

Плазменный фазовый переход

Г.Э. Норман, И.М. Сайтов

Дан обзор экспериментальных методов генерации и диагностики неидеальной плазмы и разогретого плотного вещества, получивших распространение в последние годы. Рассмотрены современные теоретические подходы, применяемые для решения задачи о фазовых переходах флюид–флюид, включая плазменный фазовый переход. Проанализированы как методы квантового моделирования, так и результаты, полученные в рамках химической модели плазмы. Особое внимание уделено фазовому переходу во флюиде водорода/дейтерия в области высоких давлений. Рассмотрены также результаты для гелия, алюминия, цезия, церия, ионной и экситонной плазмы и некоторых других веществ.

Ключевые слова: плазменный фазовый переход, неидеальная плазма, разогретое плотное вещество, переход флюид–флюид

PACS numbers: 31.15.E–, 52.25.Mq, 52.50.Lp, 52.65.–y, 64.70.Ja, 71.15.Mb DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039004>

Содержание

1. Введение (1153).
2. Экспериментальные работы (1156).
 - 2.1. Динамическое сжатие. 2.2. Эксперименты со статическим сжатием в алмазных наковальнях. 2.3. Z-пинч. 2.4. Динамическое лазерное сжатие. 2.5. Экспериментальная фазовая диаграмма флюида водорода при высоких давлениях.
3. Химическая модель плазмы и фазовый переход во флюиде водорода (1160).
 - 3.1. Развитие химической модели плазмы при описании фазового перехода в плазме водорода. 3.2. Модель SANA-D. 3.3. Фазовый переход во флюиде водорода в рамках модели SANA-D.
4. Первопринципные подходы (1163).
 - 4.1. Теория функционала плотности Кона–Шэма. Обменно-корреляционный функционал. 4.2. Квантовый метод молекулярной динамики. 4.3. Оптические свойства и электропроводность. 4.4. Квантовый метод Монте-Карло для интегралов по путям.
5. Плазменный фазовый переход во флюиде водорода (1168).
 - 5.1. Результаты *ab initio* моделирования. 5.2. Ионизация молекул при фазовом переходе во флюиде водорода. 5.3. Тройная точка на линии плавления. 5.4. Фазовые переходы в кристаллическом водороде вблизи линии плавления при высоких давлениях.

- 5.5. Учёт квантовых эффектов ядер. 5.6. Неравновесные и не-адиабатические процессы.
 6. Метастабильный разогретый плотный водород (1173).
 - 6.1. Расчёт метастабильной ветви изотермы. 6.2. Метастабильные состояния на изотерме. 6.3. Линия Видома.
 7. Критерии плазменной природы фазового перехода в водороде (1176).
 8. Плазменный фазовый переход в других веществах (1177).
 - 8.1. Гелий. 8.2. Смесь гелий–водород. 8.3. Алюминий. 8.4. Цезий. 8.5. Церий. 8.6. Кремний. 8.7. Ионная плазма. Воздух. 8.8. Экситонная плазма. 8.9. Кварк-глюонная плазма. 8.10. Околокритический металл. 8.11. Переходы жидкость–жидкость.
 9. Заключение (1183).
- Список литературы (1183).

1. Введение

Гипотезу о существовании плазменного фазового перехода (ПФП) в неидеальной плазме выдвинули Норман и Старостин¹ [1] в 1968 г. В последующих работах было сделано ещё два предсказания.

Те же авторы предположили, что кривая фазового равновесия ПФП может оканчиваться критической точкой при высоких температурах (оценка дала 10^3 К [1]) и тройной точкой на линии плавления при низких температурах [2, 3]. Также был предложен вариант изолированной кривой сосуществования фаз с двумя критическими точками.

Биберман и Норман [4] рассмотрели метастабильные состояния, порождаемые ПФП, и обнаружили их аномальный характер. Имеют место сильные перекрытия по плотности стабильной ветви одной фазы и метастабильной ветви другой на изотерме зависимости давления

Г.Э. Норман^(а), И.М. Сайтов^(б)
 Объединённый институт высоких температур РАН,
 ул. Ижорская 13, стр. 2, 125412 Москва, Российская Федерация;
 Национальный исследовательский университет
 "Высшая школа экономики",
 ул. Мясницкая 20, 101000 Москва, Российская Федерация;
 Московский физико-технический институт
 (национальный исследовательский университет),
 Институтский пер. 9, 141701 г. Долгопрудный, Московская обл.,
 Российская Федерация
 E-mail: ^(а) genri.norman@gmail.com, ^(б) saitovilnur@gmail.com

Статья поступила 26 ноября 2020 г.,
 после доработки 22 июня 2021 г.

¹ Нам горько сознавать, что Андрей Никонович Старостин скончался от ковида 16 апреля 2020 года.



Андрей Никонович Старостин, Владимир Евгеньевич Фортов, Генри Эдгарович Норман (слева направо).

Снимок сделан в Бостоне, США, в перерыве между заседаниями во время Международной конференции "Strongly Coupled Coulomb Systems" (Boston College, 3–10 августа 1997 г.) кем-то из российских коллег на мою "мольницу".

В конференции принимали участие Walter Kohn (будущий лауреат Нобелевской премии), Michael Fisher, Joel L. Lebowitz, Neil W. Ashcroft, Werner Ebeling, Friedrich Hensel, Hugh E. DeWitt, William J. Nellis, Norman H. March и другие видные учёные.

Владимир Фортов заехал на конференцию сделать свой доклад на один день по дороге, как он мне сказал, на заседание российско-американской комиссии по Арктике. Фортов был в то время вице-премьером Правительства России и в этом качестве был сопредседателем этой комиссии вместе с вице-президентом США Альбертом Гором.

Когда американцы спрашивали меня на следующий день, где Фортов, по их глазам было видно, что в их мозгах не укладывается и они не представляют себе, как человек одного ранга с вице-президентом США (фигура для них заоблачная) мог оказаться на конференции и ещё вчера беседовать с ними как с равными, обсуждая конкретные научные проблемы. Мне показалось, что они даже не поверили моим объяснениям, подозревая какую-то мистификацию. (По воспоминаниям Г.Э. Нормана.)

История написания этого обзора восходит к маю 1970 г., когда один из соавторов настоящего обзора — Г.Э. Норман — познакомился с В.Е. Фортовым. Тогда из *Журнала экспериментальной и теоретической физики (ЖЭТФ)* Г.Э. Норману пришла на рецензию статья Ю.Г. Красникова с неизвестным соавтором. Статья Норману понравилась, но, как это часто случается с хорошими работами, возникло с десяток замечаний, как сделать её ещё лучше. Норман хорошо знал Красникова и тут же позвонил ему и предложил встретиться дома и обсудить замечания в неформальной обстановке для ускорения процесса. Красников, конечно, согласился и сказал, что приедет с аспирантом. Аспирантом оказался Владимир Фортов, который тут же взял обсуждение замечаний на себя. Обсуждение показалось очень содержательным как Норману, так и аспиранту. Статья В.Е. Фортова, Ю.Г. Красникова (*ЖЭТФ* 59 1645 (1970)) вышла в ноябре. Она стала первой статьёй В.Е. Фортова.

Несмотря на разницу в возрасте и статусе (Г.Э. Норман был приглашён оппонировать на защите кандидатской диссертации В.Е. Фортова), между Норманом и Фортовым быстро установились доверительные отношения, которые сохранялись все последующие десятилетия при стремительном росте статуса Владимира Евгеньевича. Они часто встречались, и одной из центральных тем с самого начала был плазменный фазовый переход, предложенный Норманом и Старостиным. В последнее десятилетие Фортов с интересом слушал выступления Ильнура Саитова с квантовым взглядом на эту задачу. Поэтому неудивительно, что в марте 2019 г. Фортов предложил Норману совместно написать обзор по текущему состоянию этой проблемы. Дело было на конференции в Приэльбрусье, где они виделись каждый день. Впоследствии договорённость была закреплена грантом РФФИ на трёх участников. Решили, что руководителем станет И.М. Саитов, поручив ему всю работу по ведению гранта и подготовке (под присмотром Нормана) текста обзора.

К сожалению, все совместные планы разрушила пандемия. Дело свелось к редким телефонным звонкам. Последний раз Норман беседовал с Фортовым по телефону 25 октября 2020 г., говорили об обзоре и договаривались, когда он будет смотреть рукопись. Увы, не довелось. Обзор был представлен в *УФН* при жизни Фортова. После его смерти рукопись была кардинально переработана в соответствии с замечаниями рецензента и нашими собственными. В этой ситуации нам с Саитовым показалось неэтичным настаивать на соавторстве Фортова. Мы решили посвятить публикуемый ныне обзор светлой памяти Владимира Евгеньевича Фортова.

от плотности. В области перекрытия изотерма, в силу своего наклона, оказывается трёхзначной функцией (три значения давления соответствуют одному значению плотности), что отличает её от однозначной изотермы Ван-дер-Ваальса. Эта особенность — третье предсказание, её можно считать отличительной чертой ПФП в однократно ионизированной плазме, поскольку она обусловлена трёхкомпонентным составом такой плазмы.

Авторы [1–3] проводили аналогию с уравнением Ван-дер-Ваальса, в котором фазовый переход первого рода возникает в результате конкуренции температуры, сил дальнего действующего притяжения и короткодействующего отталкивания. В плазме дальнедействующим является кулоновское взаимодействие между заряженными частицами, причём из-за поляризации расположения зарядов средняя энергия взаимодействия частиц является отрицательной, т.е. взаимодействие эффективно носит характер притяжения. Для стабилизации рассматриваемой системы в работе [1], наряду с кулоновскими взаимодействиями, было учтено короткодействующее эффективное квантовое отталкивание свободных электронов и ионов. Вследствие локализации сблизившихся зарядов возрастает неопределённость импульса, что приводит к увеличению кинетической энергии и сводит к нулю вероятность таких состояний.

Продолжая обсуждение работы [1], напомним её название: "Несостоятельность классического описания невырожденной плотной плазмы". Таким образом, авторов [1] мотивировал вопрос о термодинамической устойчивости невырожденной неидеальной плазмы, поскольку при экстраполяции классического приближения Дебая–Хюккеля для энергии в неидеальную область плазма теряет устойчивость. Именно для обеспечения устойчивости плазмы в неидеальной области авторы [1] привлекли квантовый эффект отталкивания свободных электронов от ионов на малых расстояниях и нашли, что в этом случае термодинамическая устойчивость невырожденной неидеальной плазмы сохраняется. Дополнительно они заметили, что в некоторой области параметров плазма может распадаться на две фазы. Эти фазы могли бы состоять из электронов, ионов и нейтральных атомов и различаться степенью ионизации.

Чтобы подчеркнуть смелость гипотезы о ПФП, выдвинутой в [1], отметим, что в те же годы над проблемой термодинамической устойчивости системы электронов и ионов работали крупные американские учёные Лебовиц и Либ. Их статья [5], озаглавленная "Существование термодинамики для реальной материи с кулоновскими силами", была опубликована в 1969 г., на год позже, чем [1]. Подход, применённый в [5], был более строгим и сложным, чем в [1], но квантовая природа устойчивости материи была, по существу, совершенно такой же, как в [1]. По-видимому, чрезмерный математический аппарат статьи [5] не позволил её авторам, в отличие от [1], заметить возможность ПФП.

Такой фазовый переход часто называют теперь ПФП Нормана–Старостина [6]. В этом вопросе мы имеем возможность придерживаться точки зрения В.Е. Фортова, которая сформулирована в персоналии "Памяти Андрея Никоновича Старостина", опубликованной в *УФН* в июле 2020 г. [6], отстаивающей приоритет советских и российских учёных в теоретических [1–3] и экспериментальных [7] исследованиях плазменного фазового перехода. Плазменному переходу Нормана–Старо-

стина и влиянию этого предсказания на последующие исследования у нас в стране и за рубежом в персоналии уделено значительное место. Помимо Фортова и Нормана персоналию подписали 10 учёных, большинство из которых, в силу профессиональных интересов и возраста, хорошо знакомы с историей предсказания Нормана–Старостина и его роли в дальнейших исследованиях².

Теперь, полвека спустя, можно указать на многие недостатки наивного подхода [1]. Атомы считались идеальным газом. Возбуждённые атомные состояния не учитывались. Ионы рассматривались как бесструктурные точечные заряды. Вклад молекул не рассматривался. Выражение для количественной оценки вклада в энергию квантовых эффектов отталкивания свободных электронов от ионов на малых расстояниях было взято в известной тогда вириальной форме и экстраполировано за границы его применимости. Однако основная идея была физически разумной, что и обеспечило широкую известность работ [1–3] и вызвало многочисленные последующие публикации, часто уже даже без ссылок на [1–3].

Отметим некоторые из этих работ. Одним из горячих сторонников идеи плазменных фазовых переходов и активным исследователем в этой области стал Вернер Эбеллинг [8–11]. Он первым откликнулся на статью [1]. Работы Ростокской школы были суммированы затем в [12, 13]³ и продолжены в [14]. Возникла группа во Франции [15–18]. Эти работы, как и [1–3], проводились в рамках химической модели плазмы, в которую вводились последовательные уточнения: с одной стороны, в химическую модель включались новые компоненты, помимо электронов и ионов, с учётом взаимодействий между всеми компонентами; с другой стороны, уточнялся характер учёта этих взаимодействий. Подход был распространён на твердотельную [9] и экситонную [19] плазму, а также на исследования шаровой молнии [4, 20]. Обзор работ на 2003 г. представлен в [21]. Первая попытка выйти за рамки химической модели была сделана в [22], применялся квантовый метод Монте-Карло на интегралах по путям (PIMC, Path Integral Monte Carlo)⁴.

В течение нескольких десятилетий возможность существования ПФП исследовалась только теоретически. Аппаратура и диагностическая техника, позволившие начать экспериментальное изучение этого вопроса, появились лишь в 1990-е годы, причём только в самых передовых лабораториях.

В настоящее время существование плазменного фазового перехода Нормана–Старостина подтверждено уже в целом ряде экспериментов, включая проведённые в Российском федеральном ядерном центре (РФЯЦ) в Сарове уникальные "взрывные" эксперименты по квазиэнтропическому сжатию дейтерия до экстремальных мегабарных давлений, характерных для недр Юпитера и Сатурна, а также для многочисленного семейства открытых в последние десятилетия так называемых экстрасолнечных планет ("горячих" Юпитеров) [6].

² Заметим, что Норман не написал ни слова в этой персоналии. Ему лишь оказали честь, пригласив поставить подпись под готовым текстом.

³ Русский перевод [12] существенно переработан по сравнению с английским оригиналом в результате многочисленных обсуждений с переводчиками.

⁴ Перевод "интегралы по путям" представляется более корректным, чем "интегралы по траекториям".

Подчеркнём, что первой публикацией, в которой был экспериментально зафиксирован фазовый переход первого рода в разогретом плотном веществе, стала статья Фортова, Илькаева, Мочалова и др. [7], вышедшая в 2007 г. Эксперимент проведён в РФЯЦ, объектом исследования выбран дейтерий. Использовался метод реверберации ударной волны в образце. Диагностика плазмы в этой пионерской работе была достаточно сложной и потребовала серьёзных теоретических усилий.

Следующие экспериментальные наблюдения фазового перехода были проведены Сильверой и его учениками в Гарварде [23, 24]. Применялась другая техника: ударная волна, запущенная импульсом лазера в образце водорода, предварительно сжатом в ячейке с алмазной наковальней (DAC). Та же техника использовалась в работе японских авторов [25]. Краткий обзор теоретических и экспериментальных работ по этому фазовому переходу дан в [26].

На этом заканчиваем исторический экскурс. Основное внимание в настоящем обзоре уделяется современному состоянию экспериментальных и теоретических исследований ПФП и смежным вопросам.

Фазовый переход во флюиде водорода или дейтерия с образованием проводящего состояния, наблюдаемый экспериментально, рассматривается как близкий к механизму ПФП. Поэтому значительный материал настоящего обзора сконцентрирован вокруг рассмотрения результатов экспериментального наблюдения и теоретического описания фазового перехода во флюиде водорода/дейтерия в области высоких давлений.

В разделе 2 дан обзор экспериментальных работ, связанных с наблюдением возникновения проводящего состояния разогретого плотного водорода и дейтерия. Теоретические подходы рассматриваются в разделах 3 (химическая модель плазмы) и 4 (первопринципные подходы: теория функционала плотности, квантовый метод молекулярной динамики и квантовый метод Монте-Карло на интегралах по путям). Особое внимание обращается на недостатки реализации этих методов, ограничивающие их "первопринципность". Разделы 3 и 4 относятся не только к водороду, но и к другим элементам.

Раздел 5 посвящён плазменному фазовому переходу во флюиде водорода/дейтерия. Рассмотрены механизмы фазового перехода, возрастание электропроводности и образование ионно-молекулярных комплексов. Приведён обзор термодинамических, оптических и транспортных свойств водорода в области параметров, соответствующих возникновению проводящего состояния. В связи с обсуждением тройной точки ПФП на линии плавления затронуты особенности фазового перехода в кристаллическом водороде, сопутствующего переходу во флюиде водорода. Рассмотрено влияние квантовых эффектов ядер во флюиде водорода/дейтерия. Особое внимание уделено сходству фазового перехода во флюиде водорода с ПФП и отличиям от него. Отмечены первые попытки учесть неадиабатические эффекты в динамике быстрого нагрева образцов.

В разделе 6 выделены метастабильные состояния, возникающие при фазовом переходе первого рода во флюиде водорода. В кратком разделе 7 подытоживается обзор работ по флюиду водорода. Указаны признаки, по которым фазовый переход первого рода во флюиде водорода можно отнести к ПФП. Отмечены отличия

реального фазового перехода от предсказания [1–3], связанные с высокой плотностью и молекулярным составом разогретого плотного водорода.

Раздел 8 посвящён плазменному фазовому переходу в других веществах, помимо водорода. Включены гелий, смесь гелий–водород, алюминий, цезий, церий, кремний, ионная, экситонная и кварк-глюонная плазма. Работы теоретические, эксперимент только для гелия и церия. Затронуты фазовые переходы, смежные с ПФП, такие как жидкость–жидкость. Отмечено, что первая попытка предсказать в жидкости какой-либо фазовый переход, помимо перехода жидкость–газ, была сделана в [27, 28]: рассматривалась околоритическая область металлов, в частности, ртути. В разделе 8.10 проанализированы предсказания, сделанные в этих статьях, показано, что в дальнейшем они были опровергнуты экспериментом. Только последующие попытки [1–3, 29] оказались успешными. Тройная точка на линии плавления со стороны жидкой фазы, предсказанная в [2, 3], была экспериментально обнаружена в [29]. В разделе 9 приведены выводы.

2. Экспериментальные работы

Методы экспериментальных исследований можно условно разделить на динамические (ударные волны, Z-пинч, NIF — National Ignition Facility) и статические (алмазные наковальни).

2.1. Динамическое сжатие

В работе 1996 г. [30] удалось наблюдать возникновение металлической фазы флюида водорода и дейтерия при температуре 3000 К и давлении 140 ГПа. Был использован метод отражённых ударных волн, при котором происходило девятикратное сжатие по плотности в течение 100 нс. При сжатии в диапазоне давлений 93–140 ГПа наблюдалось возрастание электропроводности более чем на четыре порядка до значения $2000 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, которое оставалось неизменным при дальнейшем сжатии до 180 ГПа. При этом происходил непрерывный переход из полупроводника в металлическое состояние без указания на фазовый переход первого рода. Каких-либо различий между дейтерием и водородом в давлении образования металлического состояния обнаружено не было.

Значения температур, рассчитанные в рамках моделей [31, 32], соответствуют диапазону 2200–4400 К. Согласно оценкам [31–34] степень диссоциации молекул на атомы не превышает 10%; это может служить указанием на то, что основным механизмом, обеспечивающим резкое возрастание электропроводности, является ионизация с образованием молекулярных ионов H_2^+ , что также согласуется с предсказанием [35]. Таким образом, согласно результатам эксперимента [30], флюид водорода при давлении 140 ГПа остаётся молекулярным с возникновением металлической проводимости вследствие ионизации молекул, что связывает механизм образования проводящей фазы с предсказанием ПФП [1–3]. Результаты [30] инициировали дальнейшие экспериментальные исследования фазовой диаграммы флюида водорода в заданной области параметров.

На волне результатов [30–32, 34] были проведены эксперименты [36–39], в которых также измерялась электропроводность при многократном ударном сжатии в плоской системе газообразного и жидкого водорода до

давления 150 ГПа. Обнаружено резкое возрастание электропроводности на пять порядков до $1000 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в диапазоне плотностей от 0,3 до $0,5 \text{ г см}^{-3}$. Измерения электропроводности проводились на каждой ступеньке сжатия. Диапазон температур составил от 1500 до 20000 К. Полученные данные могут быть описаны с помощью модели неидеальной плазмы с учётом увеличения количества электронов проводимости в результате ионизации давлением. В эксперименте [39] исследовалось сжатие в цилиндрической геометрии. Помимо водорода обнаружено возрастание электропроводности на два-четыре порядка в ксеноне, аргоне, гелии, криптоне. Показана возможность фазового перехода первого рода в водороде в проводящее состояние.

В пионерском эксперименте [7] при изэнтропическом взрывном ударном сжатии дейтерия был обнаружен пологий излом зависимости давления P от плотности ρ в диапазоне значений $P = 127\text{--}150 \text{ ГПа}$ и $\rho = 1,36\text{--}1,78 \text{ г см}^{-3}$. Одновременно с этим в заданном диапазоне параметров наблюдалось резкое увеличение электропроводности более чем на пять порядков. Полученный результат был интерпретирован как указание на фазовый переход первого рода, возникающий вследствие ионизации давлением и описываемый в рамках механизма ПФП со скачком плотности в 20 %.

В работе [40] проводилось измерение электропроводности ударно-сжатого водорода вдоль изобар 135 и 180 ГПа. В отличие от [36–39], значения проводимости определялись при плотности максимального сжатия. Наблюдалось уменьшение электропроводности с возрастанием температуры в диапазоне от 3000 до 10000 К. Согласно модели [41, 42] также рассматривается зависимость величины проводимости от процента "металлической фазы", получено достаточно хорошее согласие с данными [30–32, 34]. Наибольшее измеренное значение электропроводности не превышало $4000 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

В работе [43] конечная температура динамически сжатого водорода исследовалась в диапазоне давлений 100–150 ГПа: получены значения 2500–5500 К. Во всех экспериментах регистрировался пик аномальной температуры в конце стадии сжатия. Форма регистрируемых низкотемпературных профилей отличается от полученной при гидродинамическом моделировании. Эти эффекты объяснялись образованием плёнки металлического водорода на холодной поверхности LiF. В высокотемпературных экспериментах металлической плёнки не наблюдалось. Обнаружено, что при $T = 6800 \text{ К}$ и $P = 150 \text{ ГПа}$ водород оптически прозрачен. Экспериментально полученные точки на диаграмме давление–температура для диэлектрического и металлического состояний водорода хорошо согласуются с предсказаниями модели [42]. Плёнка металлического водорода, образующаяся на материале окна, может существенно повлиять на результаты измерения проводимости в окрестности кривой фазового перехода.

В работе [44], являющейся развитием [7], исследованы термодинамические свойства дейтерия в области давлений до 5500 ГПа. Проведено более подробное измерение зависимости $P(\rho)$ при давлении 150 ГПа. Было показано, что в зоне излома измеренная квазиизэнтропа имеет отчётливый горизонтальный разрыв со значительным (около 15 %) скачком плотности в области $P \approx 150 \text{ ГПа}$, что согласуется с выводом о наличии аномалии в квазиизэнтропической сжимаемости дейтерия (водорода),

вызванной ПФП. Результаты работы [44] получили дополнительное уточнение в недавнем эксперименте [45].

Значения плотности водорода (дейтерия) в работах [7, 44] определялись по измеренному с помощью скоростной рентгеновской камеры значению радиуса оболочки в момент её "остановки". Давление получено на основе газодинамических расчётов, учитывающих реальные характеристики экспериментальных устройств. Температура в области фазового перехода была рассчитана с использованием различных моделей плазмы: $T = 4100 \text{ К}$ — на основе уравнения состояния Копышева–Хрусталёва [46]; $T = 2600 \text{ К}$ — в рамках химической модели плазмы с использованием модели SANA-D [47–49]; $T = 860 \text{ К}$ — в рамках метода Монте-Карло в ансамбле с реакциями REMC [50]; $T = 6100 \text{ К}$ — с использованием квантового метода молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности (ТФП) [51]; ещё одна оценка в рамках ТФП — диапазон температур $T = 1600\text{--}1800 \text{ К}$ [52]. Таким образом, положение фазового перехода, обнаруженного в [7, 44], на фазовой диаграмме давление–температура существенно зависит от модели плазмы и метода расчёта уравнения состояния.

В работе [51] не обнаружено возникновения излома на изэнтропе, что согласуется также с результатами [53]. Результаты моделирования в рамках ТФП [53] указывают на то, что точка, соответствующая границе перехода в проводящее состояние в [7], соответствует температуре 283 К, что в совокупности с давлением указывает на твёрдое состояние водорода. В обзоре [54] также указано, что величина плато на изэнтропе в [7] может совпадать с ошибкой измерения плотности.

Вместе с тем подчеркнём, что результаты [7] нашли подтверждение в серии последующих экспериментов, проведённых разными методами. Поэтому к критике [53, 54] следует отнестись с осторожностью.

2.2. Эксперименты со статическим сжатием в алмазных наковальнях

В эксперименте [55] для исследования свойств флюида водорода и дейтерия в области высоких давлений применены последовательно методы статического сжатия в алмазных наковальнях с последующим динамическим сжатием и нагревом с помощью лазера. Измерения коэффициента отражения проводились в диапазоне конечных значений давления 35–50 ГПа и температуры 3500–5000 К. Был обнаружен плавный переход к проводящему состоянию в области давлений и температур, где коэффициент отражения превышает 10 %.

В работе [56] диапазон давлений и температур был расширен: $P = 40\text{--}175 \text{ ГПа}$ и $T = 5000\text{--}20000 \text{ К}$. Данные по отражательной способности, так же как и в [55], дают непрерывный переход от изолятора к проводящему флюиду водорода и показывают, что данный переход становится всё более чувствительным к температуре с увеличением плотности. Таким образом, данные [55, 56], так же как и [30–32, 34], получены при температурах выше критической, а образование металлического флюида водорода вследствие фазового перехода первого рода происходит при более низких значениях температуры.

В работе [23] было обнаружено плато на зависимости температуры от мощности лазера в водорододе при значениях давления 119, 125 и 155 ГПа и соответствующих им значениях температуры 1680, 1520 и 1560 К. В экс-

перименте использовался нагрев водорода импульсным лазером в камере, предварительно сжатой в алмазных наковальнях. Нагрев исследуемых образцов проводился до температур, существенно превышающих температуру плавления. Пиковое значение температуры в эксперименте определялось по излучению серого тела, коэффициент излучения которого зависит лишь от температуры, а не от частоты. Давление определялось по флуоресценции рубина или по смещению рамановского спектра. При этом измерение происходило при комнатных температурах до и после эксперимента, в допущении изохоричности нагрева образца с изменением давления в пределах 2 ГПа, как показано в работе [57]. Аналогичный результат был получен в работе [25] в диапазоне давлений от 82 до 106 ГПа при более высоких температурах, до 2500 К. Найденный результат интерпретируется как косвенное указание на фазовый переход первого рода, связанный с переходом молекулярного флюида водорода, являющегося изолятором, в металлическое моноатомное состояние. Авторы указывают на то, что механизм фазового перехода согласуется с ПФП [1–3].

В работе [24] в дополнение к исследованию зависимости температуры от мощности лазера были также исследованы оптические свойства при давлениях 110–170 ГПа и температурах до 2200 К. Исследовались зависимости коэффициентов отражения и прохождения лазерного излучения на длинах волн 514, 633, 808 и 980 нм. В области возникновения плато также наблюдалось резкое увеличение коэффициента отражения и уменьшение коэффициента прохождения, что в свою очередь указывает на возрастание электропроводности и образование металлического флюида водорода.

В работе [58] дополнительно было проанализировано влияние неоднородности электронной плотности в металлической фазе, возникающей вследствие большого температурного градиента в ячейке, на результаты эксперимента [24]. Было показано, что для тонких плёнок толщиной в несколько нанометров оптические свойства остаются неизменными по сравнению со свойствами однородного металлического флюида.

Плато в кривых нагрева может возникнуть из-за скрытой теплоты фазового перехода, так что для поддержания температуры требуется дополнительная лазерная мощность. При этом одновременно с плато увеличивается отражательная способность и снижается поглощение. В эксперименте в районе плато отражение очень мало, и поглощение возрастает. Таким образом, скрытая теплота остаётся в качестве вероятного источника плато. При этом также было выдвинуто предположение о том, что моменты возникновения плато и изменения оптических свойств несколько разделены по времени; это может свидетельствовать о том, что их вызывают различные эффекты.

В работе [59], так же как в экспериментах [23–25, 58], исследуются профили изменения температуры и оптические свойства водорода в ячейке с алмазной наковальней, нагреваемой импульсным лазером, при давлениях 10–150 ГПа и температурах до 6000 К. При этом, в отличие от [23–25, 58], рассматриваются процессы при понижении температуры образца. Обнаружено, что водород поглощает в диапазоне длин волн от видимого до ближнего инфракрасного диапазона выше пороговой температуры, которая снижается с 3000 К при 18 ГПа до 1700 К при 110 ГПа. Плато зависимости температуры от вре-

мени интерпретируется в [59] не как следствие возникновения теплоты фазового перехода первого рода, а как наличие промежуточного поглощающего, но не металлического состояния водорода на границе между диэлектрическим и металлическим режимами в диапазоне давлений от 10 до 150 ГПа.

На основе аппроксимации результатов измерения зависимости коэффициента отражения от длины волны лазера формулой Друде для диэлектрической проницаемости были получены значения электропроводности $11000–15000 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ [60]. Измерения коэффициента отражения проводились в диапазоне давлений 140–170 ГПа и температур 1800–2700 К. Данный диапазон параметров достаточно близок к условиям эксперимента [30]. Коэффициент отражения измерялся одновременно с температурой, тем самым устранялись систематические погрешности, возникающие в результате отдельных измерений отражения и температуры. Продолжительность лазерного импульса, равная 290 нс, с одной стороны, достаточно длинная для достижения локального теплового равновесия, а с другой, достаточно короткая, чтобы не ингибировать диффузию образцов в алмаз.

В рамках теории Друде была получена оценка отношения концентрации свободных электронов к концентрации протонов. Полученный результат был интерпретирован как степень диссоциации молекул на атомы, достигающая значений $65 \pm 15 \%$. В работе [61] показано, что металлическая фаза является сильно вырожденной частично ионизованной плазмой. При этом в пределах неопределённости фитирования результатов с помощью формулы Друде полученные оценки не настолько точны, чтобы однозначно различить смешанный атомно-молекулярный металл и полностью атомарный металл.

В работе [62] проведено конечно-элементное решение уравнения теплопроводности для моделирования фазового перехода в разогретом плотном водороде в условиях экспериментов [23–25, 58]. Показано, что наблюдаемое плато на кривой нагрева является прямым указанием на фазовый переход первого рода. В совокупности с отрицательным наклоном кривой фазового равновесия и резким возрастанием коэффициента отражения в области возникновения плато полученные результаты явно связывают механизм образования металлической фазы флюида водорода с ПФП.

В работе [63] показано наличие изотопического эффекта при исследовании образования проводящего состояния флюида дейтерия, сжатого в алмазных наковальнях и нагреваемого лазером, при давлениях 120–170 ГПа и температурах до 3000 К. Величина сдвига кривой равновесия фаз для дейтерия в сравнении с водородом составляет 700 К.

В работе [64] в видимом спектральном диапазоне наблюдается появление металлической отражательной способности при давлениях выше 150 ГПа и $T \geq 3000 \text{ К}$. Коэффициент отражения быстро увеличивается с уменьшением энергии фотона, что указывает на металлическое поведение свободных электронов при высоких температурах. Спектры отражения предполагают гораздо большее время электронного столкновения ($\geq 1 \text{ фс}$), чем предполагалось ранее [60, 61]. Результаты [64] также указывают на существование промежуточного полупроводникового состояния флюида водорода на пути к металлизации.

2.3. Z-пинч

Результаты измерений положения линии фазового равновесия непроводящего и металлического флюида дейтерия, полученные в работе [65], заметно отличаются от рассмотренных выше. В этой работе проводилась серия экспериментов по динамическому сжатию жидкого дейтерия на Z-машине Сандийских национальных лабораторий (Sandia National Laboratories, SNL, США). Сжатие производится посредством взаимодействия образца в исследуемой ячейке с ударником — плоской металлической пластиной, разгоняемой с помощью сильного магнитного поля. При этом возникает давление в несколько мегабар в течение порядка 1 мкс. Образование металлической фазы детектировалось по резкому увеличению отражательной способности дейтерия, что в свою очередь однозначно связано с увеличением электропроводности в диапазоне давлений 280–305 ГПа. Так же как и в [30–32, 34], измерялись значения давления, а для определения плотности и температуры использовались различные численные методы.

Давление, при котором начинается резкое увеличение коэффициента отражения, слабо зависит от температуры. Полученные при этом значения температуры находятся в диапазоне 900–1800 К. Причём положение кривой фазового равновесия на плоскости давление–температура зависит от наличия либо отсутствия скрытой теплоты, связанной с фазовым переходом первого рода. Таким образом, в работе [65] допускается интерпретация, при которой образование металлического состояния происходит непрерывно при отсутствии скрытого нагрева. При этом наклон кривой dT/dP меняется достаточно слабо. Данный результат согласуется с [59, 64].

Результаты экспериментов [23–25] в диапазоне давлений 120–150 ГПа в работе [65] объясняются как следствие уменьшения ширины запрещённой зоны до значения 2 эВ, а не фазового перехода первого рода с образованием металлического состояния. При дальнейшем сжатии происходит постепенная диссоциация молекул водорода, а металлизация наблюдается уже при давлениях выше 280 ГПа.

2.4. Динамическое лазерное сжатие

В работе [66] исследовательской группы из Национального комплекса лазерных термоядерных реакций (National Ignition Facility, NIF, США) были представлены результаты измерений отражения и поглощения лазерного излучения от жидкого дейтерия, динамически сжатого вплоть до 600 ГПа. Полученные данные показывают возрастание показателя преломления, начало поглощения видимого света при давлениях выше 150 ГПа и возникновение металлической отражательной способности (более 30 %) при давлении около 200 ГПа и температуре ниже 2000 К. В установку входят 168 лазеров, доставляющих с двух сторон до 300 кДж ультрафиолетового излучения на стенки хольраума, которые в свою очередь генерируют рентгеновское излучение, давящее на образец. Задавая временную зависимость лазерных импульсов, можно контролировать последовательность сжатий образца. Состояние образца диагностируется при помощи линейного доплеровского скоростного интерферометра.

Так же как и в эксперименте на Z-машине [65], в работе [66] наблюдается разделение момента начала

поглощения и увеличения отражательной способности при давлениях около 150 ГПа. Такое разделение, по мнению авторов исследования, хорошо объясняет многие различия в положении линии перехода, полученные разными группами. Давление образования металлического состояния различается на достаточно большую величину, около 100 ГПа. Согласно данным [66] оптическая отражательная способность достигает значения 55 % около 280 ГПа и остаётся постоянной при дальнейшем сжатии, подобно давлению, при котором высокая отражательная способность появляется в эксперименте [65]. Это показывает, что оба эксперимента исследуют аналогичные состояния в начале и при завершении перехода диэлектрик–металл. При этом в силу различий в методике проведения экспериментов промежуточные состояния возникают при различных условиях.

Авторы [66] полагают, что различие связано с тем, что временной масштаб Z-экспериментов на два порядка больше, поэтому во время наблюдений возникают турбулентные боковые потоки в слое образца. Эти эффекты приводят к различной интерпретации скачков коэффициента отражения, наблюдаемых в работе [65], связывая их с завершением, а не с началом перехода диэлектрик–металл. Таким образом, предполагается, что температуры [65] должны быть скорректированы в сторону уменьшения из-за скрытой теплоты фазового перехода.

Есть неопределённости в оценках температуры в обоих экспериментах, но неопределённости [65] усугубляются более длинными временными масштабами, которые вызывают множественные механизмы переноса тепла. Намного более короткие временные масштабы в [66] исключают их появление.

Максимальное значение температуры, пересчитанное в [66] для данных [65], не превышает 700 К, в то время как авторы [65] относили образование металлической фазы к температурам выше 1100 К. Переход диэлектрик–металл в работе [66] наблюдался до 1640 К.

В экспериментах [65, 66] наклоны кривых фазового равновесия в плоскости температура–давление совпадают и составляют около -5 K ГПа^{-1} , что указывает на то, что с учётом пересчёта температуры результаты данных экспериментов лежат на одной кривой равновесия фаз. Это также позволяет оценить положение тройной точки диэлектрический флюид–металлический флюид–твёрдое тело вблизи 600 К и 300 ГПа.

2.5. Экспериментальная фазовая диаграмма флюида водорода при высоких давлениях

Совокупность всех наиболее важных экспериментальных данных по фазовой диаграмме флюида водорода/дейтерия в области образования металлического состояния, полученных к настоящему времени, представлена на рис. 1. Все точки на рис. 1, соответствующие результатам экспериментов, упомянутых ранее, находятся выше линии плавления (линия 1), измеренной в работе [67]. Экспериментальные точки в области флюида водорода/дейтерия сгруппированы по методу сжатия: динамическое ударное сжатие либо предварительное статическое сжатие в DAC с последующим лазерным нагревом и сжатием.

Кратко перечислим результаты динамических экспериментов. Закрашенный коричневый кружок соответствует условиям, при которых впервые обнаружена

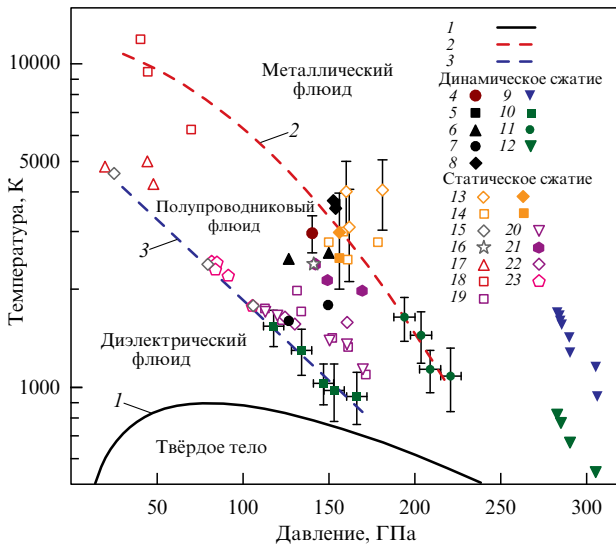


Рис. 1. (В цвете онлайн.) Экспериментальная фазовая диаграмма флюида водорода/дейтерия при высоких давлениях. 1 — линия плавления водорода [67]. Закрашенные точки соответствуют дейтерию, незакрашенные — водороду. Линии 2 и 3 — предполагаемые фазовые границы для металлического и полупроводникового водорода/дейтерия соответственно [64]. Результаты экспериментов с динамическим сжатием: 4 — [30]. Чёрные точки — [7], при различных методах оценки температуры: 5 — [46], 6 — [47–49], 7 — [52], 8 — [44], 9 — [65]. Зелёные точки — [66]: 10 — достижение поглощающего состояния, 11 — резкое возрастание отражательной способности, 12 — пересчёт температуры в [65] в соответствии с моделью, используемой в [66]. Результаты статических экспериментов: 13 — металлические состояния [64], 14 — полупроводниковые состояния [64]. Серые точки [59]: начало поглощения (15), полупроводниковое состояние (16), 17 — [55], 18 — [56]. Результаты оптических экспериментов DAC, представленные как резкий переход изолятор–металл: 19 — [24], 20 — [60], 21 — [63]. Эксперименты, показывающие плато на зависимости температуры от мощности нагрева: 22 — [23], 23 — [25].

металлизация водорода и дейтерия на основе измерений электропроводности [30]. Чёрные точки [7, 44] соответствуют диэлектрическому и металлическому состояниям дейтерия при различных методах оценки температуры [46–49, 52]. Синие треугольники — образование металлического дейтерия, наблюдаемое в экспериментах на Z-машине [65]. Зелёные точки — результат постепенного лазерного сжатия в NIF [66]: квадраты соответствуют достижению поглощающего состояния, кружки — резкому росту отражательной способности, треугольники — пересчёт температуры в [65] в соответствии с моделью, используемой в [66].

Переходим к результатам статических экспериментов. Оранжевые ромбы обозначают условия металлического состояния, обнаруженные с помощью оптического отражения в работе [64] для водорода и дейтерия. Большие погрешности (около 1000 К) связаны с низким коэффициентом излучения и температурными градиентами образца. Оранжевые квадраты соответствуют условиям, при которых коэффициент отражения водорода и дейтерия был ниже нескольких процентов, а аппроксимация формулой Друде показывает резкое снижение электропроводности. Указанные точки соответствуют состоянию, промежуточному между металлическим и диэлектрическим состояниями, в котором флюид водорода/дейтерия является полупроводником.

Красные треугольники и квадраты на рис. 1 соответствуют результатам экспериментов [55, 56] с однократным ударным сжатием. В данных работах не обнаружено никаких серьёзных различий между D и H.

Серые точки [59] — результаты непосредственных измерений с использованием методики DAC, соответствуют состояниям водорода, при которых происходит начало поглощения (ромбы) и обнаруживается полупроводниковое состояние (звезда).

Результаты оптических экспериментов DAC, представленные как резкий переход изолятор–металл, показаны на рис. 1 фиолетовыми квадратами и треугольниками для водорода и шестиугольниками для дейтерия [24, 60, 63]. Фиолетовые ромбы и розовые пятиугольники — эксперименты DAC в водороде, показывающие плато на зависимости температуры от мощности нагрева, интерпретируемые как фазовый переход в металлическое состояние [23, 25].

Таким образом, согласно данным измерений фазовую диаграмму флюида водорода/дейтерия можно разделить на три области: 1) область, характеризующуюся шириной щели более 2 эВ и отсутствием электропроводности — диэлектрический флюид, 2) область, где ширина щели составляет от 1 до 2 эВ и температурная зависимость электропроводности характерна для полупроводников (полупроводниковый флюид), состоящую из атомов и протонных комплексов, возникающих вследствие фазового перехода первого рода, и 3) область, где происходит закрытие щели, и величина электропроводности превышает значение $2000 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для моноатомного металлического флюида водорода/дейтерия.

Данные границы представлены на рис. 1 синей и красной штриховыми линиями соответственно, согласно оценкам, предложенным в работе [64].

3. Химическая модель плазмы и фазовый переход во флюиде водорода

В работах [1–4] использовалась простейшая химическая модель плазмы, в рамках которой рассматривалась равновесная система, состоящая из атомов, электронов и однократно заряженных ионов. Свободная энергия плазмы представлялась в виде суммы вкладов идеального газа атомов, электронов и ионов и члена ΔF , ответственного за взаимодействия зарядов между собой. Поправка ΔF , учитывающая кулоновские взаимодействия в классическом приближении, имеет вид, соответствующий модели Дебая–Хюккеля:

$$\frac{\Delta F}{2n_e k_B T} = -\sqrt{\frac{2}{3}} \Gamma^{3/2}, \quad (1)$$

где $\Gamma = (4\pi/3)^{1/3} e^2 n_e^{1/3} / k_B T$ — параметр неидеальности, T — температура, k_B — постоянная Больцмана, n_e — концентрация зарядов, e — элементарный заряд. Из выражения (1) следует, что в области сильной неидеальности при $\Gamma = 1,4$ сжимаемость плазмы $-(\partial P / \partial V)_T$ становится отрицательной, а при $\Gamma = 1,8$ полное давление P меньше нуля, что фактически означает самопроизвольный коллапс системы. Для стабилизации системы в [1] учтено короткодействующее эффективное квантовое отталкивание электронов от ионов. Поправка к свободной энергии, учитывающая эффекты притяжения и

отталкивания, в [1] имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta F}{2n_e k_B T} = -\sqrt{\frac{2}{3}} \Gamma^{3/2} (1 - 0,075 \lambda \kappa), \quad (2)$$

где λ — длина волны де Бройля электронов, κ^{-1} — радиус Дебая.

3.1. Развитие химической модели плазмы при описании фазового перехода в плазме водорода

В последующие десятилетия при исследовании ПФП в водороде в химическую модель плазмы водорода (и других веществ) вводились уточнения [8–19, 39, 47–49, 68–76]: с одной стороны, в модель включались новые компоненты, помимо электронов и ионов, с учётом взаимодействий между всеми компонентами; с другой стороны, уточнялся характер учёта этих взаимодействий.

В серии работ [8–11] термодинамические функции и потенциал ионизации представлены в виде вириального разложения по степеням электронной плотности. Снижение потенциала ионизации рассчитывается до первого порядка по плотности электронов квантово-статистическими методами с использованием двухчастичной матрицы плотности. При более высоких плотностях используется паде-аппроксимация. В работах [10, 11] свободная энергия флюида водорода представлена в виде суммы вклада, обусловленного идеальным газом, и свободной энергии, связанной с газом взаимодействующих электронов и протонов. Учитывалось также дисперсионное взаимодействие атомов и молекул с потенциалом отталкивания согласно модели твёрдых сфер. Используемая модель приведена в книге [13]. Получена оценка параметров критической точки фазового перехода флюида водорода в металлическое состояние: $T_c = 16500$ К, $P_c = 22,5$ ГПа и плотности $0,13$ г см⁻³. Кривая фазового равновесия имеет отрицательный наклон. Наблюдается резкое уменьшение давления фазового равновесия при температурах выше 2000 К. Металлическая фаза является смесью атомов и вдвое большего количества свободных зарядов. Электроны и атомы, находящиеся в основном состоянии, можно рассматривать как идеальный газ, а протоны образуют сильно неидеальную жидкость с эффектами экранирования за счёт электронов.

В работах [15–18] свободная энергия флюида водорода рассчитывалась посредством интерполяции между двумя предельными случаями: системы нейтральных частиц, содержащей атомы и молекулы водорода, и полностью ионизованным состоянием, состоящим из протонов и вырожденных электронов. Учёт отталкивания проводился с помощью потенциала твёрдых сфер, радиусы которых, в отличие от [8–11], зависели от плотности и температуры. Был обнаружен ПФП во флюиде водорода, связанный с частичной диссоциацией молекул и ионизацией атомов водорода под действием давления. В точке фазового перехода основным нейтральным компонентом остаются молекулы водорода, доля нейтральных атомов не превышает 10%, основным тяжёлым компонентом проводящего состояния являются протоны. Разница плотностей диэлектрической и проводящей фаз достигает 20%. При дальнейшем сжатии при постоянной температуре наблюдается резкий рост степени ионизации и диссоциации. Получены параметры критической точки: температура 15000 К, давление 64,6 ГПа и плотность $0,36$ г см⁻³.

В работе [14] помимо вклада молекул учитывался вклад молекулярных ионов H_2^+ и H^- . В области фазового перехода наблюдается одновременное возрастание концентрации молекулярных ионов H_2^+ , протонов и электронов. При дальнейшем сжатии происходит диссоциация ионов H_2^+ . Полученные параметры критической точки $T_c = 16500$ К, $P_c = 57$ ГПа и $\rho_c = 0,42$ г см⁻³ близки к предсказаниям [8–11, 15–18].

3.2. Модель SAHA-D

Современной химической моделью плазмы является модель SAHA-D [47–49, 74], наиболее усовершенствованная версия которой предложена в 2015 г. [49] для водорода, дейтерия, плазм металлов, инертных газов, химически реагирующих систем и др. Плазма описывается как равновесная смесь взаимодействующих между собой атомов, молекул, атомных и молекулярных ионов и электронов, где последние могут быть частично вырожденными. Свободная энергия плазмы — это сумма вкладов идеального газа "тяжёлых" заряженных и нейтральных частиц F_i^0 , вклада идеального газа частично вырожденных электронов F_e^0 и члена, ответственного за межчастичные взаимодействия $\Delta F_{ii,ie,ee}^{int}(N_i, V, T)$, который включает в себя вклад кулоновских взаимодействий между заряженными частицами, короткодействующие поправки на отталкивание и притяжение для описания взаимодействий нейтральных частиц:

$$F = F_i^0 + F_e^0 + \Delta F_{ii,ie,ee}^{int}. \quad (3)$$

Предполагается, что тяжёлые частицы подчиняются статистике Больцмана. Их вклад в свободную энергию представим в виде

$$F_i^0 = \sum_j N_j k_B T \left(\ln \frac{n_j \lambda_j^3}{Q_j} - 1 \right), \quad (4)$$

где Q_j — статистические суммы атомов и ионов, N_j — количество тяжёлых частиц, $\lambda_j = (2\pi\hbar^2/m_j k_B T)^{1/2}$ — длина волны де Бройля ионов. Электроны рассматриваются как частично вырожденный идеальный ферми-газ:

$$F_e^0 = \frac{2V k_B T}{\sqrt{\pi} \lambda_e^3} \left[\left(\frac{\mu_e}{k_B T} \right) I_{1/2} \left(\frac{\mu_e}{k_B T} \right) - \frac{2}{3} I_{3/2} \left(\frac{\mu_e}{k_B T} \right) \right], \quad (5)$$

$$\frac{P_e^0}{n_e k_B T} = \frac{2I_{3/2}(\mu_e/k_B T)}{3I_{1/2}(\mu_e/k_B T)}, \quad (6)$$

где концентрация электронов n_e и химический потенциал μ_e связаны соотношением

$$n_e \lambda_e^3 = \frac{2}{\sqrt{\pi}} I_{1/2} \left(\frac{\mu_e}{k_B T} \right), \quad I_t(x) = \int_0^\infty \frac{y^t dy}{1 + \exp(y - t)}. \quad (7)$$

Для слабо неидеальной и слабо вырожденной плазмы при малых значениях плотности и при высокой температуре подобной плазме Солнца, кулоновские, обменные и дифракционные эффекты учитываются в виде первых членов точного асимптотического разложения [70]. Это приближение (модель SAHA-S [73]) является асимптотически точным в пределе низких плотностей и высоких температур.

Для более плотной водородной плазмы используется модифицированный псевдопотенциальный подход [74], в котором кулоновские взаимодействия описываются на

микроскопическом уровне в терминах эффективных псевдопотенциалов [77, 78] для свободных (несвязанных) электрон-электронных, ион-ионных и электрон-ионных пар, и соответствующих парных корреляционных функций (ПКФ) заряд-заряд $F_{ij}(r)$.

Ключевой величиной этой химической модели является эффективная граница $\varepsilon(n, T)$, разделяющая свободные и связанные состояния. Значение $\varepsilon(n, T)$ ограничено снизу глубиной эффективного потенциала притяжения для свободных электрон-ионных пар и сверху — энергиями возбуждённых состояний связанных электрон-ионных пар, которые учитываются в статистической сумме⁵.

Аналитическая гладкая функция используется в [77] для электрон-ионного псевдопотенциала, для описания взаимодействия зарядов одного знака используется кулоновский потенциал:

$$\begin{aligned} \Phi_{ie}^*(r) &= -\frac{Z_i e^2}{r} \left[1 - \exp\left(-\frac{r}{\sigma_{ie}}\right) \right], \quad \sigma_{ie} \equiv \sigma_{ie}(n, T), \\ \Phi_{\alpha\alpha}^*(r) &= -\frac{Z_\alpha Z_\alpha e^2}{r}, \quad \alpha = i, e. \end{aligned} \quad (8)$$

Соответствующая заданному псевдопотенциалу ПКФ зарядов имеет вид

$$F_{ie}(r) \equiv F_{\pm}(r) = 1 \pm \Psi_0 \exp(-vr) \frac{\sinh(\omega r)}{\omega r}. \quad (9)$$

Амплитуда Ψ_0 , две длины экранирования $1/v$ и $1/\omega$, являющиеся свободными параметрами ПКФ, находятся из следующих условий, которые должны выполняться при любых значениях параметра кулоновской неидеальности $\Gamma_D = (e^2/k_B T)^{3/2} (4\pi \sum_\alpha n_\alpha Z_\alpha^2)^{1/2}$.

1. Условие локальной электронеутральности:

$$\int \left(n_{ei} [F_{ei}(r) - 1] + \sum_j n_{ij} Z_j [F_{ij}(r) - 1] \right) dr = -Z_i. \quad (10)$$

2. Условие дипольного экранирования:

$$\int \left(n_{ei} [F_{ei}(r) - 1] + \sum_j n_{ij} Z_j [F_{ij}(r) - 1] \right) \left(\frac{r}{r_D} \right)^3 dr = -3Z_i. \quad (11)$$

3. Неотрицательность ПКФ:

$$F_{ik}(r) \geq 0. \quad (12)$$

4. Связь амплитуды экранирующего облака с глубиной электрон-ионного псевдопотенциала:

$$F_{ei}(0) \equiv 1 + \Psi_0 \approx 1 - \frac{\Phi_{ie}^*(0)}{k_B T}, \quad F_{ii}(0) \approx 0. \quad (13)$$

Поправки на взаимодействие зарядов, полученные из условий (10)–(13), в пределе слабой неидеальности

$\Gamma_D \ll 1$ близки к дебаевским. В пределе сильной неидеальности данные поправки имеют меньшее значение по сравнению с дебаевскими и демонстрируют квазикристаллическую зависимость от параметра Γ_D .

В области высоких плотностей и температур также учитывается короткодействующее отталкивание тяжёлых частиц (атомов, ионов и молекул) посредством потенциала мягких сфер $V_{SS}(r) = \varepsilon_{SS}(\sigma_c/r)^s$ [81], обобщённое на случай многокомпонентной смеси с различными радиусами компонентов:

$$\frac{\Delta F_{SS}}{N k_B T} = C_s y^{s/3} \frac{\varepsilon_{SS}}{k_B T} + \frac{s+4}{6} y^{s/9} \left(\frac{\varepsilon_{SS}}{k_B T} \right)^{1/3}, \quad y = \frac{3Y\sqrt{2}}{\pi}, \quad (14)$$

где эффективный параметр упаковки Y рассчитывается через диаметры каждого типа частиц $\sigma_j = 2r_j$ в соответствии с одножидкостным приближением:

$$Y = \frac{4\pi r_c^3}{3} = \frac{\pi \sigma_c^3}{6}, \quad r_c^3 = \frac{\sum_j n_j r_j^3}{\sum_j n_j}. \quad (15)$$

В выражении (14) C_s — константа Маделунга для заряженных мягких сфер. Параметры данного потенциала для водорода (дейтерия) для описания взаимодействий H_2-H_2 , H_2-H , $H-H$ выбираются в соответствии со сферически-симметричными частями эффективных потенциалов взаимодействия неэмпирического атом-атомного приближения [82]. Взаимодействие нейтральных частиц с заряженными не обсуждается.

Для учёта конденсированных состояний (жидкого и твёрдого) водорода (дейтерия) член притяжения в свободной энергии необходимо рассматривать совместно с отталкиванием в приближении мягких сфер. В данном случае суммарная поправка имеет вид

$$\Delta F_n^{\text{int}} = \Delta F_{SS} + \Delta F_{\text{attr}} = \Delta F_{SS} - \frac{BN_m^2}{V^2}, \quad (16)$$

где притяжение не зависит от температуры и учитывается в виде ван-дер-ваальсовой поправки [81].

3.3. Фазовый переход во флюиде водорода в рамках модели SAHA-D

В рамках модели SAHA-D с модифицированным соотношением диаметров атома и молекулы $R(1:2) = 0,6$ проведены расчёты состава и термодинамических свойств разогретого плотного дейтерия [44, 47–49]. Для адиабаты Гюгонио получено достаточно хорошее согласие результатов расчётов и экспериментов для нескольких начальных плотностей дейтерия [22, 30, 44, 56]. Найден скачок в изэнтропическом сжатии, который сопровождается резким изменением степени диссоциации и может быть связан с фазовым переходом, возникающим вследствие изменения компонентного состава. Получены изотермы при температурах выше 1500 К, достигающие критической точки при температуре 13500 К этого гипотетического фазового перехода. На изэнтропе при давлении 250 ГПа обнаружено увеличение степени диссоциации с 3 до 98%. За этим скачком степени диссоциации следует скачок параметра неидеальности, а также параметра электронного вырождения.

⁵ По поводу этой границы см. также [79, 80], где показано, что между свободными и связанными состояниями находятся промежуточные состояния многочастичных флуктуаций. Эти состояния не учитываются в химических моделях, но занимают всё больший интервал энергий с ростом плотности зарядов. Такой интервал является фактическим снижением потенциала ионизации.

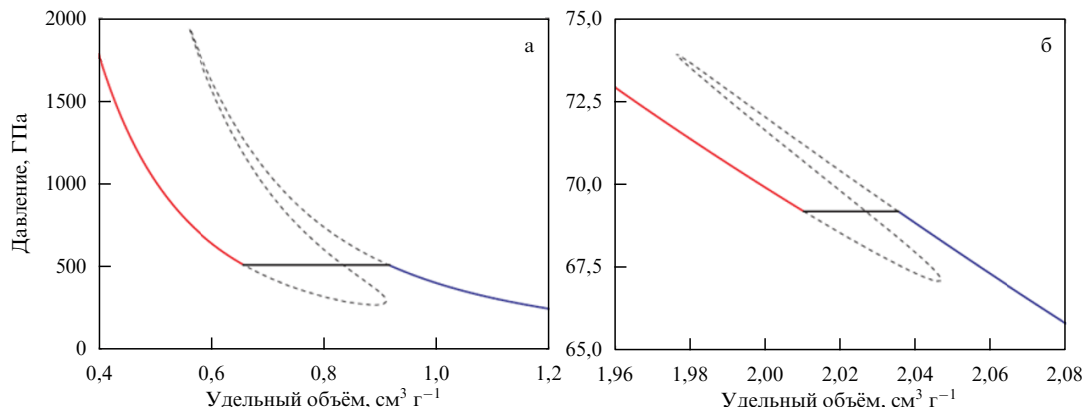


Рис. 2. Изотерма водорода при $T = 5000$ К [75]. (а) Фазовый переход первого рода вследствие смены основного нейтрального компонента с H_2 на H . (б) Фрагмент изотермы с фазовым переходом вследствие смены основного типа ионов с H_2^+ на H^+ .

В работе [75] проведён расчёт изотерм давления и электропроводности водорода в рамках химической модели плазмы SAHA-D при значениях температуры 1500, 3500 и 5000 К. Результаты расчёта изотермы 5000 К представлены на рис. 2. Было обнаружено существование двух областей в зависимости давления от обратной плотности, где плазма становится неустойчивой. Изотермы похожи на наклонённые кривые Ван-дер-Ваальса в области фазового перехода газ – жидкость. Определение давления и удельных объёмов перехода с одной устойчивой ветви на другую устойчивую ветвь производилось по правилу Максвелла.

Полученные изотермы имеют характерное для химической модели и ПФП перекрытие стабильной и метастабильной ветвей. Одновременно со скачком плотности на изотерме обнаружено резкое увеличение электропроводности с возрастанием плотности.

Изучение состава плазмы показывает, что первый "фазовый переход" связан со сменой сорта основного иона с H_2^+ на H^+ , а второй — со сменой основного нейтрального компонента плазмы с молекул H_2 на атомы H . После первого фазового перехода электронный газ становится вырожденным, а при высоких плотностях — сильно вырожденным, причём изменение параметра вырождения также происходит скачком при переходе из менее плотного состояния в более плотное. При низких плотностях состав соответствует классическим представлениям и является атомно-молекулярной смесью с малой добавкой заряженных частиц, число которых определяется условием электронейтральности плазмы.

При увеличении плотности наблюдается немонотонность плотностей каждого из компонентов, связанная с фазовыми переходами со скачкообразным изменением состава. Сначала заряженный компонент представляет собой смесь электронов и молекулярных ионов H_2^+ , а затем в результате фазового перехода ионы H_2^+ пропадают (как и молекулы H_2), и заряженный компонент переходит в электрон-протонную смесь, а вся плазма становится атомно-ионно-электронной. Во всём диапазоне плотностей состав определяется условиями химического и ионизационного равновесия и электронейтральности (баланс химических потенциалов компонентов), которые выполняются с высокой точностью.

Сравнения с экспериментальными данными не проводилось.

4. Первопринципные подходы

4.1. Теория функционала плотности Кона – Шэма.

Обменно-корреляционный функционал

В приближении Борна – Опенгеймера волновую функцию допустимо представить в виде произведения электронной $\psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_I)$ и ядерной $\Phi(\mathbf{R}_I)$ функций:

$$\Psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_I) = \psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_I)\Phi(\mathbf{R}_I), \quad (17)$$

где обозначение $(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_I)$ указывает на параметрическую зависимость волновой функции электронов от положения ядер. При этом электронная волновая функция $\psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_I)$ является решением уравнения для электронной подсистемы, находящейся в основном состоянии:

$$(\hat{T}_{ee} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne})\psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_I) = E_0(\mathbf{R}_I)\psi(\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_I), \quad (18)$$

где \hat{T}_{ee} — оператор кинетической энергии электронов, \hat{V}_{ee} — энергия кулоновского отталкивания электронов, \hat{V}_{ne} — энергия кулоновского взаимодействия электронов и ионов. Таким образом, неявно предполагается, что при движении ионов электроны остаются в основном состоянии.

Главное положение ТФП основывается на том, что важнейшие свойства системы взаимодействующих частиц могут быть выражены с помощью функционала электронной плотности, являющегося скалярной функцией трёх переменных. При этом распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ определяет всю информацию об основном состоянии и спектре возбуждений. Существование такого функционала для многоэлектронной системы, находящейся при нулевой температуре, было доказано в работе Кона и Хоэнберга [83] и позже обобщено в работе [84]. В работе Мермина [85] эти теоремы были доказаны для систем при конечной температуре. Практический способ построения функционала плотности приведён в работе Кона и Шэма [86].

В явном виде гамильтониан (18) системы взаимодействующих электронов можно записать как

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^n V_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i), \quad (19)$$

где потенциал взаимодействия электронов и неподвижных ядер (ионов) \hat{V}_{ne} записан в виде аддитивного внеш-

него потенциала V_{ext} . Идея Кона и Шэма состояла в замене гамильтониана сложной системы (19) на гамильтониан системы, для которой функционал плотности может быть вычислен в явном виде. При этом было выдвинуто предположение, что точная электронная плотность может быть заменена на плотность свободных невзаимодействующих электронов — электронных орбиталей Кона–Шэма с одночастичными волновыми функциями $\phi_i(\mathbf{r})$, удовлетворяющими условию ортонормированности $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. В рамках такого приближения электронная плотность имеет вид

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (20)$$

где f_i — заселённость электронных уровней, определяемая функцией распределения Ферми–Дирака. Энергию основного состояния системы взаимодействующих электронов в поле ядер можно представить в виде

$$E_0 = \min_{\rho=\rho_0} \left(E^{\text{KS}}[\{\phi_i\}] \right) \quad (21)$$

как минимум функционала энергии Кона–Шэма

$$E^{\text{KS}} = T_S[\{\phi_i\}] + E_{\text{ext}}[\rho] + E_{\text{H}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho]. \quad (22)$$

Первое слагаемое в (22) соответствует кинетической энергии системы невзаимодействующих электронов:

$$T_S[\{\phi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n f_i \langle \phi_i | \Delta | \phi_i \rangle, \quad (23)$$

состоящей из того же числа электронов и находящейся в поле того же внешнего потенциала, что и исходная система с полным взаимодействием. Второе слагаемое соответствует энергии взаимодействия с внешним потенциалом, который в большинстве случаев является потенциалом взаимодействия электронов и ядер:

$$E_{\text{ext}}[\rho] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (24)$$

Третье слагаемое соответствует классической электростатической энергии взаимодействия электронов и рассчитывается на основе потенциала Хартри

$$E_{\text{H}}[\rho] = \int V_{\text{H}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}'. \quad (25)$$

Последнее слагаемое в функционале Кона–Шэма — это обменно-корреляционный функционал $E_{\text{XC}}[\rho]$, который одновременно включает в себя обменные и корреляционные эффекты, и представляет собой разность между точной энергией многоэлектронной системы и её разложением (22) по методу Кона–Шэма на три первых слагаемых:

$$E_{\text{XC}} = (T - T_S) + (U - E_{\text{H}}). \quad (26)$$

Выражение (26) — это сумма двух слагаемых, первое из которых есть разность кинетической энергии взаимодействующих и свободных электронов, а второе — разность точной энергии кулоновского взаимодействия и энергии Хартри.

Варьируя функционал (22) по плотности при условии сохранения полного числа электронов, получаем систему

уравнений Кона–Шэма:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (27)$$

где E_i — уровни энергии электронов. Систему уравнений (27) можно переписать в следующем виде:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V^{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = H^{\text{KS}} \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (28)$$

если ввести одноэлектронный гамильтониан H^{KS} с локальным эффективным потенциалом $V^{\text{eff}}(\mathbf{r})$, учитывающим многочастичные эффекты за счёт обменно-корреляционного потенциала:

$$V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho}.$$

Для случая отличных от нуля температур проводится вариация свободной энергии $F[\rho] = E^{\text{KS}}[\rho] - TS[\rho]$, где энтропия имеет вид

$$S = -\sum_i f_i \ln f_i + \sum_i (1 - f_i) \ln (1 - f_i).$$

Решение системы уравнений (28) находится в рамках самосогласованного подхода. На первом этапе задаётся затравочная плотность заряда $\rho_1(\mathbf{r})$, для которой вычисляется эффективный потенциал $V_1^{\text{eff}}(\mathbf{r})$. Далее находятся волновые функции $\phi_i(\mathbf{r})$, уровни энергии E_i и соответствующие им заселённости f_i . Затем по формуле (20) рассчитывается уточнённое значение электронной плотности $\rho_2(\mathbf{r})$. Далее процедура повторяется, пока не будет достигнута сходимость.

Для применения ТФП при описании реальных систем важным является используемое приближение для аппроксимации неизвестного обменно-корреляционного функционала $E_{\text{XC}}[\rho]$. Как оказалось, для обменно-корреляционной энергии можно найти удачную аппроксимацию, которая обуславливает успех ТФП в практических приложениях.

Наиболее простой способ учёта обменно-корреляционного взаимодействия в рамках ТФП получен в приближении локальной плотности (Local-Density Approximation, LDA). Предполагается, что электронная плотность слабо меняется с расстоянием, тогда обменно-корреляционную энергию можно представить как локальную функцию плотности. В рамках LDA обменно-корреляционный функционал имеет вид

$$E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}, \quad (29)$$

где $\varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r}))$ — обменно-корреляционная энергия на одну частицу в однородном электронном газе с плотностью $\rho(\mathbf{r})$. В настоящее время наиболее распространённая в расчётах параметризация для функционала $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho]$ была предложена в работе [87].

Приближение обобщённых градиентов (Generalized Gradient Approximation — GGA) учитывает неоднородность распределения электронной плотности. Для этого выражение для обменно-корреляционной энергии разлагается по степеням градиента плотности и находят

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\rho] = E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho] + \int \varepsilon_{\text{XC}}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (30)$$

Существует множество различных обменно-корреляционных функционалов в приближении GGA. Наибольшее распространение получила параметризация PBE (Perdew – Burke – Ernzerhof), предложенная в работе [88].

В методе metaGGA [89] невзаимодействующая плотность кинетической энергии используется при построении плотности обменно-корреляционной энергии. Предложены подходы [90], в которых обменно-корреляционный функционал явным образом зависит от орбиталей Кона – Шэма $\phi_i(\mathbf{r})$ и необходимо использовать обобщённую формулировку ТФП, поскольку результирующий потенциал становится орбитально-зависимым, что делает недействительной оригинальную формулировку теорем Хоэнберга – Кона. Тем не менее использование орбиталей по-прежнему позволяет строго формулировать ТФП. Наиболее распространённым примером орбитально-зависимого функционала является гибридный функционал, включающий в себя часть точного обмена из теории Хартри – Фока [91].

Наиболее известными гибридными функционалами являются PBE0 [92] и HSE (Heyd – Scuseria – Ernzerhof) [93], в которых используется четверть обмена Хартри – Фока и три четверти PBE. Эти функционалы позволяют более точно воспроизвести ширину запрещённой зоны на уровне Ферми, однако требуют значительно больших вычислительных затрат по сравнению со стандартными функционалами. Альтернативой гибридным функционалам являются методы многочастичных функций Грина — приближение GW [94, 95].

Обменно-корреляционные функционалы в приближении LDA и GGA также не могут описывать дисперсионные взаимодействия, что приводит к ошибкам при описании термодинамических свойств в области низкого давления, где важны слабые дисперсионные взаимодействия между молекулами. Такие взаимодействия учитываются при использовании функционалов vdW-DF [96 – 99] и полуэмпирических, зависящих от плотности, поправок [100].

4.2. Квантовый метод молекулярной динамики

В рамках этого метода траектории ионов с массами M_I находятся интегрированием классических уравнений движения Ньютона:

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = \mathbf{F}_I. \tag{31}$$

Силы \mathbf{F}_I , входящие в систему (31), определяются на основе расчёта электронной структуры в рамках ТФП по формуле

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= - \frac{dE}{d\mathbf{R}} = \\ &= - \frac{d}{d\mathbf{R}} \left(\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \langle \phi_{\mathbf{k}} | H^{KS}(\mathbf{r} : \mathbf{R}) | \phi_{\mathbf{k}} \rangle + U(\mathbf{R}, Z) \right) = \\ &= - \left(\sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \left\langle \phi_{\mathbf{k}} \left| \frac{\partial H^{KS}(\mathbf{r} : \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} \right| \phi_{\mathbf{k}} \right\rangle + \frac{\partial U(\mathbf{R}, Z)}{\partial \mathbf{R}} \right), \end{aligned} \tag{32}$$

где использовано преобразование из теоремы Гельмана – Фейнмана [101].

Общая схема расчёта представлена на рис. 3. Схема содержит центральный цикл, в котором на каждом шаге по времени параллельно рассчитываются координаты



Рис. 3. Общая схема расчёта в рамках квантового метода молекулярной динамики. Расчёт зонной структуры (выделен курсивом) проводится для кристаллической решётки и не усредняется по времени, в отличие от других параметров.

и скорости ионов, распределение плотности, волновые функции и уровни энергии электронов. Входными параметрами задачи являются геометрия расчётной ячейки, количество атомов, их начальные координаты $\mathbf{R}_I(0)$ и скорости $\mathbf{V}_I(0)$.

Для заданной конфигурации атомов, находящейся в периодических граничных условиях, определяется решение системы уравнений Кона – Шэма (28) в виде суммы плоских волн. Для периодической системы исходя из теоремы Блоха каждую волновую функцию можно представить в виде

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \tag{33}$$

где функция $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ имеет ту же периодичность, что и рассматриваемая система. В базисе плоских волн функцию $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ можно разложить по векторам обратной решётки \mathbf{G} :

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{h^2|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2/2m \leq E_{cut}} c_{\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}), \tag{34}$$

где E_{cut} — энергия ограничения набора плоских волн. Волновой вектор \mathbf{k} лежит в пределах первой зоны Бриллюэна (BZ). На практике конечная сетка \mathbf{k} -точек, задаваемая, например, по схеме Монкхорста – Пака [102], используется для выборки зоны Бриллюэна.

Заметим, что для аперидических систем, таких как жидкость, понятие периодичности, безусловно, искусственно. Однако эти системы можно рассматривать в рамках подхода суперъячейки, когда соответствующие системы помещаются в ячейки с большим числом частиц без внутренней периодичности, чтобы минимизировать взаимодействие между повторяющимися образами.

В базисе плоских волн достаточно сложно описывать сильно локализованные электронные состояния с быстрыми колебаниями волновой функции на расстояниях, близких к сердцевине атома. Для решения данной проблемы проводится разделение электронов на энергетически более глубокие электроны остова и валентные электроны. Для последних решается система уравнений Кона – Шэма с эффективным потенциалом, учитывающим влияние электронов сердцевины атома в рамках

псевдопотенциального подхода. Используется потенциал спроектированных присоединённых волн (Projector-Augmented Wave — PAW) [103]. В общем случае для тяжёлых элементов также важен учёт релятивистских эффектов [104–107]. Однако для лёгких элементов, таких как водород, данные эффекты малы, поэтому спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь.

Для описания обменно-корреляционного взаимодействия вводится функционал с параметризацией PBE. В качестве решения системы уравнений Кона–Шэма получаем распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, электронные орбитали $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и соответствующие им уровни энергии $E_{\mathbf{k}}$. Далее на основе расчёта энергии основного состояния системы $E_0[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{R}_I]$ вычисляем силы взаимодействия между ионами по формуле (32) и, используя их, численно решаем систему уравнений движения (31).

Расчёты проводятся для канонического ансамбля. Температура ионов регулируется посредством термостата Ноэ–Хувера [108, 109]. Равная ей температура электронов задаётся как параметр распределения Ферми–Дирака, определяющего заселённость электронных уровней $f_{\mathbf{k}}$. Данный цикл продолжается до окончания заданного количества шагов по времени.

По координатам и скоростям ионов и силам на каждом шаге по времени для ионов находятся мгновенные значения корреляционных и автокорреляционных функций, давления, коэффициентов диффузии и вязкости, проводимость. Так как функционал энергии не содержит кинетическую энергию ионов, для определения полного давления вносится поправка в виде давления идеального газа ионной компоненты:

$$P = \frac{\rho_i}{\mu} RT + P_{\text{ext}}, \quad (35)$$

где ρ_i — ионная плотность, μ — молярная масса ионов, R — газовая постоянная, T — температура системы. Внешнее давление можно определить как отрицательное значение от среднего диагональных элементов тензора напряжений:

$$P_{\text{ext}} = -\frac{1}{3} \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha\alpha}. \quad (36)$$

Полученные результаты усредняются по набору равновесных ионных конфигураций, полученных вдоль рассчитанной траектории.

Для кристалла также можно проанализировать зависимость уровней энергии $E_i(\mathbf{k})$ от направления вектора \mathbf{k} в зоне Бриллюэна. При этом колебания решётки усредняются по времени, после чего находится элементарная ячейка для полученной структуры. Далее рассчитывается зонная структура. Таким образом, в отличие от других параметров, зонная структура не усредняется по конфигурациям, а находится для элементарной ячейки усреднённой решётки. Поэтому на рис. 3 данный параметр выделен курсивом.

4.3. Оптические свойства и электропроводность

На основе расчёта электронных орбиталей $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и уровней энергии $E_{\mathbf{k}}$ для набора ионных конфигураций можно определить следующие электронные характеристики системы: плотность электронных состояний, электропроводность и коэффициент отражения. При этом используется нелокальный функционал HSE [93], позволяющий более точно оценить ширину щели между

связанными и свободными электронными состояниями.

Оптические свойства определяются на основе расчёта мнимой части диэлектрической проницаемости, для которой используется выражение для продольного тензора диэлектрической проницаемости в длинноволновом пределе [110]:

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(2)}(\omega) = & \frac{1}{3} \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \times \\ & \times \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} [f(E_{i,\mathbf{k}}, T) - f(E_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q}, T)] \times \\ & \times |\langle u_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q} | u_{i,\mathbf{k}} \rangle|^2 \delta(E_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q} - E_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (37) \end{aligned}$$

где \mathbf{q} — волновой вектор падающего излучения, \mathbf{e}_α — единичный вектор, определяющий направление декартовой оси, соответствующей координате α . Суммирование по индексу α , умноженное на $1/3$, является усреднением по трём пространственным координатам.

Из-за конечного объёма моделируемой системы и, как следствие, дискретности собственных значений $E_{i,\mathbf{k}}$ δ -функция, входящая в формулу (37), должна быть уширена. Для этого используется приближение δ -функции в виде функции Гаусса с конечной шириной ΔE :

$$\delta(E) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta E}} \exp\left(-\frac{E^2}{2(\Delta E)^2}\right). \quad (38)$$

Данное приближение является стандартным для расчёта оптических свойств в рамках ТФП [111–115]. Величина ΔE принимается настолько малой, насколько это возможно без появления локальных колебаний мнимой диэлектрической проницаемости, возникающих из-за дискретности спектра собственных значений [112–114]. В работе [112] предложен метод определения минимально возможной ширины ΔE как среднего значения произведения разностей энергий соседних уровней и соответствующих им заселённостей:

$$\Delta E_{\text{min}} = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \frac{1}{N_b} \sum_{n,\mathbf{k}} |(E_{n+1,\mathbf{k}} - E_{n,\mathbf{k}})(f_{n+1,\mathbf{k}} - f_{n,\mathbf{k}})|, \quad (39)$$

где N_b — число электронных орбиталей, $N_{\mathbf{k}}$ — число \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна.

В общем случае, зная мнимую диэлектрическую проницаемость, динамическую электропроводность можно рассчитать как

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega \varepsilon^{(2)}(\omega)}{4\pi}. \quad (40)$$

Выражение (40) совместно с выражением для диэлектрической проницаемости (37) даёт значение электропроводности, равное нулю при частоте $\omega = 0$. Эта функция не является аналитической в нуле. Поэтому для определения статической электропроводности, как правило, используется значение предела зависимости $\sigma(\omega)$ справа от 0. Одним из наиболее распространённых методов определения значения $\sigma(0)$ является линейная экстраполяция двух ближайших к нулю по частоте точек зависимости $\sigma(\omega)$ [111–114].

Формула (40) справедлива для любых проводников: металлов, полуметаллов, полупроводников, плаз-

мы, сред с низкой проводимостью и др. Для сред с высокой проводимостью, где зависимость динамической электропроводности от частоты в области малых частот имеет лоренцевский профиль, помимо линейной аппроксимации возможна аппроксимация формулой Друде $\sigma_D(\omega) = \sigma_0/(1 + \omega^2\tau_{\text{eff}}^2)$ [111–113]. Такой подход позволяет оценить, помимо статической электропроводности σ_0 , эффективное время релаксации τ_{eff} .

Описанные методы определения статической электропроводности используются как для состояния флюида или плазмы, так и для твёрдого тела [111–115]. В последнем случае применимы также более точные методы расчёта тензора статической электропроводности по формуле Друде [116]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}(0) &= e^2 \tau_{\text{tr}} \left(\frac{n_c}{m_e} \right)_{\text{eff}} = \\ &= \tau_{\text{tr}} \frac{e^2}{\Omega} \sum_{i,\mathbf{k}} \left(\frac{\partial E_{i,\mathbf{k}}}{\partial \hbar k_x} \right) \left(\frac{\partial E_{i,\mathbf{k}}}{\partial \hbar k_\beta} \right) \left(-\frac{\partial f}{\partial E_{i,\mathbf{k}}} \right), \quad (41) \end{aligned}$$

где τ_{tr} — транспортное время релаксации, содержащее в себе различные эффекты рассеяния. В общем случае $1/\tau_{\text{tr}} = 1/\tau_{\text{imp}} + 1/\tau_{\text{ep}} + 1/\tau_{\text{C}}$, где величина $1/\tau_{\text{imp}}$ — частота рассеяния на примесях, $1/\tau_{\text{ep}}$ — частота электрон-фононного рассеяния, $1/\tau_{\text{C}}$ — частота кулоновского рассеяния. Для результатов, приведённых в настоящем обзоре для твёрдого тела, предполагалось, что основным механизмом рассеяния является электрон-фононный, для определения времени релаксации которого использовалось приближённое выражение $1/\tau_{\text{ep}} \approx k_{\text{B}}T/\hbar$ [116].

Полученные результаты усредняются по набору конфигураций вдоль молекулярно-динамической траектории.

4.4. Квантовый метод Монте-Карло для интегралов по путям

Фейнмановское представление квантовой статистической механики [117] позволило разработать целую группу новых численных методов, претендующих по своей постановке на характер строгих методов *ab initio*. Квантовый метод Монте-Карло (метод Монте-Карло на интегралах по путям, Path-Integral Monte Carlo, PIMC) впервые предложен в [118] для бозе-систем и в [119] для ферми-систем; воспроизведён в [120] со ссылкой на оригинальные работы. Этот метод получил дальнейшее развитие в Объединённом институте высоких температур РАН (Москва), университете г. Киля (Германия) (см. [121–125] и содержащиеся там ссылки) и в США [126–129]. Обзор работ для самых различных систем приведён в книгах [76, 130, 131]. Моделировалась не только плотная электрон-ионная, но и кварк-глюонная плазма (см. [76], главы 11, 12 и ссылки там). Отметим, что первая попытка выйти за рамки химической модели, использовав этот метод, сделана в [22].

Метод Монте-Карло на интегралах по путям является весьма сложным в вычислительном отношении. В связи с этим появились упрощённые варианты: вариационный (VMC) [132, 133] и диффузионный (DMC) [134] методы Монте-Карло.

В противоположность ТФП-методам, подходы, основанные на фейнмановском представлении квантовой статистической механики, в принципе являются точными, поскольку точным является само представление. Поэтому результаты, полученные в рамках этих мето-

дов, могли бы стать эталонными. Однако для этого надо преодолеть серьёзные вычислительные трудности реализации этих методов, в особенности для вырожденных ферми-частиц. Остановимся на последнем вопросе подробнее, изложив, однако, только общую идею.

Проблема корректного учёта обмена, т.е. перестановок для электронов, была подчёркнута уже в первых работах [118, 119]. Дело в том, что в этом случае в выражение для статистической суммы входят как положительные, так и отрицательные члены, соответствующие нечётным перестановкам. Эти члены нельзя истолковывать как вероятности, а потому к ним нельзя адаптировать и алгоритм Метрополиса. Чтобы преодолеть эту трудность, в [118] было предложено сохранить статистическую сумму, выраженную через определители. В этом случае все слагаемые в сумме остаются положительными, и для вычислений можно использовать идею алгоритма Метрополиса. Однако при этом в выражения для вероятностей одношаговых переходов войдут отношения определителей.

Для вычисления таких отношений Филиновым [121] был разработан специальный алгоритм, учитывающий, что ранг определителя равен числу частиц в системе, а ранг миноров определителя, возникающих при перестановках электронов, меньше и соответствует степени вырождения. В этом алгоритме вычисление отношения определителей сведено к вычислению отношения миноров. Идея процедуры использовалась далее в [76, 121–125]. Рассматривались системы электронов всё большего размера и со всё большей степенью вырождения.

Алгоритм [76, 119, 121–125] весьма сложен в программировании и, насколько нам известно, не был воспроизведён другими исследователями. Сеперли [126–129, 131] пошёл по пути радикального упрощения задачи, предложив приближение фиксированных узлов (fixed-node). По существу, в его алгоритме произвольно выброшены из расчёта все отрицательные перестановки, а к оставшейся сумме знакоположительных слагаемых применена процедура Метрополиса. Критика [76, 121, 123, 135–138] этого подхода была оставлена Дэвидом Сеперли без ответа⁶.

Метод Монте-Карло на интегралах по путям предназначен для исследования свойств только равновесных систем. Этот метод не может быть использован для изучения динамических процессов, развивающихся во времени. В целях моделирования последних был предложен метод молекулярной динамики на интегралах по путям (Path Integral Molecular Dynamics, PIMD) [130].

Методы, основанные на фейнмановском представлении квантовой статистической механики, принципиально являются точными ввиду строгости фейнмановского представления. Однако они получили заметно меньшее распространение, чем ТФП-методы, ввиду серьёзных вычислительных трудностей их реализации и требуемого машинного времени. По этим же причинам в имеющиеся реализации также вносятся приближения с неясной оценкой погрешности.

⁶ Отмечу, что несколько раз при личных встречах обращался к Дэвиду с этим вопросом, однако Дэвид уклонялся от ответа, ограничившись замечанием, что у него есть серьёзные возражения к "подходу Филинова", не поясняя суть этих возражений. Не ссылается Дэвид и на пионерскую книгу [119], хотя, как он сам мне сказал, отлично знает эту книгу и имеет её перевод. (Примеч. Г.Э. Нормана.)

5. Плазменный фазовый переход во флюиде водорода

В этом разделе рассмотрены термодинамические и электронные свойства флюида водорода в области фазового перехода флюид–флюид, полученные в рамках различных первопринципных методов.

5.1. Результаты *ab initio* моделирования

В работе [139] свойства флюида водорода исследовались методами первопринципной молекулярной динамики в рамках ТФП в ансамбле с постоянным давлением в диапазоне значений 75–175 ГПа при температурах выше линии плавления. Протоны рассматривались как классические частицы в рамках метода молекулярной динамики Кара–Паринелло (CPMD) [140]. На изотерме 1500 К при давлении 125 ГПа обнаружено скачкообразное увеличение плотности на 6%, сопровождающееся закрытием щели на уровне Ферми на плотности электронных состояний (что указывает на металлизацию) и исчезновением молекулярного пика на профиле парной корреляционной функции, что трактовалось как распад молекул водорода на атомы.

Фазовый переход первого рода флюид–флюид обнаружен также в [141, 142] в рамках квантового метода молекулярной динамики (МД) в каноническом ансамбле (NVT) при давлении 200 ГПа и температуре 1000 К. В работах [143, 144] получен непрерывный переход в состояние атомарного флюида водорода без фазового перехода первого рода в рамках молекулярной динамики и ТФП в диапазоне температур от 1000 до 4000 К и давлении 200 ГПа.

Фазовый переход первого рода флюид–флюид был получен в работе [145] с помощью квантового метода молекулярной динамики в рамках ТФП для конечной температуры электронов с функционалом PBE для описания обменно-корреляционного взаимодействия. В диапазоне температур 800–1400 К разрыв плотности на изотермах между атомарной и молекулярной фазами не превышал 2%. В работе [145] также было продемонстрировано, что наличие перехода (непрерывного или первого рода) крайне чувствительно к размерным эффектам (количеству частиц в расчётной ячейке), поскольку расчёт для небольших систем не демонстрирует наличия скачка плотности на изотерме. Размер расчётной ячейки в [145] сопоставим с размером системы, рассматриваемой [139, 141, 142] в рамках CPMD, и значительно больше используемого в [143, 144], что объясняет отсутствие разрыва плотности на изотерме в последних работах.

В работе [146] был использован подход, во многом аналогичный [145]. Получена линия равновесия фаз, стартовая с критической точки с температурой в диапазоне 1500–2000 К и давлением 120 ГПа и имеющая отрицательный наклон. При фазовом переходе первого рода, так же как и в работах [139, 141, 142, 145], обнаружена диссоциация молекул, сопровождающаяся резким возрастанием электропроводности. При этом более высокие по сравнению с данными [145] значения критической температуры можно отнести к недостаточной сходимости результатов [146] по числу частиц и \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна. Результаты [145] следует считать наиболее достоверными среди полученных в рамках ТФП с функционалом PBE.

Для моделирования фазового перехода во флюиде водорода в рамках ТФП также использовались гибридные функционалы. В работе [147] применение функционала HSE приводит к заметному увеличению давления фазового равновесия при заданной температуре. Так, при $T = 1200$ К давление возрастает на 50 ГПа до 205 ГПа по сравнению с результатами, полученными для функционала PBE [145]. Критическая температура возрастает до 2200 К, что также, возможно, является следствием недостаточной сходимости результатов по числу частиц, поскольку моделирование с использованием гибридного функционала требует значительно больше вычислительных ресурсов по сравнению с PBE. Результаты [147] для функционала HSE были получены при заметно меньшем количестве частиц.

В [148, 149] использованы нелокальные функционалы vdw-DF и vdw-DF2 [96–99], дополнительно учитывающие корреляции, связанные с дисперсионным взаимодействием. Учёт дисперсионного взаимодействия приводит к ещё большему увеличению давления фазового равновесия. При $T = 1200$ К давление возрастает до 255 ГПа в случае функционала vdw-DF (+100 ГПа по сравнению с PBE) и до 365 ГПа в случае функционала vdw-DF2 (+210 ГПа по сравнению с PBE). Таким образом, результаты моделирования фазового перехода во флюиде водорода заметным образом зависят от вида обменно-корреляционного функционала [150, 151].

Моделирование образования проводящего флюида водорода проводится и в рамках различных методов Монте-Карло, таких как QMC (Quantum Monte Carlo) [152, 153], PIMC [129] и CEIMC (связанный электронный Монте-Карло) [154, 155]. Среди первопринципных методов моделирования квантовые методы Монте-Карло лучше обеспечивают баланс между точностью и вычислительными ресурсами при исследовании фазового перехода во флюиде водорода [156]. В частности, данный подход лишён недостатка ТФП, связанного с сильной зависимостью результатов от вида обменно-корреляционного функционала.

В работе [157] промоделирован фазовый переход в жидком водороде в рамках метода QMC. Показано, что фазовый переход первого рода происходит при давлениях, более чем на 200 ГПа превышающих значения, рассчитанные в рамках ТФП. Также обнаружено существование смешанной атомарно-молекулярной фазы, образующейся при давлении 400 ГПа [158]. В более поздней работе [159] установлено, что давления фазового перехода, полученные в работах [157, 158], завышены более чем на 200 ГПа в силу недостаточной сходимости результатов по числу частиц в расчётной ячейке.

В работах [149, 160, 161] вычислено наиболее точное в рамках подхода CEIMC положение кривой фазового равновесия. О переходе первого рода свидетельствует разрыв удельного объёма на изотерме, диссоциация молекул, скачок электропроводности и делокализация электронов. Данные [149] достаточно хорошо согласуются с линией металлизации флюида водорода, полученной в эксперименте [66]. В работе [160] проведён анализ структуры металлической фазы и показано возникновение делокализации электронов, но при этом отсутствуют устойчивые молекулярные ионы. Фазовый переход также сопровождается резким возрастанием электронной теплопроводности и поглощения [161].

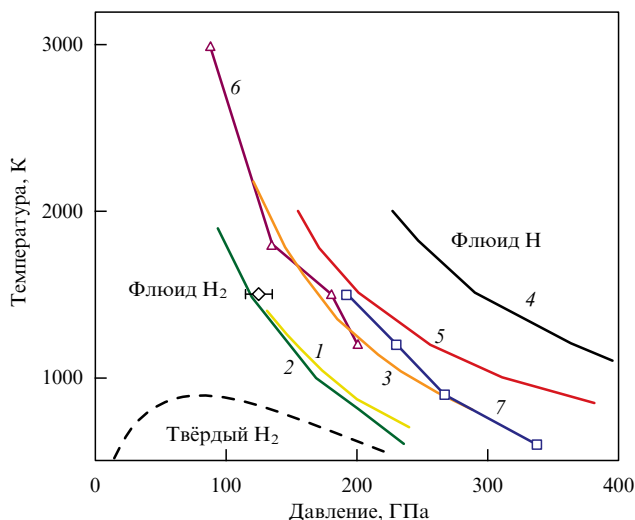


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Различные теоретические первопринципные модели флюида водорода. Чёрная штриховая линия — линия плавления [67]. Чёрный ромб — точка фазового равновесия, полученная в [139] в рамках CPMD. Результаты ТФП с различными функционалами: РВЕ — жёлтая линия 1 [145] и зелёная линия 2 [146]; HSE — оранжевая линия 3 [147]; vdW-DF2 — чёрная линия 4 [148]; vdW-DF — красная линия 5 [149]. Результаты, полученные в рамках методов Монте-Карло: QMC — фиолетовые треугольники, соединённые линией 6 [159]; CEIMC — синие квадраты 7 [149].

В отличие от данных [157–159], результаты подхода CEIMC указывают на отсутствие фазового перехода первого рода при образовании частично диссоциированного состояния. При этом предполагается, что диссоциация молекул происходит скачком одновременно с возрастанием электропроводности.

В работе [162] исследуется энергетическая щель на плотности состояний на уровне Ферми в рамках метода CEIMC для расчёта электронной структуры флюида водорода. Метод расчёта величины щели предложен в работах [163, 164]. Показано, что ниже критической точки происходит скачок, совпадающий с диссоциацией молекул водорода, тогда как в области выше критической точки диссоциация молекул происходит раньше закрытия щели. Скачок величины щели при фазовом переходе достаточно мал, что также можно соотнести с достаточно малой величиной скачка плотности на изотермах [145–149].

Результаты расчётов кривых фазового равновесия флюида водорода, полученные с помощью первопринципных подходов, представлены на рис. 4. Рассчитанные кривые расположены выше линии плавления [67]. Используются методы CPMD, ТФП с различными обменно-корреляционными функционалами и методы Монте-Карло.

Фазовый переход, полученный при моделировании, сходен с предсказанием ПФП [1–3]. Наблюдаемая плотность в 10 раз превышает плотность твёрдого водорода в тройной точке, равную $0,1 \text{ г см}^{-3}$. Температуры составляют около 1000 К или несколько тысяч кельвин. Можно сделать вывод, что природа ионизации в таких условиях связана только с ионизацией давлением, её механизм носит коллективный характер; это существенно отличается от уравнения Саха и химической модели, использованной в [1–3].

5.2. Ионизация молекул при фазовом переходе во флюиде водорода

В серии работ [165–168] обнаружено, что при фазовом переходе флюид–флюид в разогретом плотном водороде происходит ионизация молекул водорода H_2 с образованием ионов или структур с межпротонными расстояниями, как в молекулярных ионах H_2^+ и H_3^+ . Вывод сделан на основе анализа протон-протонных ПКФ, т.е. зафиксированы не сами ионы H_2^+ и H_3^+ , а максимумы разности ПКФ до фазового перехода и после на межпротонных расстояниях 1,06 и 0,92 Å, характерных для этих ионов.

5.2.1. Метод расчёта. Применены *ab initio* молекулярная динамика и техника квантовых вычислений, основанная на ТФП с функционалом РВЕ. Расчётная ячейка, находящаяся в периодических граничных условиях, содержит 512 атомов водорода. Энергия обрезания базиса плоских волн выбиралась равной 1200 эВ, что обеспечивает сходимость результатов. При расчёте давления и парной корреляционной функции протонов используется k -точка среднего значения Балдереша [169]. Справедливость использования РВЕ и достаточность одной k -точки для данной задачи показана в [145]. Для расчётов электропроводности используется k -сетка Монкхорста–Пака $3 \times 3 \times 3$, что обеспечивает сходимость результатов. Расчёты проводятся с использованием пакета VASP [170–173].

Динамическая электропроводность определяется по формуле (40). Плотность состояний электронов (Density Of States, DOS) рассчитывается основе уровней энергии, полученных при решении системы уравнений Кона–Шэма. ПКФ рассчитываются непосредственно по траекториям молекулярной динамики. Расчёты проводятся для канонического ансамбля. Температура ионов регулируется посредством термостата Нозе–Хувера. Равная ей температура электронов задаётся в распределении Ферми–Дирака.

Система выходит на равновесие примерно за 4 пс. Затем термостат отключается. Давление и ПКФ усредняются за следующие 4–15 пс. Длина траекторий молекулярной динамики увеличивается для двухфазной области, где возникает плато на изотерме. Исследуемый диапазон плотностей $\rho = 0,6–1,8 \text{ г см}^{-3}$. Рассмотрены температуры $T = 700–2500 \text{ К}$.

5.2.2. Результаты расчётов. Протон-протонные ПКФ $g(r)$ рассчитаны в диапазоне плотностей водорода, при которых ожидается фазовый переход. Результаты для плотностей $0,9 \text{ г см}^{-3}$ (красная линия) и $0,92 \text{ г см}^{-3}$ показаны на рис. 5а. Плотность $0,9 \text{ г см}^{-3}$ соответствует диэлектрической фазе, $\rho = 0,92 \text{ г см}^{-3}$ — проводящему состоянию. Максимальные значения $g(d_{\text{H}_2})$ и близкие к нулевым значения $g(d_{\text{H}_2^+})$ и $g(d_{\text{H}_3^+})$ означают, что разогретый плотный водород является молекулярной жидкостью до фазового перехода, что полностью согласуется со всеми результатами, упомянутыми ранее. Межатомное расстояние в молекуле водорода $d_{\text{H}_2} = 0,74 \text{ Å}$.

Межатомные расстояния в молекулярных ионах водорода H_2^+ и H_3^+ составляют $d_{\text{H}_2^+} = 1,06 \text{ Å}$ и $d_{\text{H}_3^+} = 0,92 \text{ Å}$ соответственно. Значения $g(d_{\text{H}_2})$ уменьшаются, а значения $g(d_{\text{H}_2^+})$ и $g(d_{\text{H}_3^+})$ резко возрастают в узком диапазоне плотностей, где происходит фазовый переход. Это означает, что количество молекул H_2 резко уменьшается при

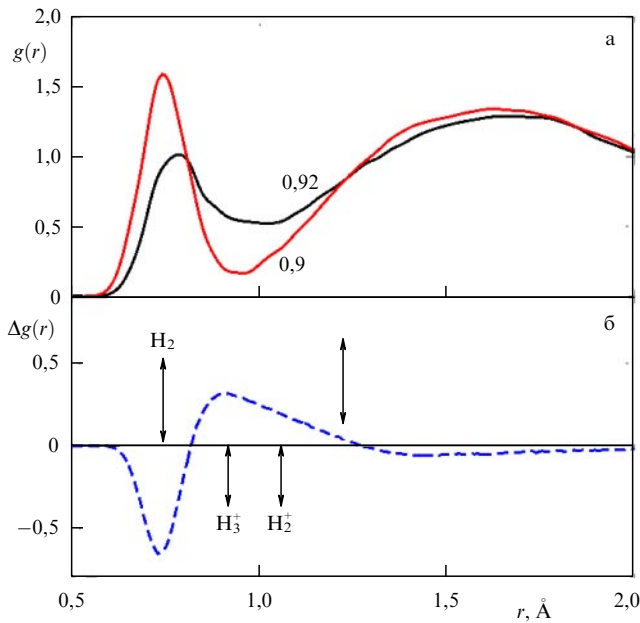


Рис. 5. (В цвете онлайн.) (а) Протон-протонные парные корреляционные функции разогретого плотного водорода при температуре 1000 К и значениях плотности $0,9 \text{ г см}^{-3}$ (красная линия) и $0,92 \text{ г см}^{-3}$ (чёрная линия). (б) Разность ПКФ $\Delta g(r)$, расстояния между протонами в молекуле водорода H_2 и молекулярных ионах H_2^+ и H_3^+ обозначены стрелками. Крайняя правая стрелка соответствует среднему расстоянию между протонами при заданном значении плотности.

фазовом переходе и возникают структуры или кластеры с межпротонными расстояниями, как у молекулярных ионов H_2^+ и H_3^+ .

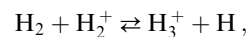
Для более наглядной иллюстрации того, что именно данный эффект имеет место при фазовом переходе, предлагается следующая процедура. Пусть $g_1(r)$ и $g_2(r)$ соответствуют ПКФ, которые расположены наиболее близко по плотности к фазовому переходу до и после него. Результаты для функции $\Delta g(r) = g_2(r) - g_1(r)$ при $T = 1000 \text{ К}$ показаны на рис. 5б. Функция $\Delta g(r)$ близка к нулю при $r > 2 \text{ \AA}$. Это подтверждает вывод о том, что дальний порядок не реагирует на фазовый переход.

5.2.3. Механизм ПФП. Наиболее важным результатом рис. 5б является то, что функция $\Delta g(r)$ имеет глубокий минимум при $r = d_{\text{H}_2}$ и ярко выраженный максимум при $r = d_{\text{H}_3^+}$. Справа к максимуму примыкает удлиненное монотонно спадающее крыло, накрывающее своим концом расстояние $r = d_{\text{H}_2^+}$. Появление указания на образование молекулярных ионов H_2^+ неудивительно, поскольку такие ионы отмечаются во всех химических моделях плазмы [14–18]. Однако этот процесс не рассматривается там как механизм ПФП. В нашем же случае одновременно происходят два процесса: резкое уменьшение концентрации молекул H_2 (глубокий минимум при $r = d_{\text{H}_2}$) и возникновение молекулярных ионов.

Поясним, что механизм фазового перехода не может быть связан с простой диссоциацией молекул водорода с образованием атомов. В рамках механизма $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ должна происходить последующая ионизация атомов водорода с образованием протонов и свободных электронов, что могло бы объяснить возрастание электропроводности. Оценка суммарной энергии образования свободных электронов в таком двухстадийном процессе

для случая разреженной плазмы даёт величину необходимой энергии $18,07 \text{ эВ} = 4,47 \text{ эВ} (\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}) + 13,6 \text{ эВ} (\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e})$. А энергия образования свободных носителей заряда в процессе одностадийной ионизации молекул водорода, $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}$, меньше, чем в первом механизме, и составляет около $15,5 \text{ эВ}$. Таким образом, процесс возникновения свободных электронов в случае образования молекулярных ионов H_2^+ энергетически более выгоден.

А вот то, что возникают ионы H_3^+ , причём с таким ярким максимумом на зависимости $\Delta g(r)$, стало новым и неожиданным эффектом, поскольку в химические модели этот ион не включался. Однако известно, что при частичной ионизации молекул водорода возможно образование протонного комплекса H_3^+ в рамках обратной реакции



которая является наиболее вероятной реакцией образования катионов H_3^+ в разреженной плазме [174].

5.2.4. Эффекты плотности. Приведённые рассуждения относятся к плазме при умеренных давлениях. Отмеченные качественные закономерности должны сохраняться и при повышении давления. Эффекты плотности приводят к сильному снижению потенциалов ионизации, поэтому качественные закономерности могут сместиться в область температур порядка 10^3 К в согласии с ТФП-расчётами.

Другим эффектом плотности является возможность группировки ионов H_3^+ в кластеры. В пользу данного предположения говорит изменение структуры молекулярного кристалла водорода с повышением давления, результаты исследования которого по этой причине мы приводим в разделе 5.4. Оказалось, что при переходе в проводящее состояние образуется кристаллическая структура с межпротонным расстоянием, совпадающим с таким расстоянием в ионе H_3^+ . Естественно, что кластеры этой структуры могут сохраниться в разогретом плотном водороде при плавлении кристалла. Отметим, что первые попытки найти изолированные ионы H_3^+ в разогретом плотном водороде оказались безуспешными [175]. Поэтому рис. 5 можно интерпретировать как указание на кластеры с межпротонным расстоянием, таким же как в ионе H_3^+ .

5.2.5. Полная ионизация. Пик ПКФ, соответствующий среднему расстоянию между протонами, являлся бы прямым свидетельством полной диссоциации молекул на атомы и протоны с образованием протон-электронной плазмы. Тем не менее никаких признаков максимума $g_2(r)$ на среднем межпротонном расстоянии на рис. 5а не наблюдается, а на рис. 5б величина $\Delta g(r)$ на таких расстояниях близка к нулю. Однако такие особенности на ПКФ наблюдаются при плотностях, значительно больших и далёких от области фазового перехода.

С целью обнаружения этих особенностей расчёты ПКФ при температуре $T = 1000 \text{ К}$ были проведены для диапазона плотностей $1,2\text{--}1,8 \text{ г см}^{-3}$, удалённого от области фазового перехода. Первый максимум ПКФ при плотности $1,2 \text{ г см}^{-3}$ не соответствует среднему расстоянию между протонами $\bar{r}_1 = n^{-1/3}$ (n — плотность протонов), а первый максимум $g(r)$ при $\rho = 1,25 \text{ г см}^{-3}$ точно совпадает со средним расстоянием между прото-

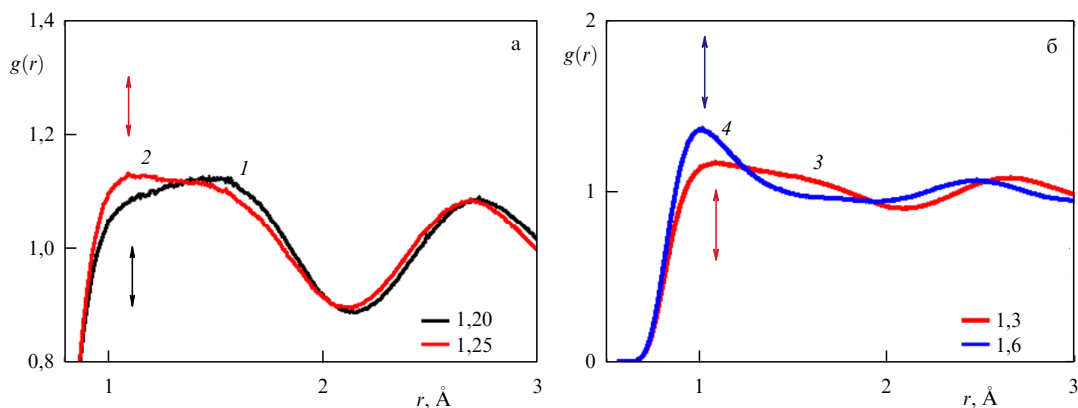


Рис. 6. (В цвете онлайн.) ПКФ разогретого плотного водорода при температуре $T = 1000$ К при значениях плотности: $1,2 \text{ г см}^{-3}$ (чёрная линия 1), $1,25 \text{ г см}^{-3}$ (красная линия 2) (а) и $1,3 \text{ г см}^{-3}$ (красная линия 3), $1,6 \text{ г см}^{-3}$ (синяя линия 4) (б). Средние расстояния между протонами обозначены стрелками соответствующего цвета.

нами, как видно из рис. 6а. Дальнейшее сжатие приводит к смещению первого пика в сторону меньших расстояний, что в точности соответствует уменьшению среднего расстояния между протонами с увеличением плотности, как показано для плотностей $1,3$ и $1,6 \text{ г см}^{-3}$ на рис. 6б. Следовательно, при плотности $1,25 \text{ г см}^{-3}$ и давлении 367 ГПа происходит полная диссоциация протонных комплексов с образованием атомарного флюида водорода.

Таким образом, существует область плотностей от $0,92$ до $1,25 \text{ г см}^{-3}$ при 1000 К , которая характеризуется резким возрастанием электропроводности со сложным составом свободных протонов и протонных комплексов. Влияние существования переходных связанных состояний в дейтерии при более высоких температурах также упоминается и анализируется в работах [14–18, 176]. Полученный результат согласуется с обнаруженной в экспериментах [62, 65, 66] областью на фазовой диаграмме разогретого плотного водорода, промежуточной между молекулярным диэлектрическим и атомарным металлическим состояниями. При этом согласно результатам расчёта [165–168] фазовый переход первого рода происходит на границе диэлектрического и полупроводящего состояний.

5.3. Тройная точка на линии плавления

В работах [2, 3] было выдвинуто предположение о существовании тройной точки на кривой плавления в рамках модели, предложенной в [1–3]. Экспериментальные данные, полученные к настоящему времени (см. рис. 1), уверенно подтверждают это предсказание, хотя сама тройная точка ещё не достигнута. Экстраполяция линий плавления и фазового равновесия флюид–флюид не позволяет определить положение этой точки ввиду ненадёжности указанных двух экстраполяций. Вместе с тем ясно, что искомая тройная точка окажется при значительно больших давлениях, чем максимум кривой плавления в координатах $P-T$.

Экспериментально тройная точка жидкость–жидкость–твёрдое тело впервые наблюдалась в селене вблизи максимума линии плавления в работах [28, 177]. При этом тройная точка оказалась при меньших давлениях, чем максимум кривой плавления в координатах $P-T$. Механизм данного перехода в селене связан со структурными изменениями вследствие распада цепочек селена без наблюдаемого процесса ионизации.

Фазовые переходы жидкость–жидкость в селене и других веществах [28, 177–185] сопровождаются фазовыми переходами твёрдое тело–твёрдое тело с тройной точкой твёрдое тело–твёрдое тело–жидкость на кривой плавления при более высоком давлении, чем соответствующая тройная точка жидкость–жидкость–твёрдое тело. При этом вблизи линии плавления как переход твёрдое тело–твёрдое тело, так и переход жидкость–жидкость имеют близкую природу, т.е. сопровождаются похожими структурными изменениями. Поэтому для прояснения структурных изменений при фазовом переходе флюид–флюид в разогретом плотном водороде целесообразно рассмотреть фазовый переход от диэлектрического твёрдого водорода к проводящему.

5.4. Фазовые переходы в кристаллическом водороде вблизи линии плавления при высоких давлениях

Молекулярно-динамическое моделирование изменения структуры твёрдого водорода при температуре 100 К исследовалось в [186–190]. Рассматривалось сжатие водорода начиная от плотности $1,14 \text{ г см}^{-3}$ и давления 302 ГПа . Обнаружен распад молекул водорода, сопровождающийся увеличением электропроводности до значения $85900 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Возникает гистерезис зависимости давления от плотности при сжатии и растяжении в диапазоне давлений от 350 до 625 ГПа , соответствующий области существования метастабильных состояний молекулярного и немолекулярного твёрдого водорода, что указывает на фазовый переход первого рода. Оценка равновесного давления перехода в немолекулярное состояние даёт величину $487,5 \text{ ГПа}$.

Распад молекул наблюдается при сжатии начальной структуры до значений плотности выше $1,562 \text{ г см}^{-3}$. Характерное пространственное расположение атомов в полученной структуре при плотности $1,57 \text{ г см}^{-3}$ показано на рис. 7а. Данная структура является ромбической с симметрией $C222_1$.

При этом, как видно из рис. 7б, первый пик ПКФ смещается от молекулярного расстояния $0,74$ до $0,92 \text{ Å}$. Следует заметить, что положение первого максимума точно совпадает с межатомным расстоянием в ионе H_3^+ . В первой координационной сфере пять протонов образуют квазитетраэдр, состоящий из двух треугольников с общим центром. Четыре расстояния от центрального протона равны $0,92 \text{ Å}$, как в ионе H_3^+ , и не изменяются при дальнейшем увеличении плотности до $2,1 \text{ г см}^{-3}$,

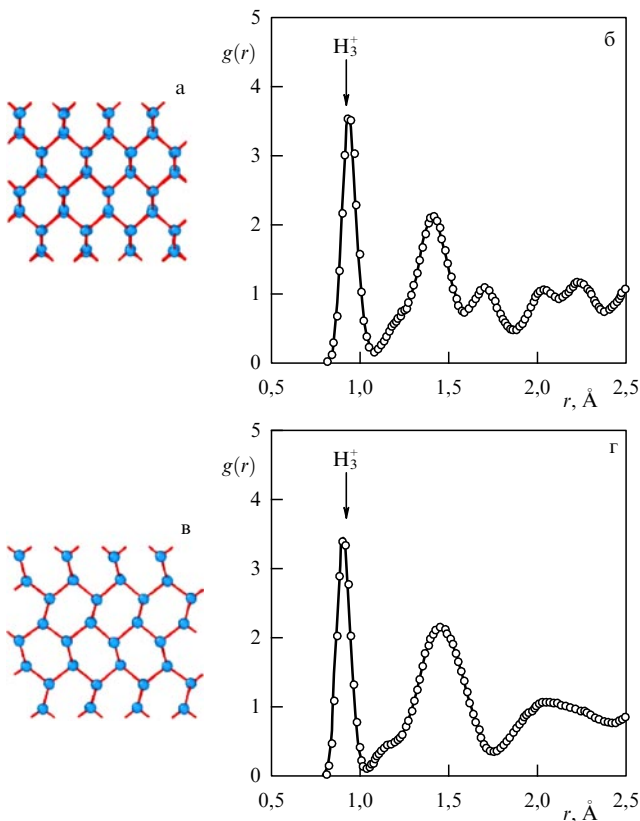


Рис. 7. Структура (а, в) и ПКФ (б, г) немолекулярного твёрдого водорода при плотностях (а, б) $1,57 \text{ г см}^{-3}$, (в, г) $1,45 \text{ г см}^{-3}$.

начиная с которой наблюдается совпадение данного характерного расстояния со средним межатомным расстоянием.

При растяжении структуры, полученной при плотности $1,57 \text{ г см}^{-3}$, до плотности $1,45 \text{ г см}^{-3}$ происходит образование моноклинной структуры с симметрией $P2_1/c$. Пространственное расположение атомов при значении плотности $1,45 \text{ г см}^{-3}$ показано на рис. 7в. Положение первого пика ПКФ остаётся неизменным, как это видно из рис. 7г. В первой координационной сфере количество ближайших соседей атома уменьшается до трёх. Происходит слияние второго и третьего пиков ПКФ по сравнению со структурой с симметрией $C222_1$. Исходя из предполагаемого расположения равновесного давления фазового перехода структура с симметрией $P2_1/c$ является метастабильной и остаётся устойчивой при понижении давления до 350 ГПа. При этом положение первого пика ПКФ также остаётся неизменным при растяжении до плотности $1,23 \text{ г см}^{-3}$ и давления 350 ГПа.

Механизм формирования проводящей фазы в кристаллическом водороде, так же как и во флюиде водорода, не связан напрямую с диссоциацией молекул и образованием атомов. Он включает в себя делокализацию электронов вследствие перекрытия зоны проводимости и валентной зоны в твёрдом состоянии либо частичную диссоциацию и ионизацию в жидкой фазе. Это явно указывает на соответствие данных фазовых переходов предсказанию ПФП. Можно также провести аналогию с переходами типа жидкость – жидкость, которым сопутствует переход в твёрдой фазе близкой природы. При этом существует тройная точка между фазами

проводящей жидкости, проводящего твёрдого тела и диэлектрического твёрдого тела. Гипотетически аналогичная ситуация может возникать и в водороде в области образования металлической фазы, хотя на данный момент нет экспериментальных данных о точном положении соответствующей тройной точки.

При переходе как жидкого, так и твёрдого водорода в проводящее состояние происходит распад устойчивых протонных кластеров — молекул водорода. При этом, как было упомянуто ранее, в твёрдом водороде возникает структура с расстоянием между протонами $0,92 \text{ \AA}$, характерным для устойчивого иона водорода H_3^+ . Таким образом, можно предположить, что при плавлении полученной атомарной структуры твёрдого водорода в образующемся проводящем флюиде водорода могут присутствовать различные протонные кластеры.

5.5. Учёт квантовых эффектов ядер

Протон — достаточно лёгкая частица, вследствие чего рассматривать динамику протона в классическом приближении при низких температурах не вполне надёжно. Данное обстоятельство заставляет усложнять методы моделирования, вводя учёт нулевых колебаний — квантовые эффекты ядер (Nuclear Quantum Effects — NQE). Можно учитывать NQE в рамках приближения Борна – Оппенгеймера с помощью использования метода интегралов по путям. Ионы при конечной температуре рассматриваются как квантовые частицы посредством отображения на классическую систему частиц, в которой каждый ион представлен кольцевой полимерной системой. Учёт NQE заключается в моделировании ионных степеней свободы (кольцевых полимеров) в рамках молекулярной динамики на интегралах по путям [191, 192]. Такой расчёт требует гораздо больше компьютерного времени по сравнению с классическим рассмотрением ионов, обычно на 1–2 порядка величины в зависимости от температуры и массы ядер. Другой подход проводится в рамках методов Монте-Карло QMC.

В работе [146] учёт NQE в рамках метода PIMD с функционалом РВЕ привёл к уменьшению давления перехода на 40 ГПа при температуре 1000 К. Учёт дисперсионного взаимодействия в [148] приводит к увеличению давления и смещению кривой фазового равновесия диэлектрической молекулярной и проводящей атомарной фазы флюида водорода на 100 ГПа в сторону больших давлений. В рамках подхода, использованного в [148], удалось получить хорошее согласие результатов расчёта с данными эксперимента [55].

Учёт NQE в рамках QMC также сближает полученную кривую фазового равновесия [154] с результатами [149, 160, 161]. Критическая температура фазового перехода, полученная в рамках квантовых методов Монте-Карло [149, 159], не превышает 3000 К.

Сопоставление результатов различных первопринципных методов моделирования с учётом NQE представлено на рис. 8. Сравнивая данные на рис. 4 и 8, можно выделить две особенности, позволяющие уточнить результаты расчётов положения кривой фазового равновесия в разогретом плотном водороде. Первая особенность заключается в более точном описании обменно-корреляционного взаимодействия: использовании более точных по сравнению с РВЕ функционалов плотности в рамках ТФП либо применении методов Монте-Карло. Это приводит к заметному увеличению давления фазового рав-

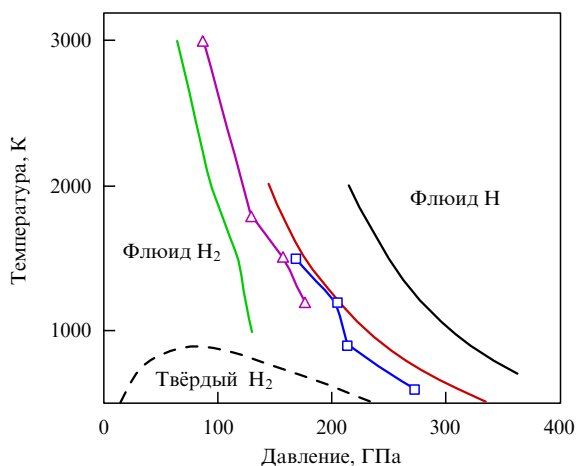


Рис. 8. (В цвете онлайн.) Различные теоретические первопринципные модели флюида водорода с учётом NQE. Обозначения соответствуют представленным на рис. 4.

новесия, как видно из рис. 4. Данный эффект практически не зависит от температуры.

Вторая особенность — учёт квантовых эффектов ядер, влияющих на динамику протонов, что приводит к уменьшению давления фазового равновесия. В отличие от первой особенности, влияние NQE ослабевает с возрастанием температуры. Совокупно учёт NQE и уточнение обменно-корреляционного взаимодействия приводит к увеличению давления фазового равновесия.

Однако метод ТФП с классической динамикой ионов и функционалом RBE даёт качественно такую же картину при меньших значениях давления на фазовой диаграмме. При этом механизм фазового перехода остаётся неизменным и может быть интерпретирован независимо от положения кривой фазового равновесия на основе анализа структурных свойств, таких как парная корреляционная функция ионов.

5.6. Неравновесные и неадиабатические процессы

Во всех перечисленных теоретических подходах и при анализе результатов проведённых экспериментальных исследований молчаливо предполагалось, что системы H_2/D_2 находятся в равновесных условиях. Это мнение основано на уверенности, что при таких высоких плотностях в рассматриваемом диапазоне температур равновесие наступает за времена, много меньшие длительности всех релаксационных процессов. Указанное утверждение, действительно, представляется справедливым, если на эти условия экстраполировать оценки, действующие для газовой плазмы.

Вместе с тем такую экстраполяцию нельзя признать достаточно надёжной, поскольку разогретый плотный H_2/D_2 слишком сильно отличается от газовой плазмы. Поэтому возможность образования неравновесных состояний априори исключать нельзя.

Неравновесность первого типа может быть связана с кратковременным существованием метастабильных состояний. Такие состояния рассматриваются в разделе 6. Здесь же отметим работу [193], в которой обращается внимание на разные скорости процессов на разных установках. Например, длительность основной стадии в экспериментах NIF составляет всего 3 нс [66], а в экспери-

ментах с алмазными наковальнями [63] — 200 нс. Поэтому различие в результатах может быть связано с разными степенями достигнутой метастабильности.

Другая, динамическая, неравновесность может быть обусловлена высокой скоростью процессов. В работе [194] механизм перехода во флюиде H_2/D_2 изучался вне приближения Борна–Оппенгеймера с использованием неадиабатических *ab initio* методов: метода волновых пакетов (WPMD) для электронов с использованием модели eFF (electron Force Field) [195] и функционала ограниченного метода Кона–Шэма для открытых оболочек (Restricted Open-shell Kohn–Sham, ROKS) теории функционала плотности для неадиабатических *ab initio* МД-вычислений с возможностью перескока между состояниями (Surface Hopping, SH) [196, 197]. Для учёта возбуждённых состояний атомов, а также переходов между ними могут быть использованы методы, основанные на решении зависящих от времени уравнений Шрёдингера в приближении сильного поля [198–200].

Исследования продолжены в [201]. В рамках ROKS проведены квантовые молекулярно-динамические расчёты на поверхности потенциальной энергии первого синглетного состояния S1. На каждом шаге рассчитана электронная структура S1, энергия и соответствующие градиенты. Использован полуклассический метод переключений Тулли для описания перескоков между поверхностями основного и первого возбуждённого синглетного состояния. Рассмотрены неадиабатические механизмы передачи энергии между разными степенями свободы.

Работы [194, 201] представляют большой интерес, поскольку вносят неравновесные и неадиабатические методы в область, где в течение многих лет применялись методы, пригодные только для равновесных состояний. Вместе с тем мы не касаемся их результатов, поскольку эти расчёты очень трудоёмки и требуют ещё тщательной апробации. В частности, поскольку в [194, 201] рассмотрение релаксации не доведено до выхода на равновесие, сопоставление этого подхода с результатами предыдущих разделов затруднительно.

6. Метастабильный разогретый плотный водород

Наличие скачка плотности на изотерме и характер образования проводящего состояния во флюиде водорода всё ещё являются дискуссионными вопросами [26]. Хотя в большинстве теоретических работ предполагается, что это фазовый переход первого рода [52, 139, 141–146, 165–168], данные измерений не дают однозначного ответа. Часть экспериментов демонстрирует особенности фазового перехода первого рода [7, 23–25, 44, 60, 63, 65, 66], в других наблюдается только резкое увеличение проводимости и коэффициента отражения [30, 39, 55, 56]. Таким образом, указание на существование метастабильных состояний является важным аргументом в пользу того, что это фазовый переход первого рода.

6.1. Расчёт метастабильной ветви изотермы

В рамках квантового метода МД метастабильные состояния при фазовом переходе разогретого плотного водорода в проводящее состояние были исследованы в работах [202, 203].

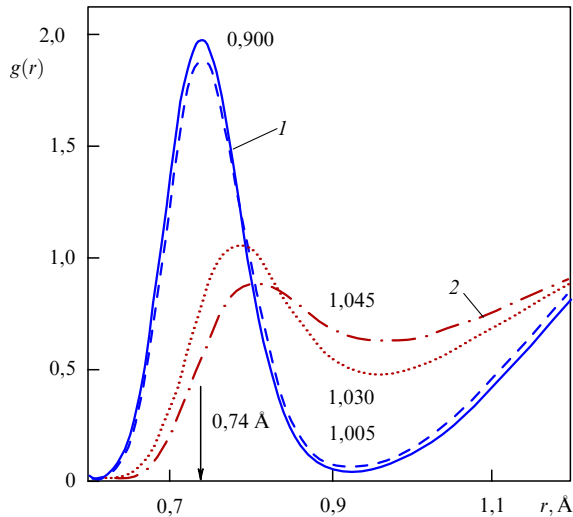


Рис. 9. (В цвете онлайн.) ПКФ при различных значениях плотности при $T = 700$ К. Синие линии 1 соответствуют молекулярной фазе, красные 2 — ионизованной фазе. Числами обозначены значения плотности в г см^{-3} .

При более низких плотностях флюид водорода является молекулярным, при более высоких плотностях молекулы распадаются. Об этом свидетельствует изменение ПКФ, первый пик которой близок к $0,74 \text{ \AA}$, что соответствует среднему межатомному расстоянию в H_2 . Пик ПКФ резко уменьшается при фазовом переходе (рис. 9).

В двухфазной области могут наблюдаться переходы из молекулярной фазы в ионизованную и наоборот вдоль МД-траектории. Колебания давления и значения первого пика ПКФ коррелируют друг с другом; экстремумы давления и экстремумы ПКФ при $r = 0,74 \text{ \AA}$ соответствуют одним и тем же моментам времени. Максимумы соответствуют молекулярному состоянию, а минимумы — ионизованному состоянию.

Для расчёта метастабильных состояний исходная конфигурация должна заранее соответствовать молекулярному состоянию. Первую метастабильную точку можно получить, взяв координаты и скорости ионов из равновесного молекулярного состояния и уменьшив размер ячейки (т.е. увеличив плотность). Конфигурацию новой точки, выведенной на равновесие, можно использовать как стартовую для следующей. В работах [202, 203] удалось воспроизвести метастабильные молекулярные ветви изотерм, последовательно увеличивая плотность на $0,5\text{--}2,0\%$ и обеспечивая релаксацию каждой новой конфигурации.

Для сохранения метастабильного молекулярного состояния необходимо проводить расчёты в микроканоническом ансамбле, т.е. при выключенном термостате. Термостат следует использовать для релаксации исходной конфигурации, его следует выключать для расчёта метастабильных состояний молекулярного флюида. Термостат действует как дополнительное возмущение, сокращающее время жизни метастабильных состояний.

Для траектории с выключенным термостатом дрейф температуры незначителен. Потеря метастабильности происходит, как правило, после изменения объёма ячейки, поскольку это также является возмущением. В таком случае следует выбрать другую начальную configura-

цию. Возмущение также может вызвать изменение температуры. Эта проблема может быть решена включением термостата на короткое время (менее $0,5$ пс) или выбором другой начальной конфигурации. Водород всё ещё может оставаться метастабильным при включённом термостате, но с большей вероятностью потеряет метастабильность и перейдёт в ионизованное атомарно-молекулярное состояние.

Приближение к крайним точкам спинодали на изотермах — довольно распространённая процедура при моделировании систем Леннарда-Джонса и других систем, где межчастичные силы вычисляются как производные от потенциальной энергии по расстояниям. Однако в рамках используемого подхода силы вычисляются по теореме Гельмана–Фейнмана на каждом этапе численного интегрирования уравнений Ньютона. Эта процедура вносит дополнительные возмущения, которые могут ограничить возможности моделирования короткоживущих метастабильных состояний.

Время жизни метастабильных состояний превышает 15 пс вблизи двухфазной области и составляет менее 5 пс на границе метастабильной области при больших значениях плотности.

6.2. Метастабильные состояния на изотерме

В работах [202, 203] получена метастабильная ветвь изотермы при температурах 700 и 1000 К, на которой водород сохраняет молекулярную структуру при повышении плотности (рис. 10), и для четырёх температур — на рис. 11. Метастабильная и стабильная ветви при заданной температуре отличаются друг от друга на 15 ГПа. Размер метастабильной области несколько зависит от количества частиц (вставка на рис. 11). Время жизни метастабильного состояния уменьшается с увеличением числа атомов, так как увеличение объёма увеличивает вероятность появления центров зародышеобразования фаз с высокой плотностью.

Молекулярная структура водорода вдоль метастабильных ветвей подтверждается формой ПКФ. Высота

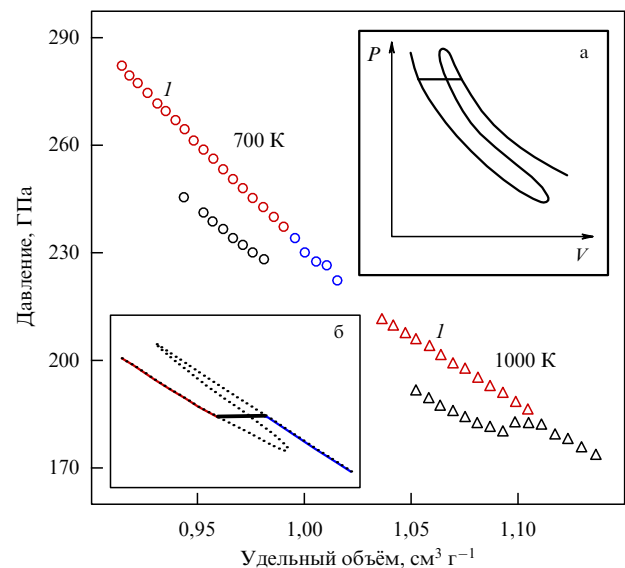


Рис. 10. (В цвете онлайн.) Уравнение состояния разогретого плотного водорода. Метастабильные состояния выделены красным (1). Вставки (а) и (б) представляют изотермы, рассчитанные в [2, 4] и в [75] соответственно.

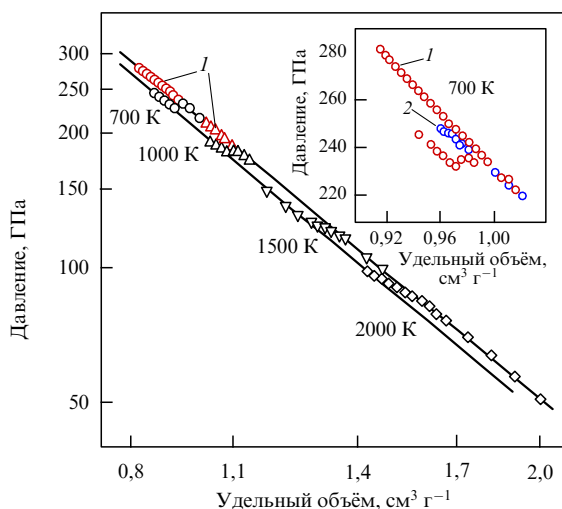


Рис. 11. (В цвете онлайн.) Уравнение состояния разогретого плотного водорода (в двойном логарифмическом масштабе). Метастабильные состояния выделены красным (1). На вставке показаны результаты расчёта изотермы водорода при 700 К для разного числа частиц: 512 (красные кружки 1) и 1024 (синие кружки 2).

первых пиков ПКФ метастабильного водорода заметно больше, чем у равновесного ионизованного водорода той же плотности (рис. 12а). Значения проводимости также подтверждают сохранение молекулярной фазы на метастабильных ветвях. Хотя проводимость увеличивается с повышением давления, всё ещё существует разница в несколько порядков между равновесным ионизованным и метастабильным молекулярным состояниями (рис. 12б).

Производная давления по объёму не уменьшается с увеличением плотности по модулю вдоль метастабильных ветвей. Отсутствие выполаживания изотермы указывает на существование метастабильных состояний при более высоких давлениях, которые ближе к спинодали. Эти состояния не удалось получить по причинам, указанным выше.

Появление метастабильных изотерм согласуется с предсказаниями, сделанными в [2, 4] (вставка (а) на рис. 10). К отличительным особенностям можно отнести относительно небольшой скачок плотности и значительное перекрытие метастабильной и равновесной ветвей. Тот же результат получен в [75] (вставка (б) на рис. 10), где используется современная химическая модель плазмы, включающая процесс ионизации молекул водорода. Качественное сходство полученных результатов и результатов [2, 4] указывает на плазменную природу фазового перехода флюид–флюид в разогретом плотном водороде.

Метастабильные состояния и скачок плотности отсутствуют на изотермах 1500 и 2000 К, однако при этом наблюдается увеличение проводимости на четыре порядка величины при 1500 К в относительно узкой области значений плотности. Изомеры равновесного и метастабильного состояний одной и той же фазы лежат вдоль одних и тех же линий для разных температур (сплошные линии на рис. 11). Эти линии совпадают с бинадально докритической температуры, и разница давлений между ними экспоненциально уменьшается по абсолютной величине с ростом температуры. Близость и почти параллельность (в двойном логарифмическом масштабе) двух сплошных линий сохраняют неопределённость критической температуры в пределах нескольких тысяч кельвин.

Из рисунка 11 видно, что давление слабо зависит от температуры. Дело в том, что давление, вычисленное в рамках ТФП, состоит из двух составляющих — ионной и электронной. Ионная составляющая рассчитывается как вклад идеального газа, а электронная составляющая рассчитывается на основе потенциала взаимодействия. Хотя первое слагаемое линейно зависит от температуры, оно намного меньше второго из-за высокой плотности водорода. Электронная составляющая зависит от температуры только с точки зрения заселённости электронных уровней, определяемой распределением Ферми–Дирака. Поскольку температура намного ниже энергии Ферми, её влияние на величину давления невелико.

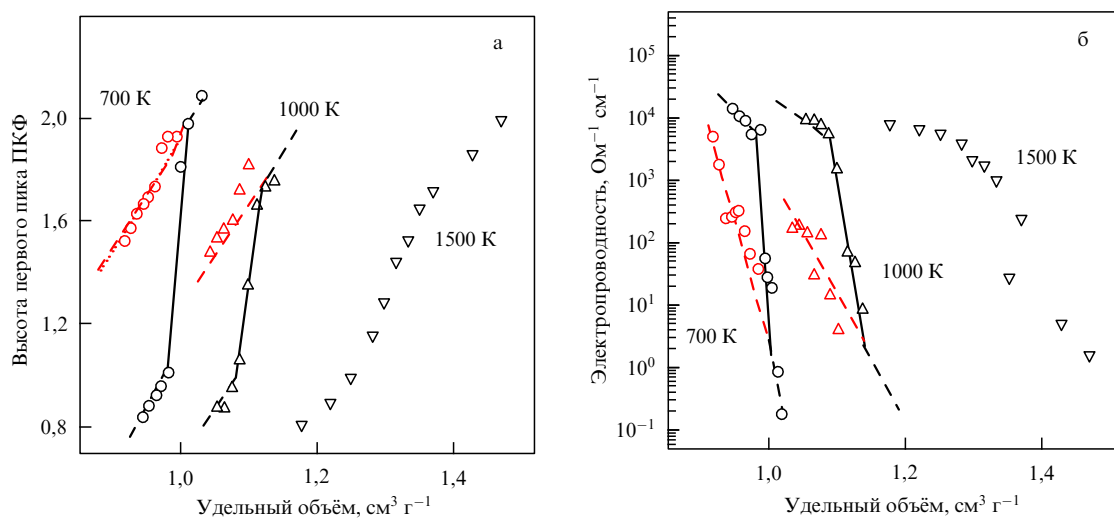


Рис. 12. (В цвете онлайн.) Высота первых пиков ПКФ (а) и статическая проводимость (б) вдоль изотерм. Метастабильные состояния выделены красным. Штриховые линии проведены для наглядности через одну и ту же фазу. Сплошными линиями обозначено резкое возрастание в двухфазной области.

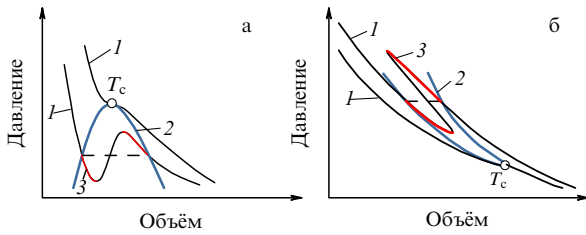


Рис. 13. (В цвете онлайн.) Изотермы (чёрные линии 1) и бинодаль (синяя линия 2) для случая газа Ван-дер-Ваальса (а) и флюида водорода (б). Красные сегменты 3 — метастабильные состояния. Штриховая линия — давление равновесия фаз. Показана критическая точка T_c .

Давление уменьшается по мере приближения к критической точке на рис. 11. Такое поведение не соответствует уравнению Ван-дер-Ваальса [204–206]. На рисунке 13 схематически изображены изотермы и бинодаль для газа Ван-дер-Ваальса (а) и флюида водорода (б). Видно, что линия сосуществования фаз во флюиде водорода выглядит как длинный, изогнутый и очень узкий язык, который довольно сложно ограничить и определить положение критической точки T_c . Это объективный факт, который следует из своеобразия ПФП.

6.3. Линия Видома

Линия сосуществования фаз заканчивается в критической точке на фазовой диаграмме, и различные параметры непрерывно изменяются за пределами двухфазной области. Однако параметры также могут иметь особенности в закритической области [207, 208]. Например, могут существовать экстремумы вторых производных термодинамического потенциала Гиббса, таких как коэффициент сжимаемости, коэффициент теплового расширения, теплоёмкость или другие функции [209–211].

Расположение таких особенностей в плоскости P – T начинается от критической точки, продолжает линию фазового равновесия и образует так называемую линию Видома. В целом линия Видома различается в зависимости от параметра, и можно построить серию таких

линий. В работах [202, 203] рассматриваются минимумы производных давления по температуре (рис. 14а) вдоль изохор, а также линия фазового равновесия (рис. 14б). Рассчитанные изохоры выглядят как почти горизонтальные линии для каждой фазы в плоскости давление–температура. Это связано с тем, что давление слабо зависит от температуры.

Оценки критической температуры для разогретого плотного водорода различаются в разных теоретических работах, даже когда используется один и тот же метод расчёта: 1500 К [145] и 4000 К [165, 166]. Оценка 1000 К предсказана для химической модели в ранней статье [1]. Результаты на рис. 10 и 14 соответствуют этому интервалу. Однако ограниченная точность всех подходов не позволяет определить значение критической температуры, поскольку неопределённая промежуточная область между правой (линия Видома) и левой (фазовое равновесие) частями кривой на рис. 14б является довольно растянутой. Точные параметры критической точки остаются неопределёнными из-за небольших различий в давлениях на рис. 14б или удельных объёмах на рис. 10 на большой области вдоль линии Видома и линии фазового равновесия вблизи критической точки.

7. Критерии плазменной природы фазового перехода в водороде

Можно выделить три особенности, наблюдение которых является прямым указанием на ПФП.

1. Скачок плотности, сопровождающийся резким увеличением электропроводности вследствие ионизации. Как было показано ранее, при образовании проводящего состояния флюида водорода разрыв плотности наблюдался как экспериментально, так и при теоретическом описании в рамках химической модели плазмы и моделировании в рамках первопринципных методов (см. рис. 10, 11). Заметим, что имеется существенное (более чем на порядок) различие в значениях скачка плотности между экспериментом [7, 44] и теоретическими оценками в рамках ТФП. Аналогом наличия увеличения плотности

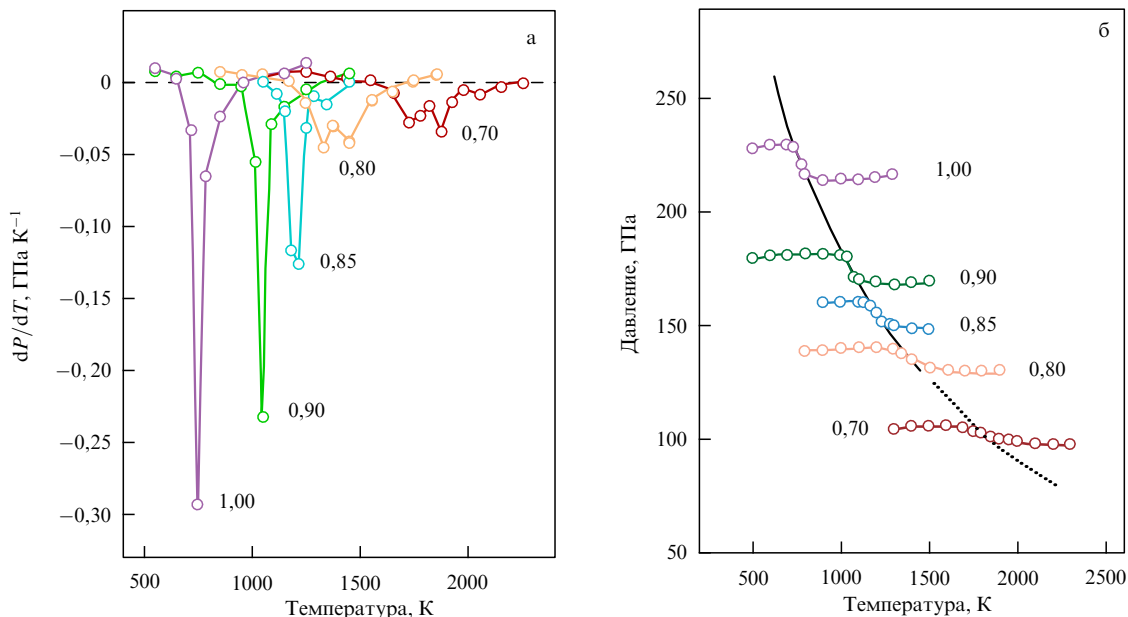


Рис. 14. Производные давления по температуре (а) и давление (б) вдоль изохор (плотности обозначены числами).

может также служить наблюдаемая экспериментально теплота фазового перехода.

Сопоставление результатов моделирования и данных эксперимента указывает на то, что положение ПФП во флюиде водорода может быть соотнесено с границей полупроводник–диэлектрик (или полуметалл–диэлектрик). При этом наблюдаются частичная диссоциация и ионизация молекул водорода, сопровождающиеся увеличением электропроводности. Последующее образование металлического атомарного флюида может происходить непрерывным образом.

2. Сильное перекрытие метастабильной и стабильной ветвей изотермы с возникновением области трёхзначности зависимости давления от плотности (см. рис. 2 и вставки на рис. 10). Данное свойство, предсказанное в рамках химической модели для однократно ионизованной плазмы в работе [4], также возникает в разогретом плотном водороде при моделировании в рамках квантового метода молекулярной динамики в [202, 203]. Следует заметить, что наличие метастабильных состояний является прямым указанием на фазовый переход первого рода. Это свойство особенно важно для определения характера образования проводящей фазы флюида водорода, поскольку предсказываемый теоретически скачок плотности достаточно мал.

3. Отрицательный наклон линии сосуществования фаз на плоскости температура–давление, ограниченной критической точкой при понижении давления и тройной точкой на линии плавления в области высоких давлений, что указывает на частичное сходство ПФП с переходом жидкость–жидкость. При этом тройная точка ПФП лежит далеко правее максимума линии плавления (см. рис. 1).

Можно выделить и отличие реального фазового перехода от предсказания [1–3], связанное с высокой плотностью и молекулярным составом разогретого плотного водорода. Переход приводит не только к локальной частичной ионизации молекул H_2 , но и к изменению структуры ионизованной фазы по сравнению с молекулярной. Структурная природа перехода достаточно сложна, так как при переходе возникают комплексы с межатомными расстояниями, равными расстояниям не только в H_2^+ , но и в H_3^+ . Данный эффект достаточно хорошо виден из рис. 5. Эти расстояния больше, чем в молекулах H_2 . Подчеркнём, что эти расстояния не изменяются с увеличением плотности ионизированной фазы при дальнейшем увеличении давления разогретого плотного водорода.

Фазовый переход первого рода, приводящий к образованию проводящего состояния при сжатии, возникает и в кристаллическом водороде. При этом образуется атомарная решётка с расстоянием, совпадающим с межатомным расстоянием в молекулярном ионе H_3^+ , которое не изменяется при сжатии (см. рис. 7). По аналогии с фазовыми переходами жидкость–жидкость данное свойство также указывает на ионизацию в переходе во флюиде водорода и механизм ПФП.

8. Плазменный фазовый переход в других веществах

В предыдущих разделах мы рассматривали в основном неидеальную водородную плазму и разогретый плотный водород. Действительно, в литературе этим вопросам

уделяется большое внимание, из-за чего может создаться впечатление, что ПФП связан исключительно с водородом. Однако это не так, хотя ПФП в плазме других веществ и оказался в тени по сравнению с водородом. Тем не менее уже в 1971 г. Эбелинг [9] рассматривал твердотельную плазму. Краткий обзор текущего состояния работ по ПФП в плазме других веществ представлен далее. Работы теоретические, кроме гелия и церия, для которых проведены эксперименты.

8.1. Гелий

Возможность ПФП в гелии была впервые продемонстрирована теоретически в работах [212–214] в рамках химической модели плазмы. В отличие от водорода, в гелии было предсказано возникновение двух ПФП, связанных с последовательной ионизацией атомов гелия. В первом случае фазовый переход первого рода возникает вследствие образования однократно заряженных ионов гелия He^+ . Параметры критической точки, полученные в [212, 213]: $P_{c1} = 660$ ГПа и $T_{c1} = 35000$ К. Линия равновесия фаз в плоскости давление–температура исходит из тройной точки на линии плавления с параметрами $P_{t1} = 240$ ГПа и $T_{t1} = 1200$ К. В отличие от водорода, в гелии линия равновесия фаз в плоскости давление–температура имеет положительный наклон.

При дальнейшем сжатии возникает второй ПФП, связанный с образованием ионов He^{2+} , с параметрами критической точки $P_{c2} = 10$ ТПа и $T_{c2} = 120000$ К. При этом, так же как и в первом случае, существует тройная точка на линии плавления при значении давления $P_{t2} = 3,3$ ТПа и температуры $T_{t2} = 3500$ К. В случае как первого, так и второго фазового перехода ионизация является частичной: значения среднего заряда ионов (отношение концентрации ионов с учётом заряда, отнесённое к суммарной плотности тяжёлых частиц, включая нейтральные атомы) в критических точках достигают 0,8 и 1,8 соответственно.

В работе [215] в рамках химической модели плазмы было предсказано возникновение ПФП в плотном флюиде гелия вследствие ионизации давлением при температурах ниже 10^5 К с образованием двукратно заряженных ионов He^{2+} при давлениях выше 20000 ГПа и плотностях выше 10 г см $^{-3}$, без промежуточного состояния с присутствием однозарядных ионов He^+ . Показано, что образование ионов He^+ происходит исключительно вследствие повышения температуры, и ионы не образуются вследствие сжатия, как это допускалось в [212–214].

На изотермах 6309 К и 15849 К обнаружен пологий участок зависимости давления от плотности в диапазоне плотностей от 3,98 до 6,31 г см $^{-3}$. Фазовый переход первого рода сопровождается резким увеличением доли ионов He^{2+} до значений 0,28 и уменьшением доли нейтральных атомов до 0,72. При этом доля ионов He^+ остаётся пренебрежимо малой. Получена оценка критической температуры около 31600 К и давления 900 ГПа, что достаточно близко к оценке первой критической точки [215–217], однако соответствует переходу $He \rightarrow He^{2+}$, а не однократной ионизации, как предполагалось в [212–214].

Металлизация флюида гелия исследовалась экспериментально в работах [39, 216–221]. Так же как и в случае водорода, для исследования термодинамических свойств гелия в экстремальных состояниях используются как динамические, так и статические методы сжатия. Од-

нако, поскольку давления, при которых возможна металлизация гелия, заметно выше по сравнению с таковыми для водорода, динамические методы дают больше информации о свойствах флюида гелия при переходе в проводящее состояние, так как позволяют достичь больших давлений по сравнению со статическими методами.

Рассмотрим кратко наиболее важные результаты измерений свойств плазмы гелия, полученной при ударно-волновом сжатии. В эксперименте [216] рассматривалась плазма ударно сжатого гелия при давлениях до 150 ГПа, плотности до $1,5 \text{ г см}^{-3}$ в диапазоне температур 10000–30000 К. Обнаружено резкое, более, чем на три порядка, возрастание электропроводности плазмы гелия до значения $1000 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ в достаточно узком диапазоне плотностей от 0,7 до $1,25 \text{ г см}^{-3}$ при температуре 10000 К, что, совместно с данными [212–214], может рассматриваться как указание на ПФП.

В работе [217] при квазиизэнтропическом ударном сжатии гелия в камере высокого давления с цилиндрической геометрией удалось достичь заметно больших по сравнению с [39, 216] значений давления до 460 ГПа и плотности до $2,14 \text{ г см}^{-3}$. Рассчитанный диапазон температур 17000–35600 К достаточно близок к рассматриваемому в [39, 216]. Получена оценка степени ионизации в 9 % при наибольшем значении давления 460 ГПа.

В серии экспериментов [218–222] удалось достичь значений давлений 5 ТПа и плотности 8 г см^{-3} при ударном сжатии гелия в устройствах со сферической геометрией. Рассчитанные температуры плазмы гелия достигали значений в диапазоне от 69000 до 113000 К. В работе [223] были получены рекордные на данный момент значения давления до 10 ТПа и плотности до 10 г см^{-3} при температуре около 95000 К. Сопоставление результатов измерений с фазовой диаграммой, предсказанной в [212–214], указывает на то, что данные сферических экспериментов из [218–222] находятся в области полностью однократно ионизованной плазмы, правее первой критической точки, а данные цилиндрических опытов из [217] — ниже линии первого плазменного фазового перехода $\text{He} \rightarrow \text{He}^+$. Результат [223] соответствует области параметров существования двукратно ионизованных атомов гелия вблизи второй критической точки согласно [212–214]. Таким образом, совокупность экспериментальных данных по ударному сжатию гелия [217–223] полностью охватывает область давлений и температур, соответствующих двум ПФП, предсказанным в [212–214]. Однако при этом во флюиде гелия не удалось обнаружить каких-либо особенностей на изэнтропах, связанных с выполаживанием либо разрывом плотности, прямо указывающих на фазовый переход первого рода, которые наблюдались в аналогичных экспериментах с дейтерием [7, 44].

Рассмотрим также результаты некоторых экспериментов по статическому сжатию гелия в алмазных наковальнях с последующим нагревом и динамическим сжатием с помощью лазера [224–226]. В работах [224, 225], так же как и в [39, 216], были достигнуты значения плотности гелия $1,5 \text{ г см}^{-3}$, давления не превышали 100 ГПа, температуры — 60000 К. Результаты [225] указывают на характерное для полупроводников плавное возрастание электропроводности флюида гелия, связанное с повышением температуры, а не на ионизацию давлением, как предполагалось в [39, 216]. Измерения зависимости коэффициента отражения от температуры

показали, что данные [39, 216] не лежат на одной изотерме и увеличение электропроводности связано с увеличением температуры. На основе измерения зависимости ширины щели между зоной проводимости и валентной зоной от плотности в [225] предсказано возникновение металлического состояния при плотности около $1,9 \text{ г см}^{-3}$. Результаты измерений [226] также указывают на плавный переход флюида гелия из диэлектрического в проводящее состояние с возрастанием температуры при $T > 10000 \text{ К}$ в диапазоне давлений от 25 до 50 ГПа. Заметим, что аналогичный плавный переход в проводящее состояние во флюиде водорода/дейтерия наблюдается в области низких давлений при достижении значений температуры выше критической.

В работах [227–234] первопринципные методы расчёта в рамках ТФП и квантового метода Монте-Карло применялись для описания перехода гелия в проводящее состояние в области высоких давлений. Результаты расчётов указывают на плавное увеличение степени ионизации и электропроводности, не сопряжённое с фазовым переходом первого рода. Недостатком большинства данных работ является малое количество частиц в расчётной ячейке, как правило, не превышающее 144 атома гелия, что может приводить к сглаживанию разрывов плотности и электропроводности на изотермах.

В работе [234] в рамках квантового метода МД проведён расчёт уравнения состояния, электропроводности, плотности электронных состояний и степени ионизации флюида гелия в диапазоне плотностей от 1 до 22 г см^{-3} и температур от 10000 до 50000 К с увеличенным числом частиц в диапазоне от 128 до 864 (для достижения сходимости результатов). Наблюдается непрерывное закрытие щели между свободными и связанными электронными состояниями, возрастание электропроводности и степени ионизации. Кривая, соответствующая закрытию щели между свободными и связанными электронными состояниями, на плоскости $P-T$ исходит из тройной точки на линии плавления с параметрами $T = 10000 \text{ К}$ и $P = 25 \text{ ТПа}$ и имеет отрицательный наклон.

В работе [229] в рамках ТФП показано, что при давлении 25,7 ТПа и плотности $21,3 \text{ г см}^{-3}$ происходит переход твёрдого гелия в проводящее состояние. Более точный учёт электрон-фононного взаимодействия в работе [230] привёл к заметному увеличению давления образования металлической фазы кристаллического гелия до 32,9 ТПа. Для сравнения напомним, что в кристаллическом водороде металлизация предсказана теоретически и наблюдается экспериментально при давлениях около 500 ГПа.

В работе [233] рассчитана линия плавления гелия при давлениях до 35 ТПа и температурах в диапазоне от 400 до 10000 К. В отличие от водорода/дейтерия, в этом диапазоне давлений в плоскости давление–температура полученная кривая плавления не имеет максимума.

Заметим, что во флюиде водорода фазовый переход первого рода, сопровождающийся резким возрастанием проводимости, происходит при давлениях правее максимума линии плавления. Это может указывать на существование аналогичного фазового перехода во флюиде гелия при давлениях выше 35 ТПа.

Совокупность экспериментальных и теоретических данных для гелия в области перехода в проводящее состояние представлена на рис. 15. Видно, что область

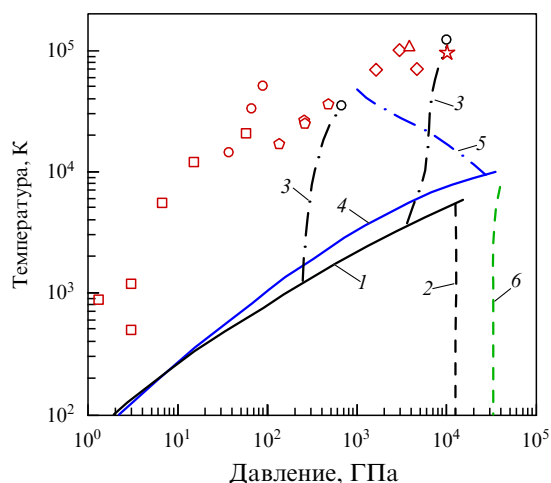


Рис. 15. (В цвете онлайн.) Фазовая диаграмма гелия. Линии — результаты расчёта, точки — эксперимент. Чёрные линии — фазовая диаграмма из работ [212–214]: сплошная линия 1 — линия плавления, штриховая линия 2 — переход в твёрдом гелии из диэлектрического в металлическое состояние, штрихпунктирные линии 3 — ПФП во флюиде гелия при однократной (левая кривая) и двукратной ионизации (правая кривая), критические точки выделены чёрными кружками. Синяя сплошная линия 4 — линия плавления [233]. Синяя штрихпунктирная линия 5 — непрерывный переход флюида гелия в проводящее состояние [234]. Зелёная штриховая линия 6 — металлизация твёрдого гелия [229]. Параметры, исследованные экспериментально: квадраты — [216]; круги — [219]; пятиугольники — [217]; ромбы — [221]; треугольник — [222]; звезда — [223].

предполагаемого ПФП на данный момент экспериментально не достигнута.

8.2. Смесь гелий – водород

Возможность ПФП рассматривается также в смеси гелия и водорода в работе [235] в рамках химической модели плазмы. Получены параметры критической точки в зависимости от доли атомов и однократно заряженных ионов гелия в смеси. При этом возникают два ПФП, связанных с ионизацией атомов водорода при низких давлениях и ионизацией атомов гелия при высоких.

Показано, что критические значения температуры и давления в случае первого ПФП достигают минимума при концентрации ионов и атомов гелия, составляющей 90 % от общей концентрации тяжёлых частиц в смеси: критическая температура 7800 К и критическое давление 131 ГПа. Второй ПФП возможен при доле атомов гелия, равной 0,8, при более высоких давлениях. Так, при доле атомов и ионов гелия, равной 0,9, параметры критической точки ПФП имеют значения $T_c = 10300$ К и $P_c = 605$ ГПа.

8.3. Алюминий

Возможность ПФП в алюминии была предсказана в работе [236] в рамках первопринципного подхода, позволяющего описывать равновесную смесь электронов, нескольких видов ионов и нейтральных атомов в условиях плотной плазмы. Термодинамические функции самосогласованно вычисляются в рамках ТФП. Входными данными используемой модели являются заряд ядра, средняя плотность электронов, температура и конфигурации ионов и нейтральных атомов. Ион-электронные псевдопотенциалы и потенциалы ион-ионных пар (включая вклады отталкивающих остовов) учиты-

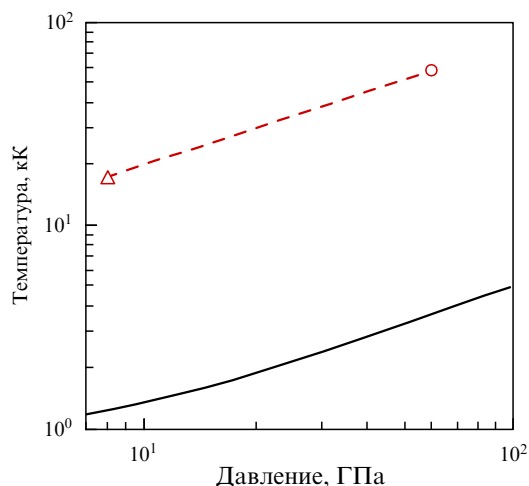


Рис. 16. Фазовая диаграмма алюминия в координатах давление–температура. Чёрная сплошная линия — кривая плавления [237, 238]. Треугольник — точка равновесия плазменного фазового перехода, рассчитанная в [236]. Кружком выделена критическая точка. Точки соединены штриховой линией для наглядности.

ваются в рамках ТФП. Равновесные концентрации ионов и нейтральных частиц определяются в процессе минимизации свободной энергии системы.

В плазме алюминия на изотерме 17400 К при давлении 8 ГПа обнаружен скачок плотности, величина которого равна $0,35$ г см⁻³. Состояние с низкой плотностью соответствует плазме со средним зарядом 1,2, состоящей из различных ионов алюминия с зарядами от 1 до 3 и не содержащей нейтральных атомов. В состоянии с высокой плотностью внешняя оболочка ионов алюминия полностью ионизована и средний заряд ионов равен 3. При этом наблюдается резкое уменьшение электросопротивления. Критическая точка фазового перехода соответствует температуре 58000 К, плотности $1,2$ г см⁻³ и давлению 60 ГПа.

Как можно видеть из рис. 16, линия сосуществования фаз в плазме алюминия [236] лежит выше кривой плавления, рассчитанной в [237, 238], и имеет положительный наклон. Относительное расположение критической точки, предполагаемой тройной точки и максимума на кривой плавления отличаются от таковых для водорода, цезия и переходов жидкость–жидкость и имеют некоторое сходство с гелием.

8.4. Цезий

В работе [239] при исследовании фазовых переходов в цезии использована модель среднего атома (квазизонная модель вещества) [240], основанная на модели Хартри–Фока–Слэтера. Надёжность подхода проверена тем, что модель среднего атома обеспечила приемлемую точность описания обычного перехода жидкость–пар в цезии в области относительно малых плотностей, около $0,3$ г см⁻³. Критические параметры перехода, рассчитанные этим методом, оказались в соответствии со значениями, полученными экспериментально.

Тот же подход был применён затем к большим плотностям, до $6,2$ г см⁻³. Был обнаружен второй, плазменный фазовый переход с критической точкой при температуре 6400 К, плотности $5,3$ г см⁻³ и давлении порядка 61000 атм. Результаты [239] представлены на рис. 17. Сделанные оценки показали, что этот переход наблюда-

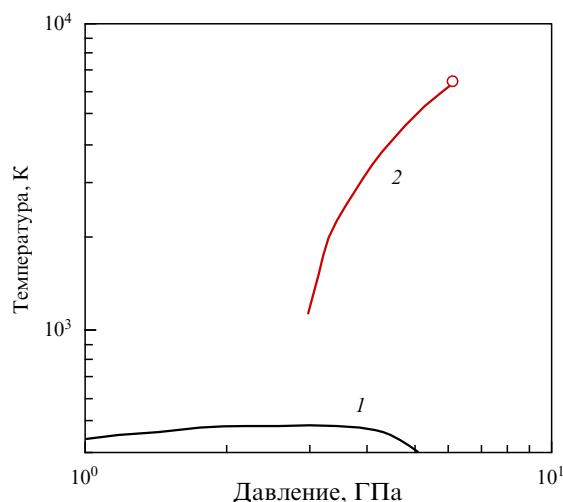


Рис. 17. Фазовая диаграмма цезия в координатах давление – температура. Чёрная линия 1 — кривая плавления по экспериментальным данным [241, 242]. Красная линия 2 — кривая равновесия плазменного фазового перехода, рассчитанная в [239]; расчёт не доведён до тройной точки. Кругом выделена критическая точка.

ется в вырожденной неидеальной плазме в области, где происходит резкое изменение среднего заряда со значения 1,5 при плотности 3 г см^{-3} до значения 3,5 при плотности $6,5 \text{ г см}^{-3}$.

Из рисунка 17 следует, что тройная точка плазма – плазма – твёрдое тело ожидается в области максимума кривой плавления. Исследования зонной структуры показали, что как максимум кривой плавления, так и плазменный фазовый переход обусловлены обменом валентными электронами между s- и d-подуровнями.

Наклон кривой равновесия плазменного фазового перехода оказался нормальным, положительным, в отличие от фазовой диаграммы водорода⁷.

8.5. Церий

Фазовый переход жидкость – жидкость в моноатомной жидкости впервые наблюдался экспериментально в церию [179], сжатом в алмазных наковальнях в диапазоне давлений до 30 ГПа и нагретом лазером до 2200 К. Изменение структуры церия исследовалось методом рентгеновской дифракции. При увеличении температуры от 1550 до 1900 К при давлении 13 ГПа наблюдается переход из фазы высокой плотности в фазу низкой плотности с резким уменьшением плотности на 14%. Оценка скачка плотности была получена на основе анализа положения первого пика структурного фактора.

Свойства жидкого церия также исследовались в недавней работе [243] при изэнтропическом ударном сжатии в диапазоне давлений 8,4–23,5 ГПа. Измеренные температуры линейно возрастают с увеличением давления в диапазоне значений $T = 900–1800 \text{ К}$. Полученная изэнтропа пересекает линию плавления и достигает параметров (давлений и температур), соответствующих фазе высокой плотности жидкого церия. Таким образом, результаты, приведённые в [243], не охватывают область параметров, соответствующих фазовому переходу, обнаруженному в [179], и соответственно не содержат в себе каких-либо указаний на данный фазовый переход.

⁷ К сожалению, работа [239] не получила развития из-за скоропостижной смерти В.Г. Новикова.

Присутствие фазового перехода в [179] также подтверждают результаты моделирования в рамках метода молекулярной динамики с потенциалом погружённого атома (ЕАМ). Жидкий церий при данных условиях представляет смесь трёхвалентных атомов с полностью незаполненной f-оболочкой и четырёхвалентных атомов с одним электроном на f-оболочке. В фазе высокой плотности преобладают четырёхвалентные атомы церия. Линия равновесия фаз имеет положительный наклон и оканчивается в критической точке при температуре 2100 К и давлении 21,3 ГПа. В этой точке доли четырёхвалентного и трёхвалентного церия становятся равными. Переход связан с возможной делокализацией f-электрона при повышении давления, что указывает на ионизационный механизм перехода и позволяет соотнести его с ПФП.

8.6. Кремний

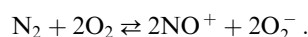
Фазовый переход жидкость – жидкость в кремнии, сопряжённый с резким увеличением среднего заряда атомов с 3 до 4, предсказан в работе [244] в рамках ТФП. На изотерме 11600 К обнаружен скачок плотности при значениях $\rho > 1,5 \text{ г см}^{-3}$. При этом также наблюдается резкое увеличение электропроводности и возникают структурные изменения, связанные с уменьшением среднего расстояния между атомами вследствие увеличения среднего заряда. Таким образом, механизм данного фазового перехода можно соотнести с ПФП.

8.7. Ионная плазма. Воздух

Метастабильная электрон-ионная неидеальная плазма была рассмотрена в разделе 6. В работе [4], которая положила начало этим исследованиям, были введены также представления об изолированной области метастабильных состояний на фазовой диаграмме и рассмотрена метастабильная ионная неидеальная плазма. Такие представления были введены в попытке объяснить явление шаровой молнии. Эти идеи были развиты позднее в [20].

Показано, что кулоновская неидеальность может настолько сместить ионизационное равновесие при температурах и плотностях, близких к нормальным, что в этих условиях станет допустимым предположение о сильно ионизованном метастабильном состоянии воздуха. Указаны причины, по которым такое состояние может оставаться устойчивым как отдельная фаза, несмотря на контакт со стабильной фазой — воздухом, но имеет конечное время жизни.

Рассматривается ионная плазма, образующаяся в результате составной реакции



Термодинамическому (метастабильному) равновесию соответствует динамическое равновесие процессов ионизации и рекомбинации. В пользу изложенной гипотезы работают и более поздние публикации, в которых показано замедление рекомбинации ионов в силу неидеальности плазмы [245] и сольватации ионов [246].

8.8. Экситонная плазма

В собственном полупроводнике, таком как германий или кремний, практически нет свободных носителей при очень низких температурах. Однако в этих кристаллах

могут быть созданы высокие плотности положительных (дырочных) и отрицательных (электронных) носителей заряда за счёт фотовозбуждения с энергией фотонов, превышающей запрещённую зону. При низких температурах порядка нескольких кельвин электроны и дырки объединяются в нейтральные частицы — экситоны, которые образуют экситонный газ.

Келдышем [247] было предсказано, что при повышении концентрации экситонов они могут сконденсироваться в электронно-дырочные капли металлической природы так же, как это происходит в обычном пересыщенном паре щелочных металлов при фазовом переходе первого рода. Эксперименты с Ge и Si при температурах жидкого гелия показали, что при высоких плотностях оптической накачки электроны и дырки действительно могут претерпевать фазовый переход в жидкое состояние. Этот конденсат представляет собой состояние вещества, уникальное по своей природе, потому что при таких температурах как электроны, так и дырки из-за своих близких малых масс находятся в квантовом пределе.

В работе [19] в координатах плотность — температура, приведённых к критической точке, были сопоставлены кривые фазовых равновесий в инертных газах, He^4 и экситонах в Ge и Si. Сопоставление с параметром де Бура показало, что кривая для экситонов выпадает из этого ряда в области критической точки, т.е. при относительно высоких температурах. Таким образом, квантовый предел для электронов и дырок не может объяснить специальной формы кривой фазового равновесия для экситонов.

Время жизни неравновесных электронов и дырок много больше времён диссоциации-рекомбинации и других столкновительных процессов в экситонном газе. Поэтому экситонную систему можно рассматривать как квазиравновесную. Оценки [19] показали, что диссоциация экситонов на электроны и дырки в газовой фазе в области критической точки достаточна для того, чтобы считать образующуюся плазму неидеальной, предполагать, что фазовый переход в этой области является плазменным, по аналогии с [1–3], и этим объяснить специальную форму кривой фазового равновесия. Отметим также работу [9], в которой исследуется электронно-дырочная плазма сильнолегированных полупроводников. Возможность плазменного фазового перехода в такой плазме также анализируется по аналогии с [1].

Изучение проблемы продолжено в [248], где рассмотрена энергетика образования электронно-дырочных металлических жидкостей в Ge и Si в приближении Хаббарда. При увеличении плотности в системе происходит фазовый переход первого рода в металлическое состояние. Указывается, что анизотропные и многодолинные зоны благоприятствуют переходу именно первого рода. В [249] обсуждается коллективное поведение электронов и дырок при низких температурах и высоких плотностях. Сделан обзор выполненных экспериментов, представлено сравнение теории и эксперимента.

Вопрос продолжал обсуждаться в [76, 250–257]. Подчеркнём, что помимо теории значительное внимание уделялось экспериментальному исследованию.

8.9. Кварк-глюонная плазма

Метод Монте-Карло на интегралах по путям (РМС) использовался для моделирования не только плотной

электрон-ионной, но и кварк-глюонной плазмы [258, 259] (см. также [76], главы 11, 12 и ссылки там и [257], главы 15, 16 и ссылки там). Рассматривалась и возможность проявления плазменного фазового перехода [258].

Во всех этих работах проводилась аналогия между зарядами в электрон-ионной и кварк-глюонной плазме, вплоть до использования псевдопотенциала Кельбга в кварк-глюонной плазме. Достоверность результатов, полученных с помощью РМС, проверялась путём сопоставления с результатами для тех же величин, полученных в рамках решёточных моделей квантовой хромодинамики. Несмотря на удовлетворительное согласие между результатами расчётов некоторых величин, проведённых в рамках двух методов, всё же следует соблюдать осторожность и упомянуть некоторые вопросы относительно использования РМС в этой области физики.

В 2009 г. на конференции в Санкт-Петербурге Норману представился случай обсудить с Д. Гроссом применение РМС и других методов молекулярного моделирования, принятых в плотной электрон-ионной плазме, к моделированию кварк-глюонной плазмы. Д. Гросс — лауреат Нобелевской премии по физике 2004 года за открытие асимптотической свободы в теории сильных взаимодействий — ответил Норману, что знает об этих работах, довольно многочисленных, и мог бы высказать два замечания.

В случае электрон-ионной плазмы фотон является переносчиком электромагнитного взаимодействия и, будучи нейтральной частицей, в моделировании не участвует. В случае же кварк-глюонной плазмы глюоны участвуют в моделировании непосредственно, будучи заряженными частицами. А кроме того, глюоны участвуют в моделировании и опосредованно, через межчастичное сильное взаимодействие, переносчиками которого глюоны являются. Таким образом, налицо двойной учёт одного и того же фактора.

Второе замечание обусловлено тем, что число частиц в кварк-глюонной плазме переменное, а в обычной плазме число электронов и ионов при моделировании не меняется, и эта особенность сохраняется при перенесении РМС и других методов молекулярного моделирования на исследование кварк-глюонной плазмы.

Аналогичный ответ дал и А.Е. Бондарь, российский специалист по физике атомного ядра и элементарных частиц, когда Г.Э. Норман спросил его об этом в Новосибирске в 2015 г. на другой конференции.

8.10. Околокритический металл

В некоторых источниках ПФП и фазовый переход в разогретом плотном водороде связывают со статьёй Ландау и Зельдовича, опубликованной в Москве в 1943 г. на английском [27] (представлена 10 января 1943 г.), а потом, в 1944 г., — на русском [28] (представлена 15 июня 1943 г.) языке⁸. Статья называется "О соотношении между жидким и газообразным состоянием у металлов" и посвящена околокритической области металлов, в частности ртути. Сразу ясно, что статья не имеет никакого отношения к водороду, поскольку водород в

⁸ Тексты обеих статей отличаются порядком авторов, соответствующим алфавитному для каждого из языков, и дизайном рисунков в некоторых деталях (см. ниже).

околокритической области является диэлектриком. Не имеет эта статья какого-либо отношения и к плазме, поскольку плазма там не упоминается вообще, хотя Ландау уже имел к тому времени работы по плазме.

Теперь о предсказаниях, которые на самом деле были сделаны в этой работе.

Исходной предпосылкой авторов [27, 28] было утверждение, что "при 0°K превращение металла в диэлектрик представляет собой фазовый переход первого рода". Отсюда они делают вывод: "Очевидно, что и превращение будет происходить как переход первого рода при отличной от 0°K низкой температуре." Понятие "низкая температура" разъясняется как "порядка нескольких вольт, в худшем случае 1 вольт." Вывод о фазовом переходе первого рода распространяется без дополнительных пояснений и на переход металл – диэлектрик в расплаве или газе металла. Таким было первое предсказание [27, 28].

Казалось бы, что, следуя исходной предпосылке касательно 0 K , можно было бы поместить тройную точку на кривую плавления. Однако эту возможность авторы [27, 28], в отличие от [1–3, 29], пропустили и разместили тройную точку на кривую равновесия жидкость – газ, предложив два варианта тройной точки: сосуществование "двух металлических и одной диэлектрической фазы" или "металла и двух диэлектрических (жидкой и газовой) фаз". Это второе предсказание [27, 28].

Для нелетучих металлов авторы [27, 28] допустили, что "переход из металлического в диэлектрическое состояние всегда сопровождается переходом из жидкого состояния в газообразное; есть одна общая кривая, одна критическая точка, достигаемая при весьма высокой температуре". Однако для металлов с малой теплотой испарения, например ртути, авторы [27, 28] ожидали "критическую точку жидкость – газ при температуре, гораздо более низкой, чем критическая точка перехода металл – диэлектрик". Два возможных варианта представлены на рис. 18а, взятом из [27], и рис. 18б, взятом из [28]. Рисунок 18б отличается от рис. 18а попыткой авторов [28] более точно на качественном уровне отразить их представления о соотношении параметров обсуждаемых ими гипотетических критических точек.

Из рисунка 18 следуют ещё два предсказания. Третье предсказание: кривая фазового равновесия жидкость – газ с увеличением температуры переходит в кривую фазового равновесия металл – диэлектрик и оканчивается критической точкой именно для перехода металл – диэлектрик.

Четвёртое предсказание: кривая перехода жидкость – газ отходит от тройной точки в сторону больших или меньших давлений в зависимости от свойств металла. Однако в обоих случаях "потеря металличности происходит путём фазового перехода при температуре и давлении, гораздо более высоких, чем это отвечает критической точке жидкость – газ". Предполагалось, в частности, что для ртути критическая точка жидкость – газ расположена при $1000\text{--}1500 \text{ K}$, тогда как критическая точка металл – диэлектрик, вероятно, пока вовсе не доступна для экспериментального исследования.

Таким образом, в [27, 28] фактически были сделаны четыре предсказания. Сами авторы [27, 28] в конце статьи выделяют такие два пункта: "Физические предсказания сводятся, таким образом: 1) к существованию непроводящей жидкой фазы и 2) к тому, что и при температуре и давлении выше критических должен иметь место фазо-

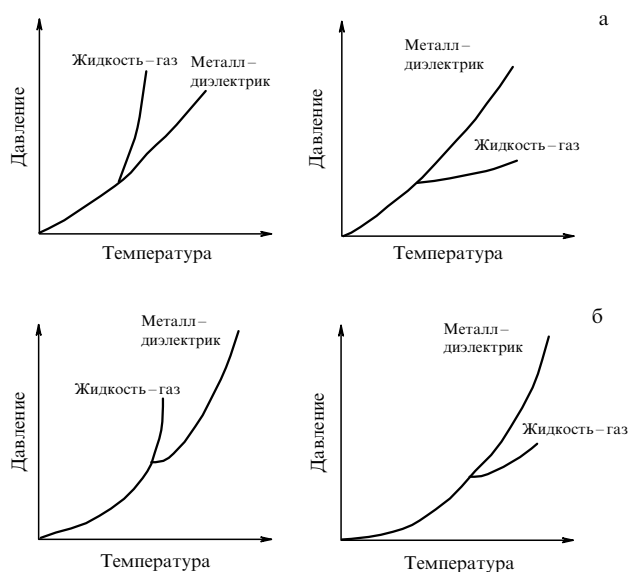


Рис. 18. Возможные фазовые диаграммы однокомпонентного жидкого металла согласно [27] (а) и [28] (б).

вый переход со скачкообразным изменением электропроводности, объёма и других свойств".

Со времени публикации статей [27, 28] все области выше и ниже кривой сосуществования вблизи критической точки были тщательно изучены для некоторых металлов [260], включая ртуть. Был обнаружен и исследован переход диэлектрик – металл. Оказалось, что он происходит непрерывным образом и не является фазовым переходом. Никакой тройной точки на кривой равновесия жидкость – газ нет. Кроме того, области перехода диэлектрик – металл расположены при температурах, меньших критической температуры перехода жидкость – газ, и могут находиться при больших или меньших давлениях относительно кривой фазового равновесия жидкость – газ в зависимости от свойств металла. Все эти выводы прямо противоположны предсказаниям [27, 28]. Таким образом, все предсказания, сделанные в этих статьях, были опровергнуты экспериментом.

Можно лишь сказать, что в [27, 28] впервые попытались предсказать во флюиде какой-либо фазовый переход, помимо перехода жидкость – газ, но попытка не состоялась, поскольку оказалась ошибочной. Последующие попытки [1–3, 29] стали успешными.

8.11. Переходы жидкость – жидкость

Тройная точка жидкость – жидкость – твёрдое тело впервые наблюдалась экспериментально в селене вблизи максимума линии плавления в работах [29, 177, 178]. При этом фазовый переход жидкость – жидкость, помимо небольшого скачка плотности, характеризовался также резким изменением вязкости и электропроводности. Кривая фазового равновесия имеет отрицательный наклон. Механизм данного перехода в селене связан со структурными изменениями вследствие распада цепочек селена без наблюдаемого процесса ионизации, что отличает его от ПФП.

Результаты [29] положили начало исследованиям различных веществ. В [180, 181] сообщалось об экспериментальном наблюдении перехода жидкость – жидкость в фосфоре, включающего резкие структурные изменения,

вызванные давлением, между двумя различными жидкими формами. Структурные изменения при сжатии обнаружены экспериментально в расплаве поли-4-метил-1-пентена [183]. В рамках квантового метода молекулярной динамики исследованы структурные переходы в жидких AsS [184] и B_2O_3 [185] под давлением.

9. Заключение

Проведён обзор экспериментальных и теоретических работ, относящихся к плазменным фазовым переходам в водороде/дейтерии, гелии, алюминии, цезии, цери, кремнии, ионной, экситонной и кварк-глюонной плазме и в некоторых других веществах.

Анализ совокупности экспериментальных данных и результатов моделирования позволяет сделать вывод о том, что фазовый переход флюид–флюид в разогретом плотном водороде/дейтерии является плазменным фазовым переходом. Его основные особенности таковы: 1) фазовый переход связан с ионизацией; 2) равновесная и метастабильная ветви изотермы перекрываются друг с другом по плотности; 3) повышение температуры приводит к снижению давления, при котором происходит переход, таким образом, кривая фазового равновесия $T(P)$ имеет отрицательный наклон; 4) критическая температура составляет около 2000 К; 5) согласно всем теоретическим моделям гипотетическая тройная точка должна находиться на линии плавления; эксперимент также указывает на этот факт.

Таким образом, три предсказания [1–4] в основном подтверждаются. Можно выделить и отличия в реальном фазовом переходе от предсказаний [1–4]. Они обусловлены высокой плотностью и молекулярным составом разогретого плотного водорода. Переход приводит не только к ионизации молекул H_2 , но и к изменению структуры ионизованной фазы по сравнению с молекулярной. Структурная природа перехода достаточно сложна, так как при переходе возникают комплексы с межатомными расстояниями, равными расстояниям не только в H_2^+ , но и в H_3^+ . Эти расстояния больше, чем в молекуле H_2 , и не изменяются с дальнейшим увеличением плотности ионизованной фазы.

Фазовый переход первого рода, приводящий к образованию проводящего состояния при сжатии, возникает и в кристаллическом молекулярном водороде. При этом образуется атомарная решётка с расстоянием, также совпадающим с межатомным расстоянием в молекулярном ионе H_3^+ и не изменяющимся при сжатии.

Исследования ПФП в других веществах не выявили каких-либо особенностей, новых по сравнению с ПФП в водороде/дейтерии. При этом не все особенности ПФП в водороде/дейтерии воспроизводятся в других веществах: 1) все переходы связаны с ионизацией, это обязательно, при этом рассмотрена как однократная, так и многократная ионизация; 2) метастабильные ветви изотермы мало исследованы; 3) кривые фазового равновесия $T(P)$ могут иметь как отрицательный, так и положительный наклон; 4) критические температуры лежат в широком диапазоне температур; 5) тройные точки лежат на линии плавления; 6) переход может приводить не только к ионизации, но и к изменению структуры ионизованной фазы по сравнению с неионизованной; 7) в твёрдом теле также наблюдаются фазовые переходы, связанные с ионизацией, с тройной точкой на линии плавления.

Благодарим Д.Н. Николаева и В.В. Стегайлова за полезные замечания и Р.А. Саргана, вместе с которым были сделаны работы по метастабильным состояниям разогретого плотного водорода. Особая благодарность рецензенту, учёт замечаний которого позволил существенно улучшить текст обзора. Работа поддержана грантом РФФИ 19-12-50292 и Министерством науки и высшего образования РФ по Государственному заданию № 075-00460-21-00.

Список литературы

1. Норман Г Э, Старостин А Н *Теплофизика высоких температур* **6** 410 (1968); Norman G E, Starostin A N *High Temp.* **6** 394 (1968)
2. Норман Г Э, Старостин А Н *Теплофизика высоких температур* **8** 413 (1970); Norman G E, Starostin A N *High Temp.* **8** 381 (1970)
3. Норман Г Э, Старостин А Н *Журн. прикладной спектроскопии* **13** 149 (1970); Norman G, Starostin A *J. Appl. Spectrosc.* **13** 965 (1970)
4. Биберман Л М, Норман Г Э *Теплофизика высоких температур* **7** 822 (1969); Biberman L M, Norman G E *High Temp.* **7** 822 (1969)
5. Lebowitz J L, Lieb E H *Phys. Rev. Lett.* **22** 631 (1969)
6. Большов Л А и др. *УФН* **190** 781 (2020); Bol'shov L A et al. *Phys. Usp.* **63** 725 (2020)
7. Fortov V E et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 185001 (2007)
8. Ebeling W *Physica* **43** 293 (1969)
9. Ebeling W *Phys. Status Solidi B* **46** 243 (1971)
10. Ebeling W, Richert W *Phys. Status Solidi B* **128** 467 (1985)
11. Ebeling W, Richert W *Phys. Lett. A* **108** 80 (1985)
12. Ebeling W, Kraeft W-D, Kremp D *Theory of Bound States and Ionization Equilibrium in Plasmas and Solids* (Berlin: Akademie-Verlag, 1976); Пер. на русск. яз.: Эбелинг В, Крефт В-Д, Кремп Д *Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твёрдом теле* (М.: Мир, 1979)
13. Kraeft W et al. *Quantum Statistics of Charged Particle Systems* (Berlin: Akademie-Verlag, 1986); Пер. на русск. яз.: Крефт В-Д и др. *Квантовая статистика систем заряженных частиц* (М.: Мир, 1988)
14. Reinholz H, Redmer R, Nagel S *Phys. Rev. E* **52** 5368 (1995)
15. Saumon D, Chabrier G *Phys. Rev. Lett.* **62** 2397 (1989)
16. Saumon D, Chabrier G *Phys. Rev. A* **44** 5122 (1991)
17. Saumon D, Chabrier G *Phys. Rev. A* **46** 2084 (1992)
18. Saumon D, Chabrier G, van Horn H M *Astrophys. J. Suppl.* **99** 713 (1995)
19. Инсепов З А, Норман Г Э *ЖЭТФ* **62** 2290 (1972); Insepov Z A, Norman G E *Sov. Phys. JETP* **35** 1198 (1972)
20. Норман Г Э *Химическая физика* **19** 78 (1999); Norman G *Chem. Phys. Rep.* **18** 1335 (2000)
21. Ebeling W, Norman G J. *Stat. Phys.* **110** 861 (2003)
22. Filinov V S, Norman G E *Phys. Lett. A* **55** 219 (1975)
23. Dzyabura V, Zaghou M, Silvera I F *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 8040 (2013)
24. Zaghou M, Salamat A, Silvera I F *Phys. Rev. B* **93** 155128 (2016)
25. Ohta K et al. *Sci. Rep.* **5** 16560 (2015)
26. Утюж А Н, Михеенков А В *УФН* **187** 953 (2017); Utyuzh A N, Mikheyenkov A V *Phys. Usp.* **60** 886 (2017)
27. Landau L, Zeldovich J *Acta Physicochim. USSR* **18** 194 (1943)
28. Зельдович Я Б, Ландау Л Д *ЖЭТФ* **14** 32 (1944)
29. Бражкин В В, Волошин Р Н, Попова С В *Письма в ЖЭТФ* **50** 392 (1989); Brazhkin V V, Voloshin R N, Popova S V *JETP Lett.* **50** 424 (1990)
30. Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J *Phys. Rev. Lett.* **76** 1860 (1996)
31. Holmes N C, Ross M, Nellis W J *Phys. Rev. B* **52** 15835 (1995)
32. Nellis W J, Ross M, Holmes N C *Science* **269** 1249 (1995)
33. Lenosky T J et al. *Phys. Rev. B* **55** R11907 (1997)
34. Nellis W J, Weir S T, Mitchell A C *Phys. Rev. B* **59** 3434 (1999)
35. Ashcroft N W *Phys. Rev. Lett.* **21** 1748 (1968)
36. Фортвов В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **69** 874 (1999); Fortov V E et al. *JETP Lett.* **69** 926 (1999)
37. Ternovoi V Ya et al. *Physica B* **265** 6 (1999)
38. Fortov V E et al. *AIP Conf. Proc.* **505** 49 (2000)

39. Фортов В Е и др. *ЖЭТФ* **124** 288 (2003); Fortov V E et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **97** 259 (2003)
40. Ternovoi V Ya et al. *AIP Conf. Proc.* **1195** 915 (2009)
41. Ryalling A A *AIP Conf. Proc.* **1195** 911 (2009)
42. Пяллинг А А *Теплофизика высоких температур* **48** 181 (2010); Ryalling A A *High Temp.* **48** 163 (2010)
43. Nikolaev D N et al. *AIP Conf. Proc.* **1426** 925 (2012)
44. Мочалов М А и др. *ЖЭТФ* **151** 592 (2017); Mochalov M A et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **124** 505 (2017)
45. Мочалов М А и др. *ЖЭТФ* **159** 1 (2021); Mochalov M A et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **132** 0 (2021)
46. Копышев В П, Хрусталеv В В *Журн. прикладной механики и технической физики* **21** 122 (1980); Kopyshv V P, Khrustalev V V *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **21** 113 (1980)
47. Gryaznov V, Iosilevskiy I J. *Phys. A* **42** 214007 (2009)
48. Gryaznov V, Iosilevskiy I, Fortov V *Contrib. Plasma Phys.* **50** 77 (2010)
49. Gryaznov V K, Iosilevskiy I L, Fortov V E *Plasma Phys. Control. Fusion* **58** 014012 (2015)
50. Filinov V S et al. *J. Phys. A* **42** 214002 (2009)
51. Chentsov A, Levashov P *Contrib. Plasma Phys.* **52** 33 (2012)
52. Tamblyn I, Bonev S *Phys. Rev. Lett.* **104** 06572 (2010)
53. Becker A et al. *Phys. Rev. B* **88** 045122 (2013)
54. Трунин Р Ф, Урлин В Д, Медведев А Б *УФН* **180** 605 (2010); Trunin R F, Urlin V D, Medvedev A B *Phys. Usp.* **53** 577 (2010)
55. Loubeyre P et al. *High Press. Res.* **24** 25 (2004)
56. Loubeyre P et al. *Phys. Rev. B* **86** 144115 (2012)
57. Dewaele A, Fiquet G, Gillet P *Rev. Sci. Instrum.* **69** 2421 (1998)
58. Van den Broeck N et al. *Phys. Rev. B* **93** 155129 (2016)
59. McWilliams R S et al. *Phys. Rev. Lett.* **116** 255501 (2016)
60. Zaghoo M, Silvera I F *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114** 11873 (2017)
61. Zaghoo M *Phys. Rev. E* **97** 043205 (2018)
62. Houtput M, Tempere J, Silvera I F *Phys. Rev. B* **100** 134106 (2019)
63. Zaghoo M, Husband R J, Silvera I F *Phys. Rev. B* **98** 104102 (2018)
64. Jiang S et al. *Adv. Sci.* **7** 1901668 (2020)
65. Knudson M D et al. *Science* **348** 1455 (2015)
66. Celliers P M et al. *Science* **361** 677 (2018)
67. Howie R T, Dalladay-Simpson P, Gregoryanz E *Nat. Mater.* **14** 495 (2015)
68. Грязнов В К, Иосилевский И Л, Фортов В Е *Журн. прикладной механики и технической физики* **3** 70 (1973); Gryaznov V K, Iosilevskiy I L, Fortov V E *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **14** 353 (1973)
69. Грязнов В К и др. *ЖЭТФ* **114** 1242 (1998); Gryaznov V K et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **87** 678 (1998)
70. Старостин А Н, Рерих В К *ЖЭТФ* **127** 186 (2005); Starostin A N, Roerich V C *J. Exp. Theor. Phys.* **100** 165 (2005)
71. Norman G E *J. Phys. A* **39** 4579 (2006)
72. Хомкин А Л, Шумихин А С *Физика плазмы* **39** 958 (2013); Khomkin A L, Shumikhin A S *Plasma Phys. Rep.* **39** 857 (2013)
73. Gryaznov V K et al. *Contrib. Plasma Phys.* **53** 392 (2013)
74. Gryaznov V K, Iosilevskiy I L *Contrib. Plasma Phys.* **56** 352 (2016)
75. Старостин А Н, Грязнов В К, Филиппов А В *Письма в ЖЭТФ* **104** 708 (2016); Starostin A N, Gryaznov V K, Filippov A V *JETP Lett.* **104** 696 (2016)
76. Ebeling W, Fortov V, Filinov V *Quantum Statistics of Dense Gases and Nonideal Plasmas* (Cham: Springer Intern. Publ., 2017)
77. Глауберман А Е *ДАН СССР* **78** 883 (1951)
78. Глауберман А Е, Юхновский И Р *ЖЭТФ* **22** 562 (1952); Glauberman A E, Yukhnovsky I R *Sov. Phys. JETP* **22** 572 (1952)
79. Lankin A V, Norman G E *J. Phys. A* **42** 214032 (2009)
80. Lankin A, Norman G *Contrib. Plasma Phys.* **49** 723 (2009)
81. Young D, Technical Report UCRL-52352 (Livermore: LLNL, Univ. of California, 1977)
82. Yakub E S *Physica B* **265** 31 (1999)
83. Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
84. Levy M *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76** 6062 (1979)
85. Mermin N D *Phys. Rev.* **137** A1441 (1965)
86. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev. A* **140** 1133 (1965)
87. Perdew J P, Wang Y *Phys. Rev. B* **45** 13244 (1992)
88. Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996)
89. Perdew J P, Schmidt K, in *Density Functional Theory and Its Application to Materials* (AIP Conf. Proc., Vol. 577, Eds V Van Doren, C Van Alsenoy, P Geerlings) (New York: AIP, 2001) p. 1
90. Kimmel S, Kronik L *Rev. Mod. Phys.* **80** 3 (2008)
91. Becke A D *J. Chem. Phys.* **98** 5648 (1993)
92. Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K *J. Chem. Phys.* **105** 9982 (1996)
93. Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M *J. Chem. Phys.* **118** 8207 (2003)
94. Onida G, Reining L, Rubio A *Rev. Mod. Phys.* **74** 601 (2002)
95. Fiolhais C, Nogueira F, Marques M (Eds) *A Primer in Density Functional Theory* (Lecture Notes in Physics, Vol. 620) (Berlin: Springer, 2003)
96. Dion M et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 246401 (2004)
97. Thonhauser T et al. *Phys. Rev. B* **76** 125112 (2007)
98. Roman-Perez G, Soler J M *Phys. Rev. Lett.* **103** 096102 (2009)
99. Lee K et al. *Phys. Rev. B* **82** 081101 (2010)
100. Tkatchenko A, Scheffler M *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005 (2009)
101. Feynman R P *Phys. Rev.* **56** 340 (1939)
102. Monkhorst H J, Pack J D *Phys. Rev. B* **13** 5188 (1976)
103. Blöchl P E *Phys. Rev. B* **50** 17953 (1994)
104. Titov A V *Int. J. Quantum Chem.* **57** 453 (1996)
105. Titov A V, Mosyagin N S *Int. J. Quantum Chem.* **71** 359 (1999)
106. Titov A V et al. *Int. J. Quantum Chem.* **104** 223 (2005)
107. Titov A V, Lomachuk Yu V, Skripnikov L V *Phys. Rev. A* **90** 052522 (2014)
108. Nose S J. *Chem. Phys.* **81** 511 (1984)
109. Hoover W G *Phys. Rev. A* **31** 1695 (1985)
110. Ehrenreich H, Cohen M H *Phys. Rev.* **115** 786 (1959)
111. Silvestrelli P L, Alavi A, Parrinello M *Phys. Rev. B* **55** 15515 (1997)
112. Desjarlais M P, Kress J D, Collins L A *Phys. Rev. B* **66** 025401 (2002)
113. Pozzo M, Desjarlais M P, Alfè D *Phys. Rev. B* **84** 054203 (2011)
114. Knyazev D V, Levashov P R *Comput. Mater. Sci.* **79** 817 (2013)
115. Calderin L, Karasiev V V, Trickey S B *Comput. Phys. Commun.* **221** 118 (2017)
116. Allen P B, in *Conceptual Foundations of Materials: A Standard Model for Ground- and Excited-State Properties* (Contemporary Concepts of Condensed Matter Science, Vol. 2, Eds S G Louie, M L Cohen) (Amsterdam: Elsevier, 2006) p. 165
117. Feynman R P, Hibbs A R *Quantum Mechanics and Path Integrals* (New York: McGraw-Hill, 1965); Пер. на русск. яз.: Фейнман Р, Хибс А *Квантовая механика и интегралы по траекториям* (М.: Мир, 1968)
118. Замалин В М, Норман Г Э *Журн. вычисл. матем. и матем. физ.* **13** 408 (1973); Zamalin V M, Norman G E *USSR Comput. Math. Math. Phys.* **13** 169 (1973)
119. Замалин В М, Норман Г Э, Филинов В С *Метод Монте-Карло в статистической термодинамике* (М.: Наука, 1977)
120. Barker J A *J. Chem. Phys.* **70** 2914 (1979)
121. Филинов В С и др. *Письма в ЖЭТФ* **74** 422 (2001); Filinov V S et al. *JETP Lett.* **74** 384 (2001)
122. Bonitz M et al. *Phys. Rev. Lett.* **95** 235006 (2005)
123. Филинов В С и др. *Физика плазмы* **31** 760 (2005); Filinov V S et al. *Plasma Phys. Rep.* **31** 700 (2005)
124. Levashov P R et al. *J. Plasma Phys.* **72** 813 (2006)
125. Filinov V S et al. *Phys. Rev. E* **75** 036401 (2007)
126. Pollock E L, Ceperley D M *Phys. Rev. B* **30** 2555 (1984)
127. Pollock E L, Ceperley D M *Phys. Rev. Lett.* **56** 351 (1986)
128. Pollock E L, Ceperley D M *Phys. Rev. B* **36** 8343 (1987)
129. Ceperley D M *Rev. Mod. Phys.* **67** 279 (1995)
130. Tuckerman M *Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2009)
131. Martin R M, Reining L, Ceperley D M *Interacting Electrons: Theory and Computational Approaches* (New York: Cambridge Univ. Press, 2016)
132. Ceperley D, Chester G V, Kalos M H *Phys. Rev. B* **16** 3081 (1977)
133. Ceperley D *Phys. Rev. B* **18** 3126 (1978)
134. Ceperley D M, Alder B J *Phys. Rev. Lett.* **45** 566 (1980)
135. Filinov V S et al. *Contrib. Plasma Phys.* **41** 135 (2001)
136. Filinov V S et al. *J. Phys. A* **36** 6069 (2003)
137. Bezdrovnyy V et al. *Phys. Rev. E* **70** 057401 (2004)
138. Filinov V S et al. *Contrib. Plasma Phys.* **45** 258 (2005)
139. Scandolo S *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** 3051 (2003)
140. Car R, Parrinello M *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471 (1985)
141. Bonev S et al. *Nature* **431** 669 (2004)
142. Bonev S A, Militzer B, Galli G *Phys. Rev. B* **69** 014101 (2004)

143. Vorberger J et al. *Contrib. Plasma Phys.* **47** 375 (2007)
144. Vorberger J et al. *Phys. Rev. B* **75** 024206 (2007)
145. Lorenzen W, Holst B, Redmer R *Phys. Rev. B* **82** 195107 (2010)
146. Morales M A et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 12799 (2010)
147. Lorenzen W, Becker A, Redmer R, in *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter* (Lecture Notes in Computational Science and Engineering, Vol. 96, Eds F Graziani et al.) (Chur: Springer, 2014) p. 203
148. Morales M A et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 065702 (2013)
149. Pierleoni C et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 4953 (2016)
150. Burke K J. *Chem. Phys.* **136** 150901 (2012)
151. Knudson M D, Desjarlais M P *Phys. Rev. Lett.* **118** 035501 (2017)
152. Ceperley D M, Alder B J *Physica B+C* **108** 875 (1981)
153. Ceperley D M, Alder B J *Phys. Rev. B* **36** 2092 (1987)
154. Pierleoni C, Ceperley D M, Holzmann M *Phys. Rev. Lett.* **93** 146402 (2004)
155. Pierleoni C, Ceperley D M, in *Computer Simulations in Condensed Matter Systems: From Materials to Chemical Biology* Vol. 1 (Lecture Notes in Physics, vol 703, Eds M Ferrario, G Ciccotti, K Binder) (Berlin: Springer, 2006) p. 641
156. McMahon J M et al. *Rev. Mod. Phys.* **84** 1607 (2012)
157. Mazzola G, Yunoki S, Sorella S *Nat. Commun.* **5** 3487 (2014)
158. Mazzola G, Sorella S *Phys. Rev. Lett.* **114** 105701 (2015)
159. Mazzola G, Helled R, Sorella S *Phys. Rev. Lett.* **120** 025701 (2018)
160. Pierleoni C, Holzmann M, Ceperley D M *Contrib. Plasma Phys.* **58** 99 (2018)
161. Rillo G et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **116** 9770 (2019)
162. Gorelov V et al. *Phys. Rev. B* **102** 195133 (2020)
163. Yang Y et al. *Phys. Rev. B* **101** 085115 (2020)
164. Gorelov V et al. *Phys. Rev. Lett.* **124** 116401 (2020)
165. Норман Г Э, Сaitov И М *Докл. РАН* **474** 553 (2017); Norman G E, Saitov I M *Dokl. Phys.* **62** 284 (2017)
166. Норман Г Э, Сaitov И М *Докл. РАН* **474** 687 (2017); Norman G E, Saitov I M *Dokl. Phys.* **62** 294 (2017)
167. Norman G E, Saitov I M *Contrib. Plasma Phys.* **58** 122 (2018)
168. Norman G E, Saitov I M *Contrib. Plasma Phys.* **59** e201800182 (2019)
169. Baldereschi A *Phys. Rev. B* **7** 5212 (1973)
170. Kresse G, Hafner J *Phys. Rev. B* **47** 558 (1993)
171. Kresse G, Hafner J *Phys. Rev. B* **49** 14251 (1994)
172. Kresse G, Furthmüller J *Phys. Rev. B* **54** 11169 (1996)
173. Kresse G, Furthmüller J *Comput. Mater. Sci.* **6** 15 (1996)
174. Herbst E *Phil. Trans. R. Soc. A* **358** 2523 (2000)
175. Sartan R A J. *Phys. Conf. Ser.* **1556** 012047 (2020)
176. Dharma-wardana M W, Perrot F *Phys. Rev. B* **66** 014110 (2002)
177. Бражкин В В, Ляпин А Г *УФН* **170** 535 (2000); Brazhkin V V, Lyapin A G *Phys. Usp.* **43** 493 (2000)
178. Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 245901 (2007)
179. Cadien A et al. *Phys. Rev. Lett.* **110** 125503 (2013)
180. Katayama Y et al. *Nature* **403** 170 (2000)
181. Katayama Y et al. *Science* **306** 848 (2004)
182. Korobenko V N, Rakhel A D *Phys. Rev. B* **85** 014208 (2012)
183. Chiba A et al. *Phys. Rev. E* **85** 021807 (2012)
184. Ohmura S, Shimojo F *Phys. Rev. B* **84** 224202 (2011)
185. Ohmura S, Shimojo F *Phys. Rev. B* **81** 014208 (2010)
186. Норман Г Э, Сaitov И М *Докл. РАН* **481** 250 (2018); Norman G E, Saitov I M *Dokl. Phys.* **63** 272 (2018)
187. Норман Г Э, Сaitov И М *Докл. РАН* **485** 27 (2019); Norman G E, Saitov I M *Dokl. Phys.* **64** 145 (2019)
188. Сaitov И М *Письма в ЖЭТФ* **110** 184 (2019); Saitov I M *JETP Lett.* **110** 206 (2019)
189. Сaitov И М *ЖЭТФ* **157** 504 (2020); Saitov I M *J. Exp. Theor. Phys.* **130** 423 (2020)
190. Норман Г Э, Сaitov И М *Письма в ЖЭТФ* **111** 175 (2020); Norman G E, Saitov I M *JETP Lett.* **111** 162 (2020)
191. Ceriotti M et al. *J. Chem. Phys.* **133** 124104 (2010)
192. Ceriotti M, Manolopoulos D E, Parrinello M *J. Chem. Phys.* **134** 084104 (2011)
193. Norman G, Saitov I, Sartan R *Interfacial Phenom. Heat Transf.* **5** 165 (2017)
194. Fedorov I D, Orekhov N D, Stegailov V V *Phys. Rev. B* **101** 100101 (2020)
195. Su J T, Goddard W A *Phys. Rev. Lett.* **99** 185003 (2007)
196. Frank I et al. *J. Chem. Phys.* **108** 4060 (1998)
197. Doltsinis N L, Marx D *Phys. Rev. Lett.* **88** 166402 (2002)
198. Korneev Ph A et al. *New J. Phys.* **14** 055019 (2012)
199. Карнаков Б М и др. *УФН* **185** 3 (2015); Karnakov B M et al. *Phys. Usp.* **58** 3 (2015)
200. Popruzhenko S V *J. Phys. B* **51** 014002 (2018)
201. Федоров И Д, Стегайлов В В *Письма в ЖЭТФ* **113** 392 (2021); Fedorov I D, Stegailov V V *JETP Lett.* **113** 396 (2021)
202. Норман Г Э, Сaitov И М, Sartan R A *Докл. РАН* **481** 371 (2018); Norman G E, Saitov I M, Sartan R A *Dokl. Phys.* **63** 313 (2018)
203. Norman G E, Saitov I M, Sartan R A *Contrib. Plasma Phys.* **59** e201800173 (2019)
204. Skripov V P *Metastable Liquids* (New York: John Wiley, 1974)
205. Debenedetti P G *Metastable Liquids. Concepts and Principles* (Princeton, NJ: Princeton Univ. Press, 1996)
206. Skripov V P, Faizullin M Z *Crystal-Liquid-Gas Phase Transitions and Thermodynamic Similarity* (Weinheim: Wiley-VCH, 2006)
207. Ryltsev R E, Chtchelkatchev N M *Phys. Rev. E* **88** 052101 (2013)
208. Ryltsev R E, Chtchelkatchev N M *J. Chem. Phys.* **141** 124509 (2014)
209. Brazhkin V V et al. *J. Phys. Chem. B* **115** 14112 (2011)
210. Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. E* **85** 031203 (2012)
211. Brazhkin V V et al. *Phys. Rev. E* **89** 042136 (2014)
212. Förster A, Kahlbaum T, Ebeling W *High Pressure Res.* **7** 375 (1991)
213. Förster A, Kahlbaum T, Ebeling W *Laser Part. Beams* **10** 253 (1992)
214. Kahlbaum T, Förster A *Fluid Phase Equilib.* **76** 71 (1992)
215. Winisdoerffer C, Chabrier G *Phys. Rev. E* **71** 026402 (2005)
216. Ternovoi V Ya et al. *AIP Conf. Proc.* **620** 107 (2002)
217. Жерноклетов М В и др. *Письма в ЖЭТФ* **96** 479 (2012); Zhernokletov M V et al. *JETP Lett.* **96** 432 (2012)
218. Мочалов М А и др. *ЖЭТФ* **142** 696 (2012); Mochalov M A et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **115** 614 (2012)
219. Мочалов М А и др. *Письма в ЖЭТФ* **96** 172 (2012); Mochalov M A et al. *JETP Lett.* **96** 158 (2012)
220. Мочалов М А и др. *ЖЭТФ* **146** 169 (2014); Mochalov M A et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **119** 146 (2014)
221. Мочалов М А и др. *Письма в ЖЭТФ* **101** 575 (2015); Mochalov M A et al. *JETP Lett.* **101** 519 (2015)
222. Мочалов М А и др. *ЖЭТФ* **152** 1113 (2017); Mochalov M A et al. *J. Exp. Theor. Phys.* **125** 948 (2017)
223. Мочалов М А и др. *Письма в ЖЭТФ* **108** 692 (2018); Mochalov M A et al. *JETP Lett.* **108** 656 (2018)
224. Eggert J et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 124503 (2008)
225. Celliers P M et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 184503 (2010)
226. McWilliams R S et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 7925 (2015)
227. Kietzmann A et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 190602 (2007)
228. Kowalski P M et al. *Phys. Rev. B* **76** 075112 (2007)
229. Khairallah S A, Militzer B *Phys. Rev. Lett.* **101** 106407 (2008)
230. Stixrude L, Jeanloz R *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 11071 (2008)
231. Monserrat B et al. *Phys. Rev. Lett.* **112** 055504 (2014)
232. Zhang W et al. *Sci. Rep.* **7** 41885 (2017)
233. Preising M, Redmer R *Phys. Rev. B* **100** 184107 (2019)
234. Preising M, Redmer R *Phys. Rev. B* **102** 224107 (2020)
235. Schlanges M, Bonitz M, Tschtschjan A *Contrib. Plasma Phys.* **35** 109 (1995)
236. Perrot F, Dharma-wardana M W C *Phys. Rev. E* **52** 5352 (1995)
237. Karavaev A V, Dremov V V, Sapozhnikov F A *AIP Conf. Proc.* **849** 368 (2006)
238. Karavaev AV, Dremov V V, Pravishkina T A *Comput. Mater. Sci.* **124** 335 (2016)
239. Vorob'ev V S, Grushin A S, Novikov V G, Keldysh Institute Preprints No. 100 (Moscow: Keldysh Institute, 2016) <https://doi.org/10.20948/prepr-2016-100-e>
240. Никифоров А Ф, Новиков В Г, Уваров В Б *Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы и методы расчета росселандовых пробегов и уравнений состояния* (М.: Физматлит, 2000); Пер. на англ. яз.: Nikiforov A F, Novikov V G, Uvarov V B *Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter. Methods for Computation Opacity and Equation of State* (Chur: Birkhäuser, 2005)
241. Стишов С М *УФН* **114** 3 (1974); Stishov S M *Sov. Phys. Usp.* **17** 625 (1975)
242. Cannon J F *J. Phys. Chem. Ref. Data* **3** 781 (1974)
243. Hixson R S et al. *J. Appl. Phys.* **129** 155106 (2021)

244. Dharma-wardana M W C, Klug D D, Remsing R C *Phys. Rev. Lett.* **125** 075702 (2020)
245. Амиров Р Х, Ланкин А В, Норман Г Э *ЖЭТФ* **146** 384 (2014); Amirov R Kh, Lankin A V, Norman G E *J. Exp. Theor. Phys.* **119** 341 (2014)
246. Amirov R Kh, Lankin A V, Norman G E *Phys. Rev. E* **97** 033202 (2018)
247. Келдыш Л В *УФН* **100** 514 (1970); Keldysh L V *Sov. Phys. Usp.* **13** 292 (1970)
248. Brinkman W F, Rice T M *Phys. Rev. B* **7** 1508 (1973)
249. Rice T M *Solid State Phys.* **32** 1 (1978)
250. Thomas G A, Rice T M, Hensel J C *Phys. Rev. Lett.* **33** 219 (1974)
251. Worlock J M et al. *Phys. Rev. Lett.* **33** 771 (1974)
252. Kremp D, Ebeling W, Kraeft W D *Phys. Status Solidi B* **69** K59 (1975)
253. Haug H Z. *Phys. B* **24** 351 (1976)
254. Thomas G A, Mock J B, Capizzi M *Phys. Rev. B* **18** 4250 (1978)
255. Тиходеев С Г *УФН* **145** 3 (1985); Tikhodeev S G *Sov. Phys. Usp.* **28** 1 (1985)
256. Keldysh L V *Contemp. Phys.* **27** 395 (1986)
257. Фортов В Е и др. *Статистическая физика плотных газов и неидеальной плазмы* (М.: Физматлит, 2020)
258. Filinov V S et al. *Phys. Rev. C* **87** 035207 (2013)
259. Filinov V S et al. *Contrib. Plasma Phys.* **55** 203 (2015)
260. Redmer R, Hensel F, Holst B (Eds) *Metal-to-Nonmetal Transitions* (Springer Series in Materials Science, Vol. 132) (Berlin: Springer, 2010)

Plasma phase transition

G.E. Norman^(a), I.M. Saitov^(b)

Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, ul. Izhorskaya 13, str. 2, 125412 Moscow, Russian Federation;
National Research University Higher School of Economics, ul. Myasnikskaya 20, 101000 Moscow, Russian Federation;
Moscow Institute of Physics and Technology (National Research University),
Institutskii per. 9, 141701 Dolgoprudny, Moscow region, Russian Federation
 E-mail: ^(a) genri.norman@gmail.com, ^(b) saitovilmur@gmail.com

Recently developed experimental methods for the generation and diagnostics of nonideal plasma and warm dense matter are reviewed. Modern theoretical methods applied to solve the problem of fluid–fluid phase transitions, including the plasma phase transition, are considered. Quantum simulation methods and the results obtained in the chemical model of plasma are analyzed. Particular attention is paid to the phase transition in warm dense hydrogen/deuterium at high pressures. Results for helium, aluminum, cesium, cerium, ionic, and exciton plasmas and some other substances are also considered.

Keywords: plasma phase transition, nonideal plasma, warm dense matter, fluid–fluid phase transition

PACS numbers: 31.15.E–, 52.25.Mq, 52.50.Lp, **52.65.–y**, 64.70.Ja, 71.15.Mb

Bibliography — 260 references

Received 26 November 2020, revised 22 June 2021

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **191** (11) 1153–1186 (2021)

Physics–Uspekhi **64** (11) (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039004>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.07.039004>