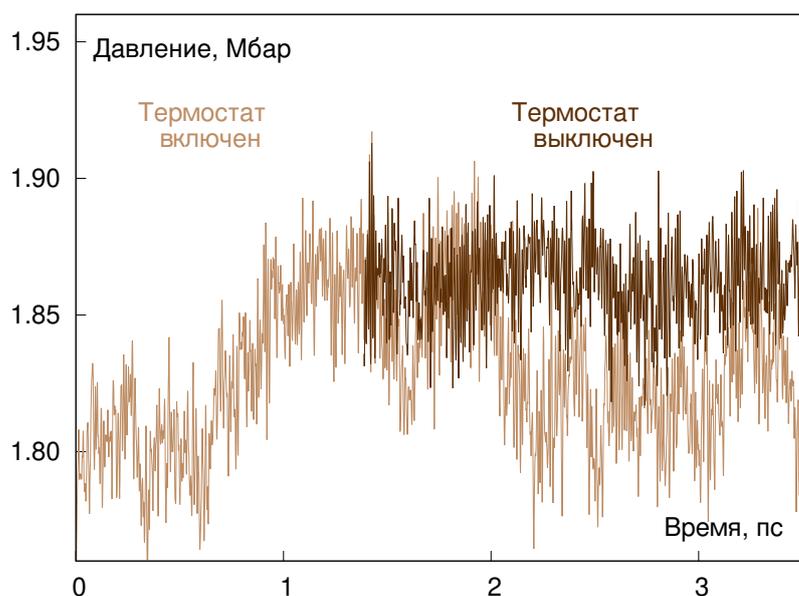


Рисунок 7 — Изменение давления вдоль МД-траектории при $T = 1000$ К, $\rho = 0.91$ г/см³, когда термостат включен (светлая линия) и выключен (темная линия), начиная с определенного момента. Выключение термостата убирает возмущение, после чего МД-траектория сохраняет молекулярную фазу, что фактически является переходом с двух-фазовой области (6) на метастабильную ветвь изотермы. При непродолжительном отсутствии термостата температура отклоняется от изначально незначительно.

2.3 Получение метастабильных состояний

Для расчета метастабильных состояний молекулярной фазы исходная конфигурация должна заранее соответствовать молекулярному состоянию. Координаты и скорости ионов можно взять из полученной МД траектории молекулярного водорода. Первую метастабильную точку на графике уравнения состояния можно рассчитать, используя конфигурацию стабильного молекулярного водорода с уменьшенным размером суперячейки (т.е. с повышенной плотностью). Для следующей метастабильной точки с ещё чуть более высокой плотностью исходной конфигурацией будет служить конечная новой (только что полученной и отрелаксированной) метастабильной траектории. Таким образом, последовательно увеличивая плотность на 0.5-2.0% 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. На рис. 7 изображена динамика давления двух-фазной точки (точки на плато изотермы) для двух траекторий: с термостатом и без. В первом случае водород переходит из одной фазы в другую и обратно в течении моделирования, в то время как во втором случае водород остается в молекулярной фазе. Важно также и то, что МД траектория без термостата берет свое начало на пике давления, т.е. начальная конфигурация соответствует молекулярному состоянию. Отклонение температуры пренебрежительно мало для траекторий с выключенным термостатом.

Метастабильность также часто теряется при изменении объема суперячейки, поскольку это изменение действует как возмущение. В этом случае следует подобрать другую начальную конфигурацию. Иногда, вместо ухода с метастабильной ветви изотермы, при скачке объема система переходит на другую изотерму (с разницей по температуре от исходной в 20-70 K). Это проблема может решена включением термостата на короткий промежуток времени (до 0.5 пс) или подбором иной начальной конфигурации. Водород может сохранять метастабильность даже при включенном термостате, но с заметно большей вероятностью на промежуток времени её потеряет.

2.4 Выводы к второй главе

Разработан способ моделирования метастабильных состояний в рамках молекулярной динамики. Для достижения метастабильности, необходимо подобрать нужную начальную конфигурацию и провести её релаксацию, по возможности снизив возмущения. Воспроизвести метастабильную ветвь изотермы можно последовательно увеличивая плотность на несколько процентов и релаксируя каждую новую конфигурацию.

Глава 3. Уравнение состояния разогретого плотного водорода

3.1 Уравнение состояния

Рассчитанное УРС разогретого плотного водорода показано на рис. 8 и рис. 9. 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.

Время жизни метастабильных состояний превышает 15 пс вблизи двухфазной области (максимальная расчетная длина одиночной молекулярной динамической траектории составляет 15 пс) и меньше 5 пс на краю молекулярной метастабильной области. Производная давления по объему не убывает с плотностью по модулю вдоль метастабильных ветвей. Отсутствие выполаживания изотермы может свидетельствовать о существовании метастабильных состояний при более высоких давлениях, более близких к спинодали.

Приближение к крайним спиноподальным точкам на изотермах $P(V)$ — довольно частый процесс при моделировании леннард-джонсовских и других систем, где межчастичные силы рассчитываются как производные от потенциальной энергии по расстояниям. Однако это отличается от данного моделирования, где силы рассчитываются по теореме Хеллмана-Фейнмана на каждом шаге численного интегрирования уравнений Ньютона. Эта процедура вносит дополнительные возмущения, которые могут ограничить возможности моделирования короткоживущих метастабильных состояний.

Размер метастабильной области зависит от количества частиц (вставка на рис. 9). Время жизни метастабильного состояния уменьшается с увеличением числа атомов, так как увеличение размера ячейки увеличивает шанс появления другой фазы в объеме.

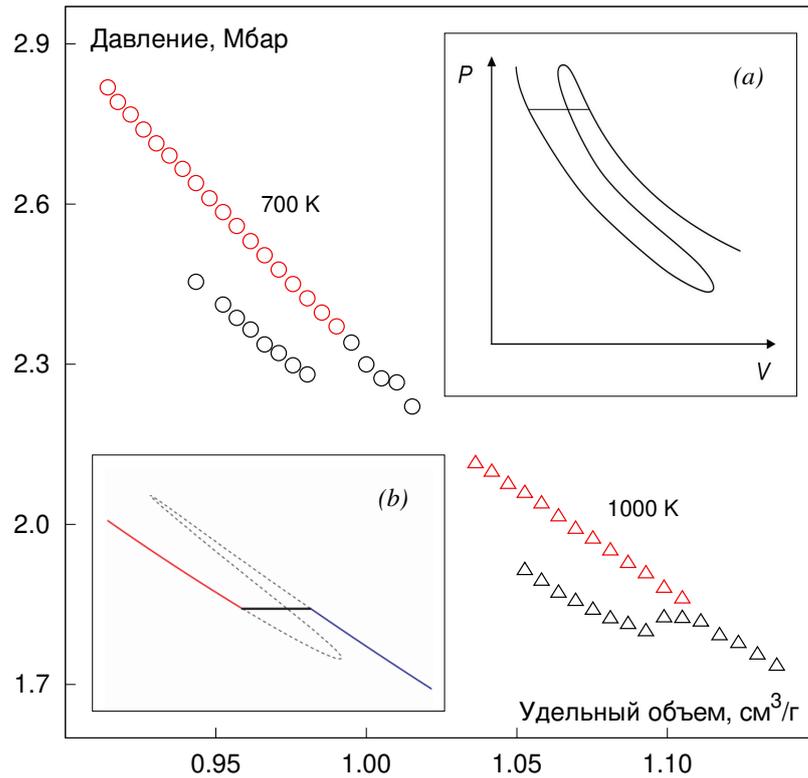


Рисунок 8 — Уравнение состояния разогретого плотного водорода. Метастабильные состояния выделены красным. Вставки (a) и (b) – изотермы из работ [16] (простая хим. модель) и [17] (современная хим. модель) соответственно. Результаты настоящей работы качественно воспроизводят расчеты аналитических моделей: метастабильная и равновесная ветви изотерм имеют значительное перекрытие по давлению.

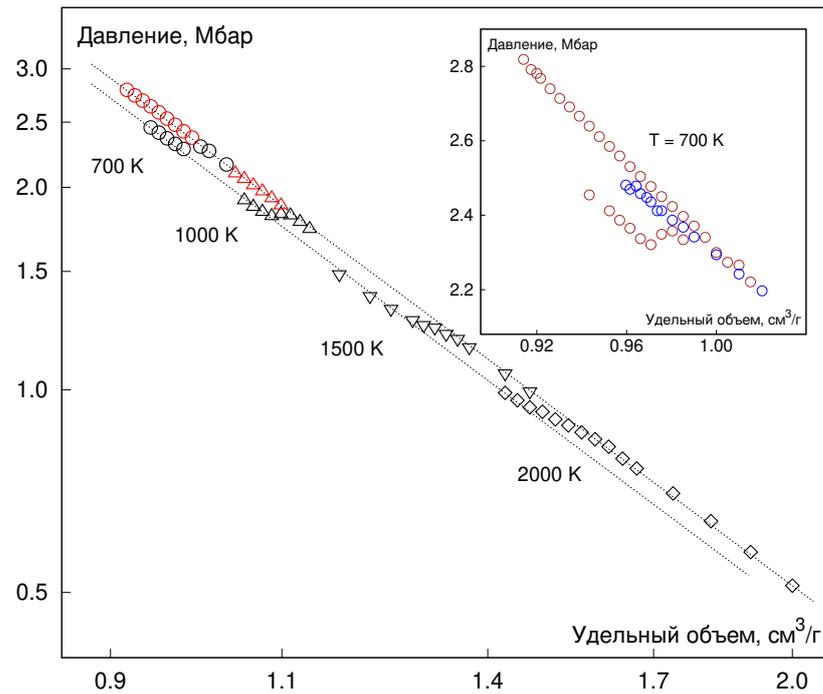


Рисунок 9 — Уравнение состояния разогретого плотного водорода в двойном логарифмическом масштабе. Метастабильные состояния выделены красным. Результаты разных температур хорошо ложатся на одни и те же прямые пунктирные линии, проведенные для каждой из фаз. На вставке – сравнение расчетов изотермы 700 К для разного числа частиц: 512 (коричневый) и 1024 (синий).

3.2 Критическая точка

Получить метастабильные состояния и скачок плотности в УРС на изотермах 1500 и 2000 К не удалось, однако при 1500 К все же наблюдается увеличение проводимости на четыре порядка в относительном узком диапазоне плотности. Дополнительные аргументы в пользу неопределенности или более высокого значения критической температуры можно взять из рис. 9, где представлены результаты для четырех температур. Изотермы давления равновесного и метастабильного состояний одной и той же фазы лежат вдоль одних и тех же линий для разных температур (пунктирные линии на рис. 9). Эти линии совпадают с бинадалью 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 пунктирных линий оставляют неопределенность критической температуры в интервале нескольких тысяч кельвин.

Тот факт, что изотермы разных температур расположены вдоль одних и тех же линий (рис. 9), означает слабую зависимость давления от температуры. Дело в том, что давление, рассчитываемое в рамках DFT, состоит из двух слагаемых: ионной и электронной составляющих. Ионная составляющая рассчитывается как вклад идеального газа, а электронная составляющая рассчитывается по потенциалу взаимодействия. Хотя первое слагаемое линейно зависит от температуры, оно намного меньше второго из-за высокой плотности водорода. Электронная составляющая зависит от температуры только через заполнение электронных уровней, определяемое распределением Ферми-Дирака. Поскольку температура намного ниже энергии Ферми, ее влияние на значение давления мало.

3.3 Линия Видома

Линия сосуществования фаз на фазовой диаграмме обозначает место скачкообразного изменения различных параметров и заканчивается в критической точке, а за пределами двухфазной области эти параметры изменяются непре-

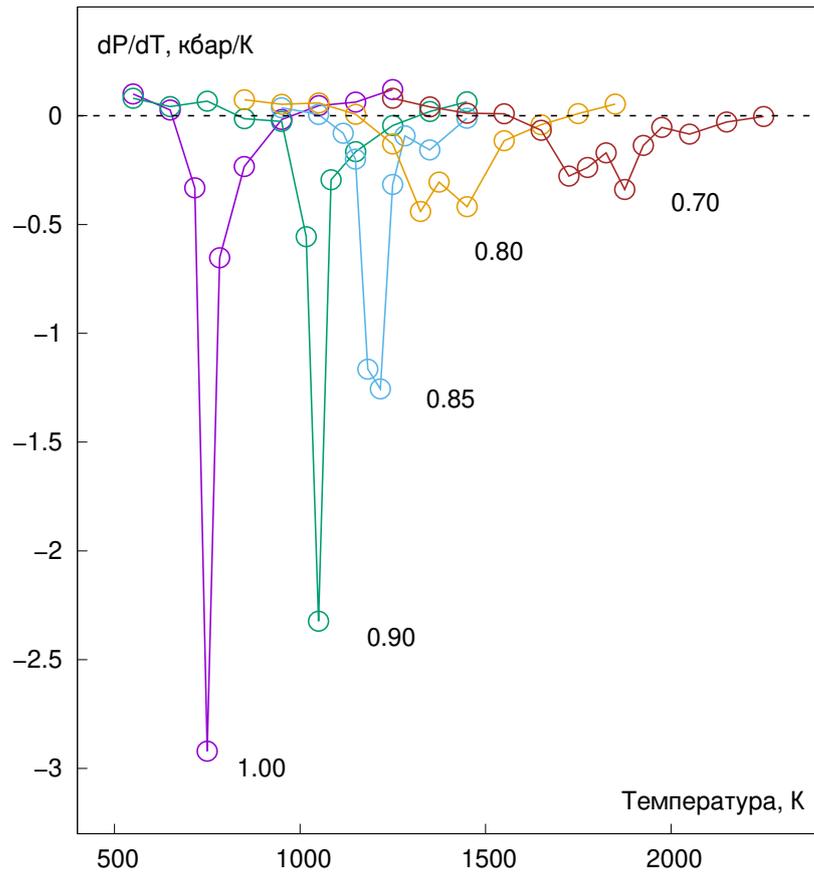


Рисунок 10 — Производные давления по температуре вдоль изохор. Числа обозначают плотности в г/см^3 . Положение экстремумов характеризуют фазового равновесия до критической температуры и линию Видома после (в общем случае линию Видома, как продолжение фазовой линии в закритическую область, можно построить и по экстремумам термодинамических параметров).

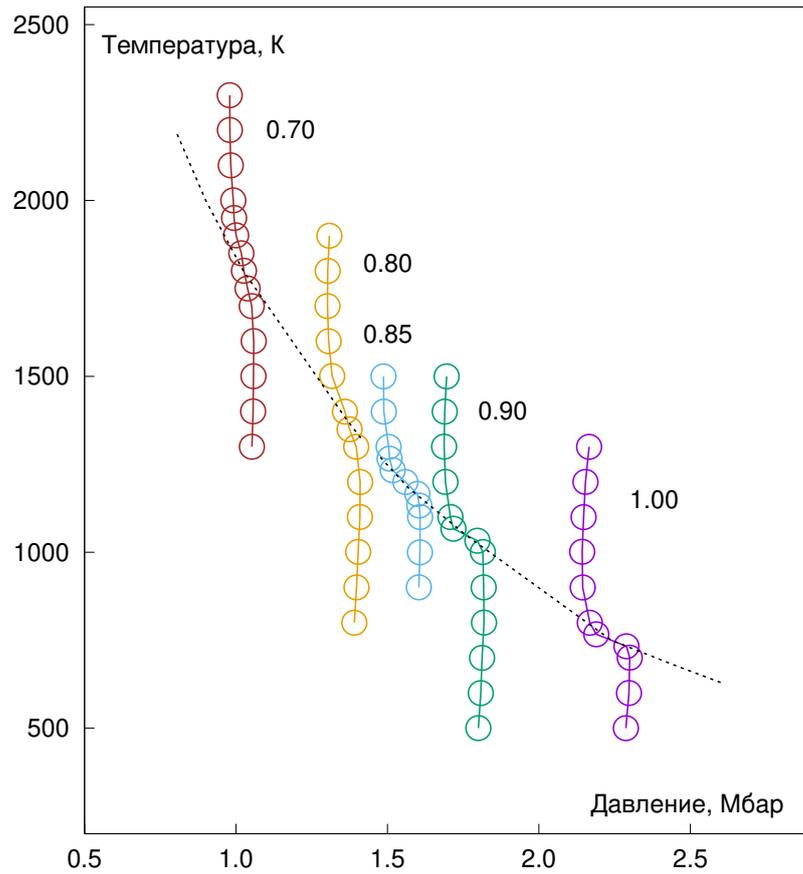


Рисунок 11 — Изохоры разогретого плотного водорода. Числа обозначают плотности в $\text{г}/\text{см}^3$. Пунктирная линия обозначает линию фазового равновесия, переходящую в линию Видома при больших плотностях (температурах). Из-за малых скачков плотности определить положение критической точки можно лишь с точностью порядка тысячи кельвин.

рывно. Но они часто все еще имеют особенности в сверхкритической области [51; 52]. Например, могут существовать экстремумы вторых производных термодинамического потенциала Гиббса, таких как коэффициент сжимаемости, коэффициент теплового расширения, теплоемкость или т.д. [53–55]. Расположение таких особенностей на плоскости $P - T$ начинается от критической точки, продолжает линию фазового равновесия и образует так называемую линию Видома. В общем случае линии Видома могут определяться разными параметрами, и возможно построить целую серию таких линий. В этой работе, для описания линии Видома используются минимумы производных давления по температуре (рис. 10) вдоль изохор, а также как линия фазового равновесия (рис. 11).

Рассчитанные изохоры выглядят как почти вертикальные линии для каждой фазы в плоскости $P - T$. Это связано с тем, что давление слабо зависит от температуры, как обсуждается в разделе 3.2.

Оценки критической температуры для разогретого плотного водорода различаются в разных теоретических работах даже при использовании одного и того же метода расчета: 1500 К в [8] и 4000 К в [56] (в обоих случаях используется DFT с функционалом PBE, также, как в настоящей работе). В рамках химической модели [25] была дана оценка в 10^3 К. Результаты на рисунках 8 и 11 не противоречат этому интервалу: критическую температуру можно оценить в 1500 К, однако в рамках данного подхода нельзя более точно определить значение критической температуры. Точные параметры критической точки остаются неопределенными из-за малых скачков давлений на рис. 8 или удельных объемов на рис. 11 в значительной области вдоль линии Видома, продолжающей линию фазового равновесия после критической точки.

3.4 Сравнение с другими расчетами и с экспериментом

Фазовый переход внутри жидкой (или, по-другому, флюидной) фазы, где по обе стороны фазовой линии жидкость, исследуется во многих веществах. Особенности в виде металлизации и/или скачка плотности для серы, селена, олова, висмута или теллура наблюдаются в диапазоне давлений до ≈ 0.15 Мбар. В случае селена и теллура наблюдаются изменение структуры ближнего порядка. Методами МД не удалось обнаружить переход в селене, однако было показано,

что флюид селена состоит из цепочек, чья длина сокращается с ростом давления [57]. Для благородных газов, резкий рост электрической проводимости фиксируется при давлениях в диапазоне от единиц до сотен мегабар (см. гелий [58], неон [59], аргон [60–63], криптон [64], ксенон [65]). Среди всех веществ с полностью заполненной электронной оболочкой лишь для водорода есть указания на скачок плотности.

Общего консенсуса в том, что фазовый переход в жидком водороде имеет скачкообразный характер, нет [66]. Хотя в большинстве теоретических работ утверждается, что это переход первого рода [4; 8–11; 67–70], в экспериментальных работах есть расхождения. Часть экспериментов выявляет признаки первого порядка [1–5; 42; 44], а в других констатируются лишь резкое увеличение проводимости [6; 7]. Кроме того, среди различных экспериментов, фиксирующих фазовый переход, нет консенсуса касательно положения перехода на фазовой диаграмме.

Результаты настоящей работы хорошо согласуются с МД-расчетом [8]. В [8] использовался тот же обменно-корреляционный функционал PBE, из-за чего положение фазового перехода (“полочки” на изотермах) совпадает, как и значения ПКФ. Рассчитанные значения электрической проводимости также воспроизводят результаты [8].

В теоретических работах, выполненных в рамках молекулярной динамики, 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 полученные метастабильные состояния явно указывают на первый род.

Более того, получено качественное сходство с результатами работы [16] (вставка [a] на рис. 8). 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. 8), где используется современная химическая модель плазмы, включающая в себя процесс ионизации молекул водорода. Общие черты УРС, такие как скошенный вид изотерм и значительное перекрытие метастабильных ветвей, указывают на плазменную

природу фазового перехода жидкость–жидкость в разогретом плотном водороде.

3.5 Выводы к третьей главе

Получены метастабильные состояния молекулярной фазы для изотерм 700 и 1000 К. 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 [25] для плазменного фазового перехода. Линия сосуществования фаз на плоскости объем–давление имеет вид длинного и узкого “языка”. Критическую температуру можно оценить в 1500 К, но с точностью порядка тысяч кельвинов.

Глава 4. Методы вычисления ряда свойств молекул H_2 в области фазового перехода

4.1 Формальное определение “молекулы”

Для анализа различных свойств молекул H_2 , таких как концентрация, время жизни и среднее межатомное расстояние, необходимо сначала формализовать понятие “молекулы”. Среднее межатомное расстояние в жидкости при высоких давлениях сравнимо с размером молекулы H_2 , что создает дополнительные трудности в выделении отдельных молекул из набора атомов. Количественный результат сильно зависит от определения “молекулы”, но есть возможность получить качественный результат.

Предлагаемое определение основано на следующем геометрическом критерии: атомы считаются связанными, если расстояние между ними меньше некоторого r_{cut} . Из-за тепловых флуктуаций атомы, входящие в состав молекулы, колеблются, и r_{cut} должно быть не меньше максимально возможной амплитуды колебания межатомного расстояния H_2 . При этом r_{cut} должно быть меньше минимального межмолекулярного расстояния или межатомного расстояния между отдельными атомами.

На практике невозможно удовлетворить обоим требованиям и определить “молекулу”, используя только r_{cut} . Рассмотрим пример парных корреляционных функций для обеих фаз показан на рис. 12. Для сравнения ПКФ ближайшего соседа нанесена на график пунктирной линией (из всего окружения учитывается только ближайший атом). ПКФ ближайшего соседа в фазе, где все атомы спарены в молекулы, обращается в нуль при 1.0 \AA , т. е. для охвата всей амплитуды колебаний межатомного расстояния необходимо выбрать $r_{cut} \geq 1.0 \text{ \AA}$. С другой стороны, ПКФ ближайшего соседа начинает отличаться от полной ПКФ, начиная с 0.85 \AA , т.е. если выбрать $r_{cut} > 0,85 \text{ \AA}$, то некоторые атомы будут иметь фактически несколько связей сразу, что физически неверно. Кроме того, использование r_{cut} приводит к фиктивным связям между одиночными атомами в проводящей фазе из-за флуктуаций расстояния между ними.

Для того чтобы отличить “фиктивную” связь от “реальной”, вводится дополнительный критерий: атомы должны совершить хотя бы одно колебание

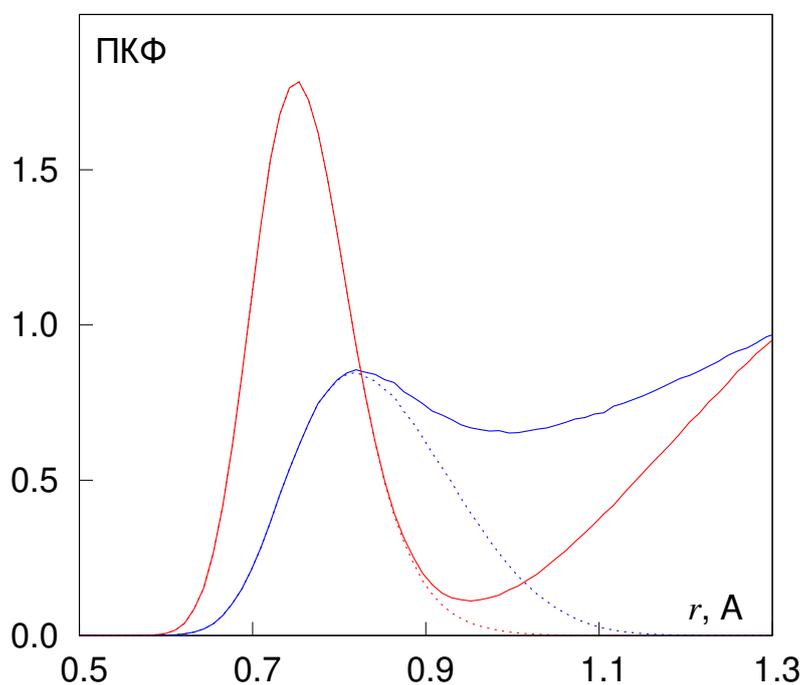


Рисунок 12 — Парные корреляционные функции при $T = 1000$ К молекулярной фазы, $\rho = 0.88$ г/см³ (красная линия) и проводящей, $\rho = 0.95$ г/см³ (синяя линия). Пунктиром отмечена ПКФ, где учитывался только ближайший сосед.

друг относительно друга. Наличие такого колебания проверяется вторым пороговым расстоянием $r_{threshold}$. Связь считается “настоящей”, если за время существования этой связи атомы хотя бы раз были ближе, чем $r_{threshold}$. Ввод параметра $r_{threshold}$ в некотором смысле аналогичен проверки скорости атомов: факт сближения атомов на малое расстояние означает, что некоторое время назад они двигались по направлению друг другу с достаточной скоростью.

Возможны и другие способы определения концентрации. Еще один дополнительный критерий используется в работах [71; 72]: атомы должны совершить не менее десяти колебаний. Это проверяется временем нахождения атомов рядом друг с другом, т.е. все короткоживущие корреляции просто не учитываются. Однако игнорирование всех относительно короткоживущих колебаний может оказаться слишком грубым приближением. В [73] концентрация оценивается путем интегрирования ПКФ. Оценка эквивалентна использованию только r_{cut} , поскольку учитываются все пары атомов, давшие вклад в ПКФ вплоть до верхнего предела интегрирования.

Использование DFT не позволяет выявить более сложные протонные кластеры (такие, например, как H_3^+). Ядра классические, а не квантовые, и определенные связи являются результатом анализа ядерной статистической механики. Можно лишь отметить, что рассчитанная динамика протонов статистически не соответствует образованию каких-либо многоатомных структур.

Конкретный выбор параметров r_{cut} и $r_{threshold}$ влияет на результат и нельзя заранее определить какое именно значение будет лучше всего вычленять молекулы из ансамбля. Поэтому для примера были рассмотрены сразу четыре пары параметров: $r_{cut} = 1.0 \text{ \AA}$ или $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$ и $r_{threshold} = 0.70 \text{ \AA}$ или $r_{threshold} = 0.75 \text{ \AA}$.

4.2 Расчет свойств молекул водорода

4.2.1 Оценка концентрации молекул водорода

Концентрация молекул $n(H_2)$ рассчитывалась по формуле

$$n(\text{H}_2) = 2 \frac{\langle N \rangle}{A}, \quad (4.1)$$

где $\langle \dots \rangle$ — усреднение по всем конфигурациям, $A = 512$ — число атомов в расчетной ячейке, N — число связей, построенных по выше описанному алгоритму. Если у каждого атома есть не более одной связи, то N совпадает с числом молекул H_2 ; иначе теряется физический смысл формулы (4.1), концентрация может стать больше 100%.

4.2.2 Оценка времени жизни молекул водорода

Время жизни молекул τ рассчитывалось по формуле

$$\tau = \frac{\langle N \rangle}{\langle \Delta N \rangle} \Delta t, \quad (4.2)$$

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. Другими словами физический смысл формулы можно описать следующим образом: если за 20 МД-шагов из 10 молекул распалась одна, то среднее время жизни молекулы — 200 МД-шагов.

В общем случае вероятность распада распределена неравномерно и зависит от времени существования молекулы с момента ее образования. Положения пиков распределения времени жизни (рис. 13) кратны периоду колебаний меж-атомного расстояния в молекуле водорода. Последнее означает, что молекулы, скорее всего, распадаются ровно после одного колебания, двух колебаний и т. д. Наличие такой зависимости не противоречит применению формулы (4.2). Согласно построенным распределениям времен жизни, долгоживущих молекул в проводящей фазе нет ни при каких плотностях.

Дополнительно было проверено, что время жизни, рассчитанное по формуле (4.2), близко к математическому ожиданию распределения времени жизни

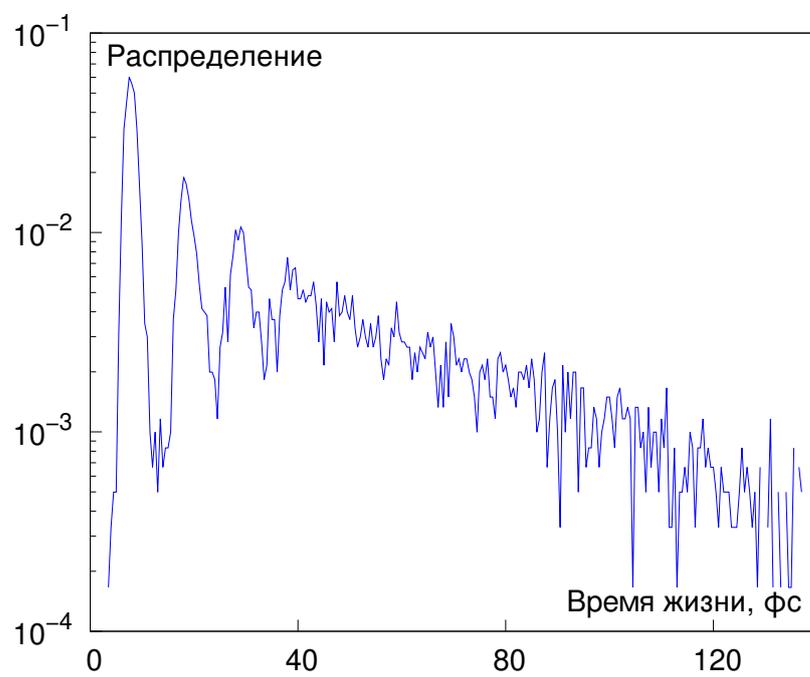


Рисунок 13 — Распределение времени жизни молекул в проводящей фазе.

для проводящей фазы. Это подтверждает правомерность замены истинной вероятности распада на усредненное значение $\langle \Delta N \rangle / \langle N \rangle$, которое и используется в формуле (4.2).

4.3 Выводы к четвертой главе

Для анализа 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 $r_{threshold}$. Отличая одиночные атомы от связанных с помощью параметров r_{cut} и $r_{threshold}$, можно оценить степень диссоциации и время жизни молекулярной связи с помощью формул (4.1) и (4.2) соответственно.

Глава 5. Физика фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном водороде

5.1 Диссоциация при фазовом переходе

Результат расчетов концентрации показан на рис. 14. 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 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. Результат согласуется с работами. [72; 73].

Полная диссоциация достигается при давлениях, заметно превышающих давления фазового перехода (или температуру [74]). Оценка концентрации при высоких плотностях колеблется от 5% до 40% (см. рис. 14), 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. Исчезновение молекул также отражается на ПКФ. Первый пик, образованный димерами, “сливается” со вторым пиком при высоких плотностях. Полученный (т.е. новый) первый пик близок к среднему межатомному расстоянию в атомарной жидкости $\approx n^{-1/3}$. 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.

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

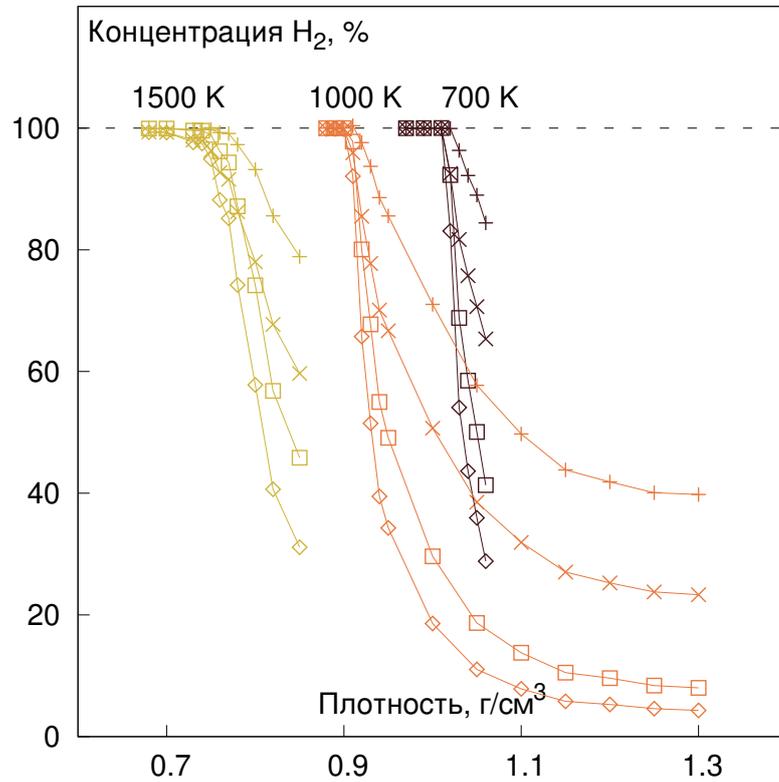


Рисунок 14 — Концентрация молекул H_2 для четырех пар параметров r_{cut} и $r_{threshold}$: 1.0 и 0.70 \AA (\diamond), 1.0 и 0.75 \AA (\times), 1.1 и 0.70 \AA (\square), 1.1 и 0.75 \AA ($+$). Точки соединены линиями для удобства. Вне зависимости от параметров, формально определяющих молекулу, в молекулярной фазе концентрация H_2 составляет, как и ожидалось, 100%, что подтверждает физический смысл у используемого определения “молекулы”. После фазового перехода концентрация начинает плавно снижаться, т.е. единовременной диссоциации всех молекул нет. Полная диссоциация может достигаться лишь при плотностях, сильно больших плотностей фазового перехода.

5.2 Указание на ионизацию при фазовом переходе

5.2.1 Изменение времени жизни молекул водорода

При фазовом переходе время жизни молекул резко падает на 1–2 порядка (рис. 15). 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. Дело в том, что вскоре после акта диссоциации может произойти рекомбинация, и те же самые атомы продолжают образовывать молекулу.

На рис. 16 показан пример эволюции межатомного расстояния для одной конкретной пары атомов, образующих молекулу. Колебания сильно негармоничны, и в момент времени 1850 фс амплитуда превышает 1.2 \AA . Если r_{cut} меньше 1.2 \AA , то по алгоритму, описанному в разделе 4.1, фиксируется акт распада молекулы. В противном случае атомы считаются связанными на протяжении всего интервала времени до 3300 фс, где происходит распад молекулы без дальнейшей рекомбинации. Таким образом, разброс оценок времени жизни может достигать порядка величины в зависимости от r_{cut} , однако на качественном уровне изменение времени жизни с ростом плотности одинаково, независимо от конкретных r_{cut} и $r_{threshold}$.

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^+ .

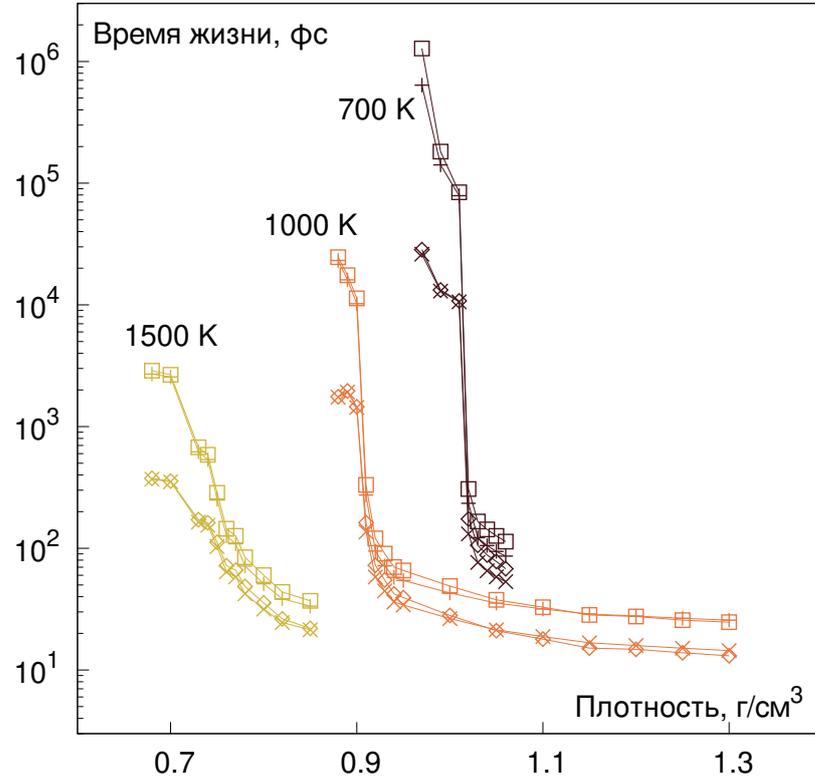


Рисунок 15 — Время жизни молекул H_2 . Обозначения такие же, как и для рис. 14. При фазовом переходе время жизни молекул резко падает на несколько порядков. При чем, согласно 13, в проводящей фазе долгоживущих молекул нет совсем, то есть падает не просто среднее время жизни, а короткоживущими одновременно становятся сразу все молекулы. Параметр $r_{threshold}$ не влияет на оценку времени жизни, в то время как небольшая вариация параметра r_{cut} смещает результат на порядок (объяснение см. на. 16). Резкое падение времени жизни можно интерпретировать как появление короткоживущих ионов H_2^+ вместо стабильных H_2 .

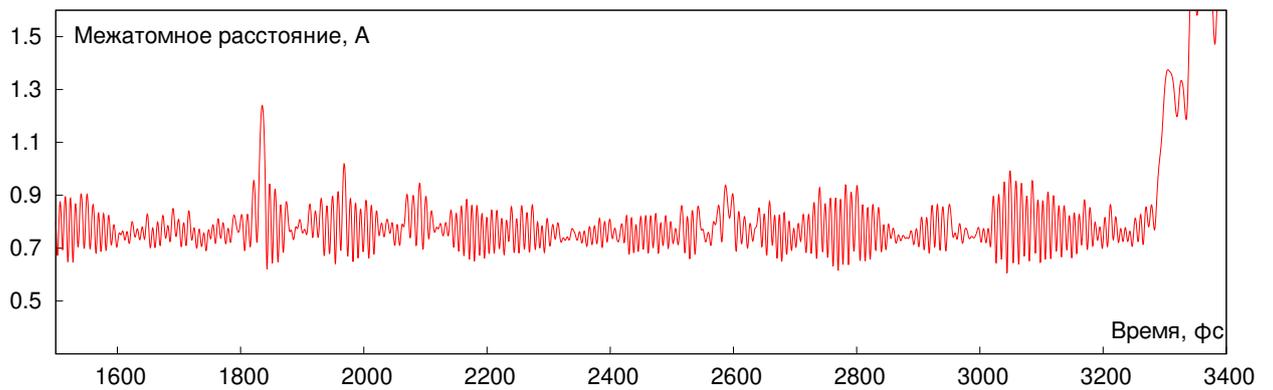


Рисунок 16 — Изменение межатомного расстояния для одной отдельно взятой молекулы H_2 в молекулярной фазе. В момент времени 1850 фс происходит распад и рекомбинация молекулы, в момент времени 3300 фс происходит окончательный распад. Если predetermined значение радиуса обрезки r_{cut} больше пика межатомного расстояния в моменте времени 1850 фс, то акт распада-рекомбинации зафиксирован не будет, и данная пара атом будет считаться связанной вплоть до момента времени 3300 фс. В противном случае, согласно используемым определениям, при оценке времени жизни данная пара будет учитываться как две пары с более коротким временем существования.

5.2.2 Изменение межатомного расстояния в молекулах водорода

При фазовом переходе изменяется средний размер димера H_2 . В непроводящей фазе первый пик ПКФ находится при $r = 0.74 \text{ \AA}$, что соответствует межатомному расстоянию молекул H_2 , тогда как в проводящей фазе пик ниже и смещен в сторону более высоких r . Однако анализа положения первого пика ПКФ недостаточно для описания изменения размера молекул, так как в ПКФ учитываются любые расстояния между атомами независимо от наличия связей между ними. Поэтому было вычислено среднее межатомное расстояние в димерах H_2 \bar{r} напрямую (рис. 17) как математическое ожидание распределения длин связей, построенное по алгоритму, описанному в разделе 4.1.

Оценка \bar{r} для проводящей фазы существенно зависит от r_{cut} . На рис. 18 представлены распределения длин связей молекул $h(r)$ в этой фазе. Построенные распределения для простоты умножены на $4\pi r^2 n_0$ для сравнения с ПКФ (сплошная линия), где n_0 — концентрация атомов в супер-ячейке. Распределения совпадают с ПКФ до расстояния $r_{threshold}$, затем они много меньше ПКФ и при r_{cut} стремятся к нулю. Величина \bar{r} возрастает с увеличением длины “хвоста” распределения, а длина “хвоста” напрямую зависит от r_{cut} . При этом, при любых конкретных значениях r_{cut} и $r_{threshold}$, на качественном уровне геометрия молекул изменяется одинаково.

В проводящей фазе \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 (на рис. 18 не показана) все распределения совпадают с ПКФ ближайшего соседа (см. рис. 12), 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 [75].

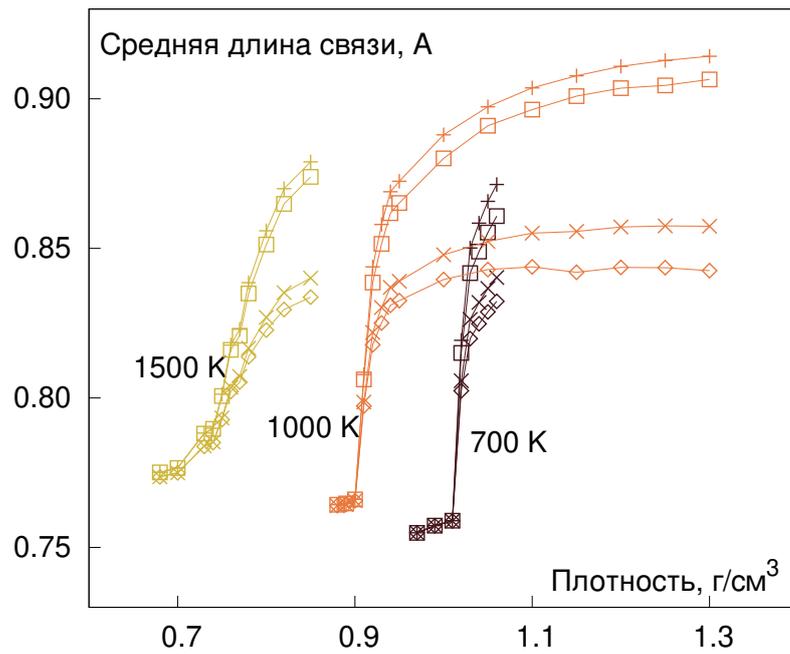


Рисунок 17 — Межатомное расстояние в молекулах H_2 . Обозначения такие же, как и для рис. 14. При фазовом переходе наблюдается резкий рост межатомного расстояния в молекулах на несколько процентов. Подобные изменение геометрии молекул можно объяснить исчезновением H_2 и появлением H_2^+ , так как ион имеет чуть больший размер, чем нейтральная молекула. Параметр $r_{threshold}$ мало влияет на оценку средней длины связи, в то время как в зависимости от r_{cut} оценка может меняться на несколько процентов (объяснение см. на рис. 18).

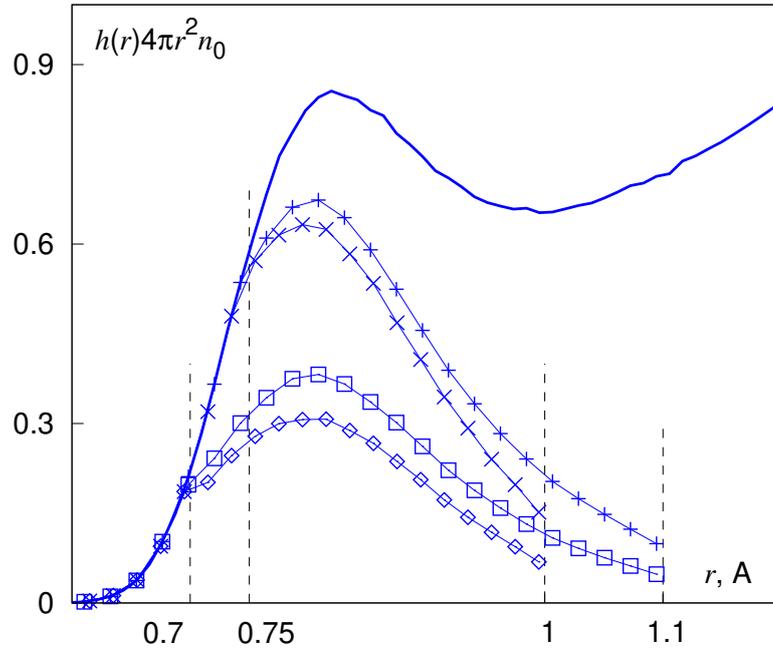


Рисунок 18 — Распределение длин связи для проводящей фазы ($\rho = 0.95 \text{ g/cm}^3$, $T = 1000 \text{ K}$). Жирная линия – ПКФ, точки – распределение длин связи, умноженное на $4\pi r^2 n_0$. Обозначения такие же, как и для рис. 14. Вертикальными пунктирными линиями обозначены используемые значения $r_{threshold}$ (0.7 \AA или 0.75 \AA) и r_{cut} (1.0 \AA или 1.1 \AA). Согласно используемому определению, для учета пары атомов, как молекулу, необходимо, чтобы они сблизилась до $r_{threshold}$. Это приводит к тому, что распределение длин связи (с множителем) почти совпадает с ПКФ до значения $r_{threshold}$. Также необходимо, чтобы всё время атомы были не дальше друг от друга, чем r_{cut} , а это приводит к обрыву распределения на значении r_{cut} . Длина “хвоста” распределения до обрыва заметно влияет на среднее значение на рис. 17.

5.3 Обсуждение и сравнение с экспериментом

Переход от молекулярной жидкости к атомарной не является скачкообразным. Концентрация молекул составляет $\approx 80\%$ сразу после перехода в проводящую фазу (правый край плато в УРС на рис. 3). Линии, соответствующие концентрациям H_2 100% и 80%, начинают расходиться примерно в районе критической точки (см. рис. 19). Наличие плавной диссоциации при любых температурах противоречит результатам работы [71], где конечная ширина диссоциативного перехода на плоскости $P - T$ была получена только для температур выше критической. Кроме того, ширина перехода в сверхкритической области в [71] уже: линии 30% и 70% (зеленая пунктирная линия на рис. 19) лежат между линиями 100% и 80%, полученными в данной работе. Это прямое следствие различия формальных подходов к определению “молекулы”: в [71], димеры – это пары атомов, разделенные расстоянием менее 0.95 \AA в течение более 75 фс. Это правило более строгое, чем предложенное в этой статье, а ограничение времени жизни делает такой подход нечувствительным к короткоживущим молекулам. Вдобавок, относительно низкое значение $r_{cut} = 0.95 \text{ \AA}$ дополнительно эффективно “разрезает” связи, так как при колебании межатомного расстояния, максимальная амплитуда может превышать 0.95 \AA .

Снижение молекулярной стабильности после фазового перехода согласуется с результатами экспериментальной работы [7]. В этой работе наблюдается область на фазовой диаграмме между молекулярной (диэлектрической) и атомарной (проводящей) фазами, где молекулы часто диссоциируют и рекомбинируют 22. 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.

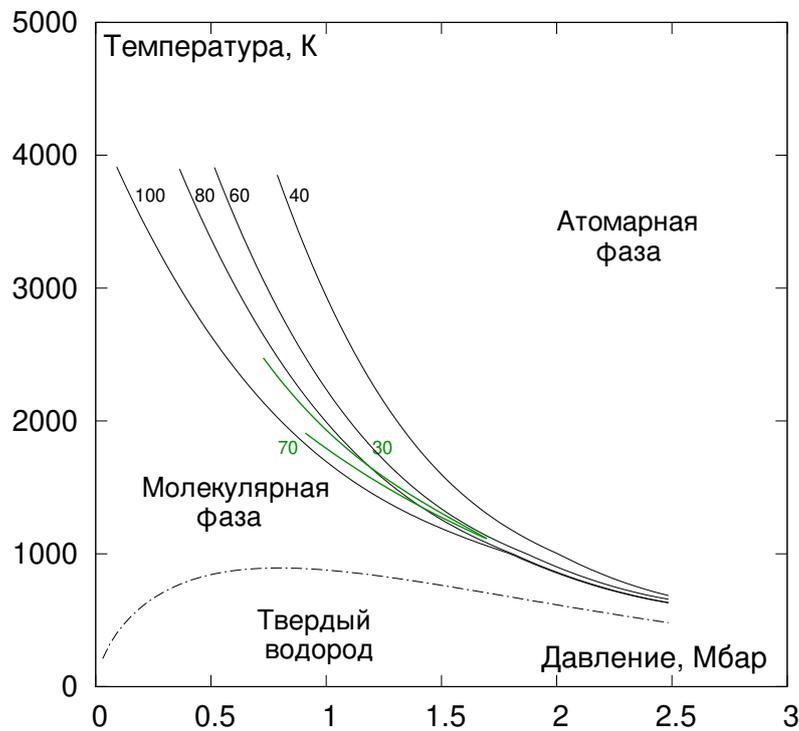


Рисунок 19 — Фазовая диаграмма разогретого плотного водорода. Черные сплошные линии — линии концентраций 100%, 80%, 60% и 40% димеров водорода, вычисленных при $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$ и $r_{threshold} = 0.7 \text{ \AA}$. Черная штрихпунктирная линия — линия плавления [76]. Зеленые пунктирные линии — линии концентраций 70% и 30%, полученные молекулярной динамикой в [71]. Линии концентраций, полученные в [71] сходятся при температурах, ниже критической, что означает достижение полной диссоциации при фазовом переходе сразу, в отличие от линий, полученных в этой работе. Дело в том, что в работе [71] молекулами считались все ионы, находившиеся друг рядом с другом больше наперед заданного промежутка времени, т.е. все короткоживущие молекулы не учитывались. А поскольку, как показано на рис. 15, время жизни молекул в проводящей фазе мало, то и вывод о резком характере диссоциации при фазовом переходе противоположный результату настоящей работы. В настоящей работе полная диссоциация достигается лишь при давлениях на 0.5–1.5 Мбар больше давления фазового перехода.

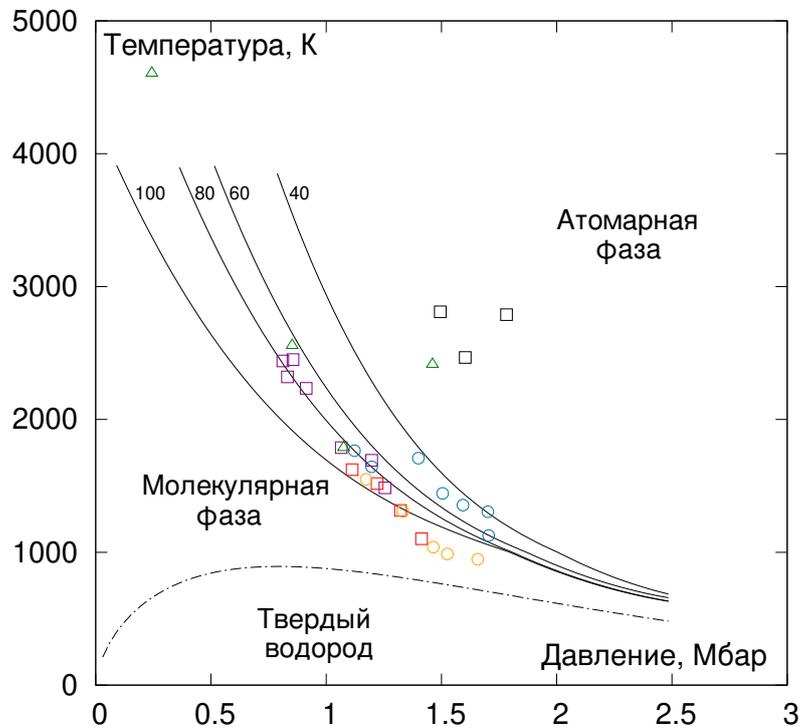


Рисунок 20 — Фазовая диаграмма разогретого плотного водорода. Черные сплошные линии — линии концентраций 100%, 80%, 60% и 40% димеров водорода, вычисленных при $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$ и $r_{threshold} = 0.7 \text{ \AA}$. Фиолетовые квадраты — обнаруженная скрытая теплота фазового перехода в [3], синие кружки — положение фазового перехода, согласно [5; 42], зеленые треугольники — абсорбция видимого излучения [41], красные квадраты — абсорбция [4], желтые кружки — абсорбция [44], черные квадраты — полупроводниковое состояние, согласно [7]. Температуры и давления фазового перехода, полученные в экспериментах на алмазных наковальнях [3; 5; 42] группируются с температурами и давлениями начала роста электропроводности, где фиксируется начало абсорбции излучения [4; 41; 44]. Вместе эти точки расположены около линии концентрации 100% настоящей работы.

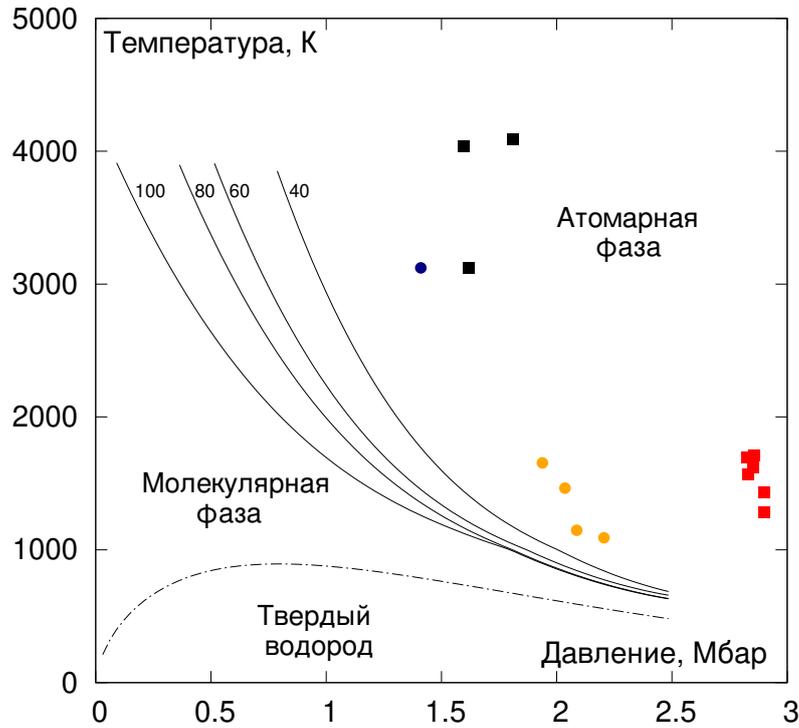


Рисунок 21 — Фазовая диаграмма разогретого плотного водорода. Черные сплошные линии — линии концентраций 100%, 80%, 60% и 40% димеров водорода, вычисленных при $r_{cut} = 1.1 \text{ \AA}$ и $r_{threshold} = 0.7 \text{ \AA}$. Синий кружок — металлическое состояние [39], красный квадрат — металлизация [4], желтые круги — металлизация [44], черные квадраты — металлическое состояние [7]. Переход в металлическое состояние в работах [4; 7; 44] наблюдается при заметно больших давлениях, чем особенности, зафиксированные на рис. 20. Изображенные экспериментальные точки расположены в области, где предполагается достижение полной диссоциации, согласно настоящей работе.

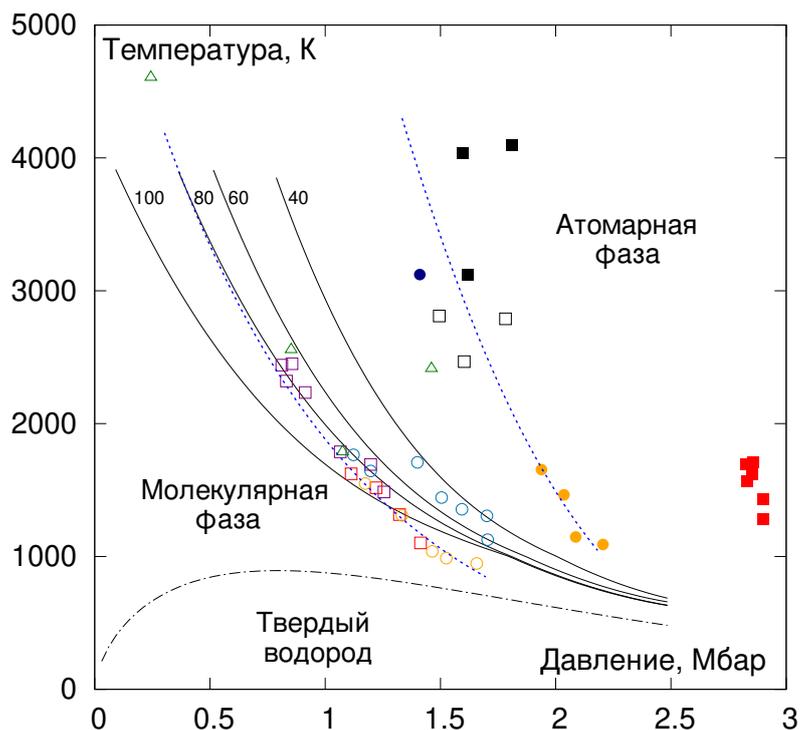


Рисунок 22 — Фазовая диаграмма разогретого плотного водорода. Обозначения такие же, как и на рис. 20 и рис. 21. Синие пунктирные линии – границы полупроводниковой и металлической областей, согласно [7]. Левая пунктирная линия (переход диэлектрик-полупроводник) проходит вдоль точек рис. 20, правая (переход полупроводник-металл) – вдоль точек рис. 21. Несмотря на то, что в молекулярной динамике проводимость растет скачком сразу, отмеченные линии близки к линиям начала и конца диссоциации.

5.4 Выводы к пятой главе

С помощью формализованного понятия «молекула» и формул, введенных в разделе 4, в настоящем разделе рассмотрены изменения следующих величин вдоль изотерм:

1. Концентрации молекул H_2 . Концентрация молекул составляет 100% в (диэлектрической) фазе с меньшей плотностью и плавно уменьшается после фазового перехода с увеличением плотности. Полная диссоциация достигается при давлениях, заметно превышающих давления фазового перехода.
2. Времени жизни молекул H_2 . Время жизни резко падает на несколько порядков во время фазового перехода.
3. Среднего межатомного расстояния в молекулах H_2 . 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. После фазового перехода молекулы частично диссоциируют на атомы; степень диссоциации постепенно увеличивается по мере продвижения вглубь проводящей области.

Заключение

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. Для достижения метастабильности, необходимо подобрать нужную начальную конфигурацию и провести её релаксацию, по возможности снизив возмущения.

2. Построено уравнение состояния разогретого плотного водорода вдоль изотерм 700, 1000, 1500 и 2000 К. Получены метастабильные состояния молекулярной фазы для изотерм 700 и 1000 К. 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. 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. 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 резкой ионизации молекул H_2 в разогретом плотном водороде при фазовом переходе, и последующую постепенную диссоциацию.

Список сокращений и условных обозначений

МД – молекулярная динамика

ПКФ – парная корреляционная функция

DFT (ТФП) – density funtional theory (теория функционала плотности)

УРС – уравнение состояния

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., Zaghoo 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., Cochran 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. *Zaghoo 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., Кутуков А. А., Мазур Е. А.* Реконструкция зон в металлическом водороде // *Письма в ЖЭТФ.* — 2017. — Т. 105, № 7. — С. 424–429.
15. *Degtyarenko 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.* Термоэлектрофизические 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. *Wigner E., Huntington H. B.* On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen // *J. Chem. Phys.* — 1935. — Vol. 3, no. 12. — P. 764.
20. *Ландау Л., Зельдович Я.* О соотношении между жидким и газообразным состоянием у металлов // *ЖЭТФ.* — 1944. — Т. 14. — С. 32.

21. *Mott N. F.* The transition to the metallic state // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. — 1961. — Vol. 6. — P. 287—309.
22. *Abrikosov A. A.* Contribution to the theory of highly compressed matter. II // Soviet Physics JEPT. — 1962. — Vol. 14. — P. 408.
23. *Abrikosov A. A.* The conductivity of strobgly compressed matter // Soviet Physics JEPT. — 1964. — Vol. 18. — P. 1399.
24. *Ashcroft N. W.* Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? // Phys. Rev. Lett. — 1968. — Vol. 21. — P. 1748.
25. *Norman G. E., Starostin A. N.* Insufficiency of the classical description of a nondegenerate dense plasma // High Temp. — 1968. — Vol. 6. — P. 394.
26. *Redmer R., Holst B., Hensel F.* Metal-to-Nonmetal Transitions // / ed. by R. Hull [et al.]. — Springer Series in Materials Science, 2010. — P. 70.
27. *Ebeling W., Sandig R.* Theory of the Ionization Equilibrium in Dense Plasmas // Ann. Phys. — 1973. — Vol. 28. — P. 289.
28. *Robnik M., Knudt W.* Hydrogen at high pressures and temperatures // Astron. Astrophys. — 1983. — Vol. 120. — P. 227.
29. *Ebeling W., Richert W.* Plasma phase transition in hydrogen // Phys. Lett. A. — 1985. — Vol. 108. — P. 80.
30. *Haronska P., Kremp D., Schlanges M.* // Wiss. Zeit. Univ. Rostock. — 1987. — Vol. 36. — P. 98.
31. *Saumon D., Chabrier G.* Fluid hydrogen at high density: Pressure dissociation // Phys. Rev. A. — 1991. — Vol. 44. — P. 5122.
32. *Saumon D., Chabrier G.* Fluid hydrogen at high density: Pressure dissociation // Phys. Rev. A. — 1992. — Vol. 46. — P. 2084.
33. *Schlanges M., Bonitz M., Tschtttschjan A.* Plasma Phase Transition in Fluid Hydrogen-Helium Mixtures // Contrib. Plasma Phys. — 1995. — Vol. 35. — P. 109.
34. *Reinholz H., Redmer R., Nagel S.* Thermodynamic and transport properties of dense hydrogen plasmas // Phys. Rev. E. — 1995. — Vol. 52. — P. 5368.
35. *Magro W. R., Ceperley D. M., Pierleoni C., Bernu B.* Molecular dissociation in hot, dense hydrogen // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 76. — P. 1240.

36. *Kitamura H., Ichimaru S.* Metal-insulator transitions in dense hydrogen: Equations of state, phase diagrams and interpretation of shock-compression experiments // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1998. — Vol. 67. — P. 950.
37. *Holst B., Nettelmann N., Redmer R.* Equation of State for Dense Hydrogen and Plasma Phase Transition // *Contrib. Plasma Phys.* — 2007. — Vol. 47. — P. 368.
38. *Норман Г. Э., Старостин А. Н.* Термодинамика сильно неидеальной плазмы // *ТВТ.* — 1970. — Т. 8. — С. 413.
39. *Weir S. T., Mitchell A. C., Nellis W. J.* Metallization of Fluid Molecular Hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar) // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 76. — P. 1860.
40. *Loubeyre P., Celliers P. M., Hicks D. G., Henry E., Dewaele A., Pasley J., Eggert J., Koenig M., Occelli F., Lee K. M., Jeanloz R., Neely D., Benuzzi-Mounaix A., Bradley D., Bastea M., Moon S., Collins G. W.* Coupling static and dynamic compressions: first measurements in dense hydrogen // *High Pressure Res.* — 2004. — Vol. 24. — P. 25.
41. *McWilliams R. S., Dalton D. A., Mahmood M. F., Goncharov A. F.* Optical Properties of Fluid Hydrogen at the Transition to a Conducting State // *Phys. Rev. Lett.* — 2016. — Vol. 116. — P. 255501.
42. *Zaghoo M., Salamat A., Silvera I. F.* Evidence of a first-order phase transition to metallic hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 93. — P. 155128.
43. *Mochalov M. A., Ilkaev R. I., Fortov V. E., Mikhailov A. L., Blikov A. O., Ogorodnikov V. A., Gryaznov V. K., Iosilevskiy I. L.* Quasi-isentropic compressibility of a strongly nonideal deuterium plasma at pressures of up to 5500 GPa: Nonideality and degeneracy effects // *J. Exp. Theor. Phys.* — 2017. — Vol. 124, no. 3. — P. 505.
44. *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.

45. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 49, issue 20. — P. 14251.
46. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, issue 16. — P. 11169.
47. *Baldereschi A.* Mean-Value Point in the Brillouin Zone // *Phys. Rev. B.* — 1973. — Vol. 7. — P. 5212.
48. *Kubo R.* Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1957. — Vol. 12. — P. 570—586.
49. *Greenwood D. A.* The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals // *Proc. Phys. Soc.* — 1958. — Vol. 71. — P. 585.
50. *Максимов Е., Магницкая М., Фортвов В.* Непростое поведение простых металлов при высоких давлениях // *УФН.* — 2005. — Т. 175. — С. 793—813.
51. *Ryltsev R. E., Chtchelkatchev N. M.* Multistage structural evolution in simple monatomic supercritical fluids: Superstable tetrahedral local order // *Phys. Rev. E.* — 2013. — Nov. — Vol. 88. — P. 052101.
52. *Ryltsev R. E., Chtchelkatchev N. M.* Hydrodynamic anomalies in supercritical fluid // *J. Chem. Phys.* — 2014. — Sept. — Vol. 141, no. 12. — P. 124509.
53. *Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., Tsiok E. N.* Widom Line for the Liquid–Gas Transition in Lennard-Jones System // *J. Phys. Chem. B.* — 2011. — Vol. 115, no. 48. — P. 14112.
54. *Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Lyapin A. G., Ryzhov V. N., Trachenko K.* Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram // *Phys. Rev. E.* — 2012. — Vol. 85. — P. 031203.
55. *Brazhkin V. V., Fomin Yu. D., Ryzhov V. N., Tareyeva E. E., Tsiok E. N.* True Widom line for a square-well system // *Phys. Rev. E.* — 2014. — Vol. 89. — P. 042136.
56. *Norman G. E., Saitov I. M.* Critical point and mechanism of the fluid-fluid phase transition in warm dense hydrogen // *Doklady Physics.* — 2017. — Vol. 62. — P. 294.

57. *Norman G., Saitov I., Sartan R.* Structures of liquid selenium at phase transition // *Journal of Physics: Conference Series*, — 2018. — Vol. 946. — P. 012101.
58. *Celliers P. M., Loubeyre P., Eggert J. H., Brygoom S., McWilliams R. S., Hicks D. G., Boehly T. R., Jeanloz R., Collins G. W.* Insulator-to-conducting transition in dense fluid helium // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 104. — P. 184503.
59. *McWilliams R. S., Dalton D. A., Konopkova Z., Mahmood M. F., Goncharov A. F.* Opacity and conductivity measurements in noble gases at conditions of planetary and stellar interiors // *PNAS*. — 2015. — Vol. 112. — P. 7925—7930.
60. *Zheng J., Chen Q., Yunjun G., Li Zh., Shen Zh.* Multishock compression properties of warm dense argon // *Scientific Reports*. — 2015. — Vol. 5. — P. 16041.
61. *Carpenter J. H., Root S., Cochran R. K., Flicker D. G., Mattsson T. R.* Equation of state of argon: experiments on Z, density functional theory (DFT) simulations, and wide-range model // *Sandia Report*. — 2012. — P. 7991.
62. *Гатиллов Л. А., Глуходедов В. Д., Григорьев Ф. В., Кормер С. Б., Кулешова Л. В., Мочалов М. А.* Электропроводность ударно-сжатого конденсированного аргона при давлениях от 20 до 70 ГПа // *ПМТФ*. — 1985. — Т. 1. — С. 99.
63. *Шилкин Н. С., Дудин С. В., Грязнов В. К., Минцев В. Б., Фортвов В. Е.* Измерение электронной концентрации и проводимости частично ионизированной плазмы инертных газов // *ЖЭТФ*. — 2003. — Т. 124. — С. 1030—1040.
64. *Глуходедов В. Д., Куршанов С. И., Лебедева Т. С., Мочалов М. А.* Свойства ударно-сжатого жидкого криптона при давлениях до 90 ГПа // *ЖЭТФ*. — 1999. — Т. 116. — С. 551—562.
65. *Zaporoghets Y., Mintsev V., Gryaznov V., Fortov V., Reinholz H., Raitza T., Ropke G.* Reflectivity of nonideal plasmas // *J. Phys. A Math. Gen.* — 2006. — Vol. 39. — P. 4329.
66. *Утюж А. Н., Михеенков А. В.* Водород и его соединения при экстремальных давлениях // *УФН*. — 2017. — Т. 187, № 9. — С. 953—970.

67. *Morales M. A., Pierleoni C., Schweigler E., Ceperley D. M.* Evidence for a first-order liquid-liquid transition in high-pressure hydrogen from ab initio simulations // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. — 2010. — Vol. 107. — P. 12799.
68. *Morales M. A., McMahon J. M., Pierleoni C., Ceperley D. M.* Nuclear Quantum Effects and Nonlocal Exchange-Correlation Functionals Applied to Liquid Hydrogen at High Pressure // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Feb. — Vol. 110. — P. 065702.
69. *Rillo G., Morales M. A., Ceperley D. M., Pierleoni C.* Optical properties of high-pressure fluid hydrogen across molecular dissociation // PNAS. — 2019. — Vol. 116, no. 20. — P. 9770—9774.
70. *Норман Г. Э., Саитов И. М.* Плазменный фазовый переход // УФН. — 2021. — Т. 191, № 11. — С. 1153—1186.
71. *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.
72. *Vorberger J., Tamblyn I., Militzer B., Bonev S. A.* Hydrogen-helium mixtures in the interiors of giant planets // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 75. — P. 024206.
73. *Holst B., Redmer R., Desjarlais M. P.* Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 77. — P. 184201.
74. *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.
75. *Cafiero M., Adamowicz L.* Molecular structure in non-Born Oppenheimer quantum mechanics // Chem. Phys. Lett. — 2004. — Vol. 387. — P. 136.
76. *Howie R. T., Dalladay-Simpson P., Gregoryanz E.* Raman spectroscopy of hot hydrogen above 200 GPa // Nat. Mater. — 2015. — Vol. 14. — P. 495.