

Отзыв официального оппонента

по диссертационной работе Федорова Ильи Дмитриевича «Модель поведения экситонов в плотных молекулярных флюидах H_2 и N_2 на основе первопринципной молекулярной динамики для описания экспериментов по их импульсному нагреву», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Понимание поведения плотных флюидов водорода и азота при различных, в том числе, экстремальных условиях, - задача фундаментальной значимости, без решения которой нельзя обеспечить развитие многих прикладных направлений физики конденсированного состояния. В настоящее время наблюдается большой разброс экспериментальных данных различного характера, связанных с плазменным фазовым переходом "непроводящее молекулярное состояние $\rightarrow$ проводящее состояние" в плотном флюиде водорода. К сожалению, первопринципные расчеты пока не объяснили эти расхождения. Аналогичный переход в плотном флюиде азота исследован еще более слабо. Отсутствует и единая экспериментально-теоретическая картина этого эффекта. К тому же, не преодолены сомнения в пригодности для решения этой задачи современных подходов к описанию электронной структуры веществ и методов первопринципной молекулярной динамики.

Целью диссертационной работы Ильи Дмитриевича Федорова является углубленное исследование роли неадиабатической электронной динамики при описании перехода непроводящего молекулярного состояния плотных флюидов водорода и азота в плазму.

Диссертация построена традиционно и состоит из введения, 5-ти глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 118 страниц, включая 38 рисунков. Список литературы содержит 185 наименований. Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована ее цель и поставлены задачи работы. Излагаются ее научная новизна и практическая значимость. В Первой главе дан обзор экспериментальных и теоретических исследований плазменного фазового перехода в плотном флюиде водорода и азота. Во Второй главе исследуются вопросы применения неадиабатической динамики электронов для описания перехода в плотном флюиде водорода. Описан ограниченный метод Кона-Шэма для открытых оболочек, который позволяет моделировать молекулярную динамику ионов в первом возбужденном синглетном состоянии и дает однократно заполненные электронами орбитали SOMO-1 и SOMO-2 после перехода электрона с заполненной HOMO орбитали. В Третьей главе описан предлагаемый метод анализа возбужденных состояний в плотном нагретом флюиде

водорода. Он основан на квантовой молекулярной динамике многоатомной системы при периодических граничных условиях на поверхности потенциальной энергии первого синглетного возбужденного состояния и на анализе пространственной корреляции электрон-дырочной пары по результатам расчета центров Ванье двух верхних однократно заполненных орбиталей Кона–Шэма. В Четвертой главе предложен новый механизм плазменного фазового перехода в нагретом плотном флюиде водорода, основанный на анализе формирования локализованных электронных возбуждений при нагреве. Проводится сравнение полученных результатов квантовой молекулярной динамики с экспериментальными данными на фазовой диаграмме и показано, что новый подход снимает многие разногласия и дает результаты, согласующиеся с экспериментами. В Пятой главе разработанный подход к описанию локализованных электронных возбуждений в молекулярном флюиде применен к задаче плазменного фазового перехода в плотном флюиде азота. В отличие от флюида водорода, диссоциация экситона в нем не обнаружена. В то же время, обнаружен вклад возбуждений электронов в полимеризацию флюида азота, который объясняет ряд экспериментальных фактов. В Заключение приведены результаты работы.

Основные результаты диссертации Федорова И.Д. состоят в следующем.

- Показано, что при быстром нагреве плотного флюида молекулярного водорода возникают неадиабатические вибронные возбуждения электронной подсистемы без изменения молекулярного состава. Установлено, что метод Surface Hopping для описания переходов между поверхностями основного состояния и первого возбужденного синглетного состояния допускает существование экситонных состояний со значительными временами жизни. Отсюда следует недостаточность описания системы в рамках адиабатических подходов.

- На основе ограниченного метода Кона–Шэма для открытых оболочек и максимально локализованных функций Ванье предложен метод анализа пространственной корреляции электрона и дырки в плотном флюиде водорода. Обнаруженная диссоциация экситона нарушает процесс обратимых электронных возбуждений и приводит к переносу энергии от ионов к возбуждениям электронной подсистемы. Температуры и давления, при которых происходит диссоциация экситона, соответствуют экспериментальным – возникновению плато температуры в алмазных наковальнях (DAC). Энергия возбуждения согласуется с оценкой удельной теплоты перехода, а характеристики изотопического эффекта (водород/дейтерий) для температуры диссоциации экситона объясняют экспериментальные данные, полученные в алмазных наковальнях.

- Предложен многоступенчатый механизм перехода в плотном флюиде водорода, на первом этапе которого возникает диссоциация экситонов. Сформулированы предположения о формировании кластеров после диссоциации экситона, которые согласуются с результатами по наблюдению оптического поглощения и отражения, а также объясняют разницу в моментах их детектирования.

- Разработанный метод анализа возбужденных состояний применен к описанию перехода в плотном флюиде азота. Он показал, что резкий рост поглощения флюида связан с интенсивным образованием экситонов; они не диссоциируют, но способствуют полимеризации флюида. Сформулирован критерий, определяющий начало вклада тепловых возбуждений электронов в свойства флюида, и проиллюстрировано влияние этих возбуждений на полимеризацию. Электронные возбуждения объясняют экспериментальное наблюдение плато температуры, оптическое поглощение и отражение в алмазных наковальнях, а также охлаждение при ударно-волновых сжатиях.

Результаты, полученные в диссертации И.Д. Федорова, являются **новыми**. Их **достоверность** обеспечена использованием первопринципных методов моделирования, надежность которых выдержала всестороннюю проверку; сходимостью результатов к модельным параметрам; контролем размерных эффектов; согласием результатов, полученных в различных компьютерных программах, и близостью результатов моделирования с экспериментальными данными. **Оригинальность** работы сомнений не вызывает. **Актуальность и практическая значимость** диссертации состоят в том, что построенные на основе моделирования механизмы фазового перехода позволят улучшить имеющиеся уравнения состояния и дополнить их кинетическими моделями.

Результаты диссертации изложены в 4 печатных работах, опубликованных в журналах, рекомендованных ВАК, и индексируемых Web of Science и Scopus. Основные положения диссертации доложены и обсуждены на российских и международных научных конференциях (более 10 конференций).

Содержание автореферата Федорова И.Д. полностью соответствует содержанию диссертации.

По диссертации имеются замечания.

1) В разделе 2.3 описан метод волновых пакетов electron Force Field (eFF), в котором каждый электрон описывается функцией Гаусса, а многоэлектронная волновая функция есть произведение Хартри. То есть, многоэлектронная волновая функция в модели eFF не антисимметрична (а следовательно, не подчиняется принципу Паули). Между тем, эта

волновая функция подставляется далее в зависящее от времени уравнение Шредингера и дает уравнения движения для центров гауссиан и определяет их ширину. Диссертант понимает возникающие при этом проблемы, однако не оценивает последствия для получаемых результатов. Аргумент, что "... этот уровень теории дает возможность на полуколичественном уровне обосновать не адиабатическую природу перехода и показывает вибранный механизм возбуждений в плотном флюиде водорода" не выглядит убедительным.

2) Расчеты методом CPMD для основного и возбужденного состояний выполнены с использованием псевдопотенциалов. Диссертант лишь косвенно указывает на этот факт, не поясняя, чем конкретно вызван выбор тех или иных псевдопотенциалов.

3) В разделе 5.1 используется метод максимально локализованных функций Ванье для локализации зарядов и выделения молекул азота в плотном флюиде. При этом не проводится анализа распределения зарядовой плотности, например, анализа характерной степени локализации заряда между ядрами в молекулах N_2 и N_2 в плотном флюиде при различных плотностях.

Сделанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы И.Д. Федорова и не снижают ценности полученных соискателем результатов.

Содержание диссертационного исследования соответствует пунктам паспорта специальности 1.3.8. «Физика конденсированного состояния» (отрасль науки – физико-математические): Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности (п. 2); Теоретическое и экспериментальное изучение свойств конденсированных веществ в экстремальном состоянии (сильное сжатие, ударные воздействия, сильные магнитные поля, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовых диаграмм состояния (п. 3); Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения (п. 5).

Таким образом, диссертация И.Д. Федорова на тему: «Модель поведения экситонов в плотных молекулярных флюидах N_2 и N_2 на основе первопринципной молекулярной динамики для описания экспериментов по их импульсному нагреву», соответствует основным требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени

кандидата физико–математических наук, установленным в «Положении о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 с дополнениями от 21 апреля 2016 года № 335. Федоров Илья Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 - физика конденсированного состояния за разработку модели поведения экситонов в плотных молекулярных флюидах H₂ и N₂ на основе первопринципной молекулярной динамики для описания экспериментов по их импульсному нагреву.

Официальный оппонент:

Доктор физико-математических наук,
профессор, заведующий кафедрой квантовой химии
ФГБОУВО «Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева»

Цирельсон Владимир Григорьевич

11.11.2024 г.

Адрес:

ФГБОУВО РХТУ им. Д.И. Менделеева,
кафедра квантовой химии,
125047 Москва, Миусская площадь, 9.
Тел.: +7-499-978-9584
E-mail: tsirelson.v.g@muctr.ru

Я, Цирельсон Владимир Григорьевич, даю согласие на включение своих персональных данным в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Подпись проф. В.Г. Цирельсона

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева



Н.А. Макаров