

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Московский физико-технический институт
(государственный университет)

На правах рукописи

Жиляев Пётр Александрович

**Атомистическое моделирование воздействия
импульсных энерговыкладов на
конденсированную фазу:
нагрев электронов и откольное разрушение**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф.-м. н., доцент

Стегайлов В. В.

Долгопрудный – 2015

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	13
1.1. Метод молекулярной динамики	13
1.2. Применение метода молекулярной динамики к исследованию пластичности и разрушения материалов	16
1.3. Теория функционала плотности	20
1.4. Применение теории функционала плотности к расчету оптиче- ских и транспортных свойств вещества	26
1.5. Выводы	38
Глава 2. Пластическая деформация и разрушение	39
2.1. Откольная прочность монокристалла алюминия	39
2.2. Откольная прочность вблизи кривой плавления	50
2.3. Выводы	53
Глава 3. Давление горячих электронов в двухтемпературном разогретом плотном веществе	54
3.1. Модель свободных электронов и расчет давления делокализо- ванных электронов	57
3.2. Применение теории функционала плотности к расчету элек- тронного давления	61
3.3. Расчет электронной плотности для золота и алюминия	67
3.4. Влияние горячих электронов на силы между атомами	73
3.5. Выводы	73
Глава 4. Свойства нагретой электронной подсистемы	74

4.1.	Транспортные и оптические свойства плотного разогретого вещества	74
4.2.	Верификация метода. Коэффициент отражения ударно-сжатой ксеноновой плазмы	78
4.3.	Двухтемпературный коэффициент теплопроводности для алюминия и золота	87
4.4.	Выводы	90
Заключение		91
Список литературы		92

Введение

Воздействие импульсов высоких энергий на конденсированную фазу играет огромную роль в технологиях: обработка поверхности на наномасштабах, лазерное напыление, высокоскоростная обработка и формовка материалов, создание ударостойких материалов, пробивание защитных оболочек, ударное повреждение космических аппаратов и т.д. Современные экспериментальные методы (ударно-волновые эксперименты, воздействия лазерных импульсов на вещество, электровзрыв проволочек, см. [1–10]) позволяют вносить мощный импульсный энерговклад в вещество за малый промежуток времени. В результате такого взаимодействия, достигаются сильно неравновесные состояния конденсированной фазы. Так, при взаимодействии фемтосекундных импульсов с веществом возникает состояние, в котором температура электронов на 1-2 порядка превышает температуру решетки. Для дальнейшего развития техники, связанной с ультракороткими импульсами, необходимо теоретическое и экспериментальное исследование поведения твердых тел и жидкостей в неравновесных состояниях, обусловленных экстремальным перегревом, сжатием и растяжением.

Существует целый ряд экспериментальных методик (VISAR, ORVIS, фемтосекундная интерференционная микроскопия [1, 11]) имеющие исключительное значение для диагностики импульсных явлений в микросекундном, наносекундном и фемтосекундном временных диапазонах. Однако все перечисленные методы дают только косвенную информацию о механизмах и скоростях пластической деформации, плавления и разрушения. Поэтому широко применяются различные методы моделирования [5–10], в том числе атомистические методы молекулярной динамики и теории функционала плотности. Применение теоретических моделей к вопросам взаимодействия

ультракоротких импульсов высоких энергий с конденсированной фазой позволяет изучать механизмы пластической деформации и разрушений, а также рассматривать начальную стадию взаимодействия лазерного излучения с веществом (стадия горячих электронов и холодной решетки). Важным является вопрос о вкладе дефектов в кинетику разрушения, величину откольной прочности при различных скоростях деформирования и температурах. Также представляет интерес влияние процессов предплавления на прочность. В случае лазерного воздействия существенным является исследование двухтемпературной стадии релаксации (горячие электроны + холодная решетка), поскольку при этом происходит передача лазерной энергии ионам и формируется слой прогрева, играющий важнейшую роль в последующей динамике разлета вещества.

Механический отклик некоторых типов материалов при высокоскоростном деформировании может существенным образом отличаться от случая статических нагрузок. Так, для целого ряда металлов наблюдается пороговая скорость деформации, после которой начинается резкий рост зависимости напряжения течения от скорости деформирования [1]. Подобное поведение характерно и для прочностных свойств. При увеличении скорости деформации в ударно-волновых экспериментах откольная прочность бездефектного монокристалла алюминия возрастает [12]. Упрочнение монокристалла связано с тем, что механизмы, которые определяют разрушение при низких скоростях деформации, становятся несущественными, так как скорость развития разрушения, которую они могут обеспечить сравнима со скоростью деформации. Возникает вопрос о достижении теоретического предела прочности. В этом случае механизм разрушения определяется гомогенным зарождением и ростом пор в объеме твердого тела. Кроме этого, необходимо учесть первичный проход ударной волны, которая генерирует дефекты в изначально бездефектном кристалле.

Высокие скорости деформации достигаются не только в ударно-волновых экспериментах, но и в экспериментах по воздействию ультракороткого лазерного импульса на вещество [5, 13]. Модификация поверхности при облучении фемтосекундным импульсом происходит за счет практически мгновенного (~ 1 фс) нагревания тонкого слоя (~ 100 нм) поверхности твердого тела. При этом основная часть энергии лазерного излучения поглощается электронной подсистемой, что приводит к переходу системы в неравновесное состояние, когда энергия возбужденных электронов намного превышает тепловую энергию решетки. Состояние в этом случае характеризуется двумя температурами, температурой электронов T_e и температурой ионов T_i .

В силу того, что время поглощения лазерного импульса сравнимо или меньше времени жизни неравновесной системы с возбужденными электронами, двухтемпературная стадия определяет дальнейшую динамику системы. Особенно важным параметром является двухтемпературная теплопроводность электронной подсистемы κ_e , которая определяет толщину прогретого слоя и может на порядок превосходить свое равновесное значение [14]. Более того κ_e является входным параметром для двухтемпературной модели лазерной абляции [5, 13], в которой ионы рассматриваются на атомистическом уровне, а электроны в рамках континуального приближения.

Традиционно зависимости κ_e от электронной температуры T_e записывают в виде комбинации из низкотемпературной и плазменной асимптотик [5, 15]. Основная проблема данного описания заключается в невозможности экспериментального определения частоты электрон-электронных столкновений $\nu_{ee} = AT_e^2$, которые начинают доминировать при температурах $T_e \sim T_F$ (T_F - температура Ферми). Теоретические оценки для коэффициента A , приведенные в [16, 17], изменяются в широких пределах, что затрудняет его использование в численных расчетах.

Еще одной важной характеристикой двухтемпературной стадии явля-

ется давление P . Важен вопрос, связанный с разделением давления электронов на локализованную и делокализованную составляющие. Разделение полного электронного давления P_e на локализованную и делокализованную части необходимо для корректного описания двухтемпературной стадии, так как градиент делокализованного давления входит в уравнения, описывающие двухтемпературную модель [18].

Для исследования пластической деформации и разрушения в данной работе используется метод молекулярной динамики (МД). В основе этого метода лежит решение уравнений движения для системы частиц с заданным потенциалом взаимодействия. Потенциал определяет моделируемое вещество, поэтому принципиальным условием его успешного использования является наличие адекватных моделей потенциалов межатомного взаимодействия. Современные суперкомпьютеры делают возможным рассмотрение систем размером до 10^{12} частиц [19]. Применение метода МД к проблемам деформации и разрушения конденсированных сред дает возможность изучить механизмы и скорости элементарных актов пластической деформации и разрушения в различных областях фазовой диаграммы.

Для расчета свойств двухтемпературной фазы, возникающей при взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения с веществом, используются методы теории функционала плотности (ТФП). Расчеты коэффициента теплопроводности алюминия и золота проводятся по формуле Кубо–Гринвуда в двухтемпературном случае. Преимуществом данного подхода перед классическими подходами, развитыми в [5, 13], является отсутствие подгоночных коэффициентов и возможность выхода за рамки приближения идеального газа Ферми–Дирака, что позволяет рассчитывать коэффициент теплопроводности не только для *sp*-металлов, но и для *d*-металлов.

Из вышесказанного следует, что исследование воздействия импульсных энерговыкладов на конденсированную фазу является актуальным и может

быть эффективно проведено методами молекулярной динамики и теории функционала плотности.

Цели диссертационной работы

- 1) Изучение механизмов разрушения на примере монокристалла алюминия при высокоскоростном нагружении и определение зависимости его откольной прочности от скорости деформирования.
- 2) Развитие метода разделения полного электронного давления на локализованную и делокализованную составляющие и определение этих составляющих для алюминия и золота.
- 3) Разработка методики расчета коэффициента теплопроводности в двухтемпературном состоянии.
- 4) Исследование зависимости коэффициента теплопроводности от температуры электронов для значений температур электронов выше фермиевских на примере алюминия и золота.

Научная новизна. Предложена новая модель для описания разрушения при высокоскоростном нагружении. Предложенная модель позволила рассматривать только ту часть образца, которая непосредственно находится на линии откола, что существенным образом увеличило число рассматриваемых в расчете атомов. Более того, такая постановка задачи позволила достичь экспериментальных значений скоростей деформации и провести непосредственное сравнение с известными экспериментальными данными. Было показано, что без учета индуцированной дефектной подсистемы откольная прочность имеет слабую зависимость от скорости деформирования. Учет индуцированной дефектной подсистемы, которая образуется в идеальном монокристалле после прохождения импульса сжатия, позволяет получить зависимость откольной прочности от скорости деформирования и объяснить увеличение откольной прочности с ростом скорости деформации.

Развита методика расчета коэффициента электронной теплопроводности в двухтемпературном случае. Впервые ab-initio вычислен коэффициент электронной теплопроводности в двухтемпературном случае. Была получена зависимость коэффициента теплопроводности от электронной температуры для жидкого алюминия для температуры превышающей фермиевскую.

Проведено исследование электронного давления для случая горячих электронов. Развита методика к разделению электронного давления на две составляющие: локализованную и делокализованную. Исследовано влияние горячих электронов на электронную плотность и силы, действующие на атомы.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Модель откола в твердом теле, позволяющая рассчитать откольную прочность монокристаллических металлов при высокоскоростном деформировании. Зависимость откольной прочности монокристалла алюминия от скорости деформации.
2. Методика выделения давления свободных электронов и определения их концентрации в разогретых плотных металлах.
3. Метод расчета коэффициентов переноса электронной подсистемы в двухтемпературном случае в рамках теории функционала электронной плотности.
4. Зависимость двухтемпературного коэффициента теплопроводности алюминия и золота от электронной температуры в диапазоне от 0 до 6 эВ.

Апробация работы. Результаты диссертации докладывались на конференциях: «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук» (МФТИ 2007, 2008, 2009, 2011, 2012); «Advanced Problems in Mechanics» (Санкт-Петербург 2008, 2009); «Аэрофизика и физическая механика классических и квантовых систем» (Москва 2008); «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество» и «Уравнения состояния вещества» (Эльбрус

2009, 2010); «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара 2009); «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» (Новый Афон 2009, 2012); «Joint U.S. Russia Conference on Advances in Materials Science» (Прага 2009); «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы–2010» (Уфа 2010); «Theoretical Spectroscopy Lectures: Theory and Codes» (Лозанна 2011); «GW quasiparticle calculations in condensed matter physics and nanoscience» (Лозанна 2012); «Харитоновские чтения» (Саров 2012); «Исследования неидеальной плазмы» (Москва 2012, 2013, 2014); «Nucleation Theory and Applications» (Дубна 2013); «Mira Performance Boot Camp 2013» (Аргон 2013); «The XXVI IUPAP Conference on Computational Physics: CCP 2013» (Москва 2013).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 10 статьях в рецензируемых журналах из списка ВАК [20–29], а также в статьях в сборниках научных трудов и в тезисах докладов российских и международных конференций.

Личный вклад автора. Вклад автора заключается в подготовке программ для проведения расчетов, в обработке полученных результатов, в обсуждении результатов и планировании численного эксперимента, в написании тезисов докладов и статей. Молекулярно-динамическое исследование откола в твердом теле было проведено при участии А. Ю. Куксина и А. В. Янилкина. Расчет коэффициента отражения ксеноновой плазмы был сделан совместно с И. М. Сайтовым. Все остальные результаты были получены непосредственно самим автором. Задачи численных экспериментов по диссертационной работе сформулированы под руководством В. В. Стегайлова. Обсуждение и интерпретация экспериментальных результатов проводилась совместно с научным руководителем и соавторами публикаций при непосредственном участии соискателя. Основные положения и выводы диссертационной работы сформулированы автором.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения, изложена на 104 страницах, включает 28 рисунков и библиографию из 134 наименований.

Опишем содержание работы по главам.

Первая глава является обзорной. Кратко описывается метод молекулярной динамики и межатомные потенциалы, используемые при моделировании. Сделан обзор по основным работам, связанным с атомистическим моделированием высокоскоростной деформации. Дается введение в метод теории функционала плотности (ТФП). Обсуждается применение формулы Кубо-Гринвуда в рамках ТФП для расчета транспортных свойств. Дается обзор по основным работам, в которых использовалась формула Кубо-Гринвуда для ТФП.

Вторая глава посвящена исследованию пластической деформации и разрушения при высокоскоростном нагружении. В модели откола произведен учет дефектной подструктуры, сгенерированной первичной волной сжатия. Получена зависимость откольной прочности от скорости деформирования для монокристалла алюминия. Произведено сравнение с результатами ударно-волновых экспериментов. Исследовано влияние температуры на откольную прочность. Показано, что при высокоскоростном деформировании для монокристалла возможен заход за кривую плавления. В случае поликристалла перегрев оказался невозможен, так как при подходе к кривой плавления происходит аморфизация границ зерен, что делает возможным распространение трещин вдоль границ зерен, которая резко снижает прочность.

Третья глава посвящена исследованию давления горячих электронов в двухтемпературном состоянии для ГЦК алюминия и золота. На примере алюминия и золота анализируется электронный вклад в полное давление металлов в двухтемпературном состоянии плотного разогретого вещества. Затем рассматривается вопрос о разделении электронов на связанные и свобод-

ные (локализованные и делокализованные) - данная задача является крайне важной для физики неидеальной плазмы, построения уравнений состояния, для моделей, описывающих взаимодействие излучения с веществом, описания треков быстрых тяжелых ионов и других областей физики экстремальных состояний вещества. Глава 3 состоит из трех параграфов.

В четвертой главе описывается метод расчета электронного коэффициента теплопроводности методами теории функционала плотности. В качестве верификации развитого метода приводится пример расчета коэффициента отражения ксеноновой плазмы. Даются результаты квантового молекулярно-динамического исследования жидкого алюминия. Рассчитываются проводимость и коэффициент теплопроводности для жидкого алюминия в равновесном случае, когда температура электронов равна температуре ионов. Рассчитываются проводимость и коэффициент теплопроводности для жидкого алюминия в неравновесном случае, когда температура электронов много больше температуре ионов.

Глава 1

Обзор литературы

1.1. Метод молекулярной динамики

Начало метода молекулярной динамики (ММД) было положено в работе Олдера и Вэйнрайта [30], в которой на появившихся тогда компьютерах были проинтегрированы классические уравнения движения для системы твердых сфер. Подробное описание этих расчетов приведено в работе [31]. Были рассчитаны уравнение состояния и корреляционные функции системы. Число рассматриваемых частиц варьировалось от десятка до нескольких сотен. В работах [32, 33] уже были рассмотрены более реалистичные потенциалы взаимодействия Борна-Майера, Дебая и Леннарда-Джонса. Рассмотрим метод молекулярной динамики подробнее.

1.1.1. Исходные уравнения

Эволюция системы, состоящей из N взаимодействующих атомов, описывается системой уравнений:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.1)$$

или

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad (1.2)$$

где m_i , \mathbf{r}_i и \mathbf{v}_i - масса, координата и скорость i -ой частицы ($i = 1, \dots, N$), \mathbf{F}_i - сила, действующая на нее, определяется как

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (1.3)$$

где функция потенциальной энергии U и обуславливает физические свойства исследуемой системы. Первоначально изучались такие простые системы, такие как благородные газы. При их описании использовались эффективные парные потенциалы Леннарда-Джонса, Букингема и т.п. Параметры потенциалов подбирались путем подгонки к экспериментально наблюдаемым макроскопическим параметрам, таким как, например, равновесная постоянная решетки, модуль упругости, энергия дефектов решетки (если рассматривать низкие температуры). В общем случае необходимо рассматривать и многочастичное взаимодействие:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i < j}^N u_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i < j < k}^N u_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (1.4)$$

Точность описания полупроводников и металлов существенно возрастает при учете многочастичных компонент [34, 35]. Для этой цели (учета многочастичного взаимодействия в твердых телах) была разработана (полу-) эмпирическая модель, получившая название «модель погруженного атома». Суть данной модели заключается в использовании функции погружения, которая в свою очередь зависит от локального окружения конкретного атома. Остановимся на этой модели более подробно.

Модель погруженного атома. Потенциальная энергия в модели погруженного атома (МПА) представляется в виде:

$$U = \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) + \sum_j F(\bar{\rho}_j), \quad \bar{\rho}_j = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (1.5)$$

Такое представление является эмпирическим и имеет только качественное обоснование. Первое слагаемое можно рассматривать как сумму парных потенциалов ϕ по всем парам атомов в системе (r_{ij} расстояние между атомами i и j). Второе слагаемое - нелинейная функция погружения, в которую входит величина $\bar{\rho}$ - эффективная электронная плотность, наведенная соседями на

рассматриваемый атом ($\rho(r_{ij})$ определяет вклад каждого отдельного атома). Обе функции ϕ и ρ являются ограниченными в большинстве потенциалов МПА обращаются в ноль на одном и том же расстоянии. Нелинейная функция погружения F позволяет описывать многочастичность взаимодействия.

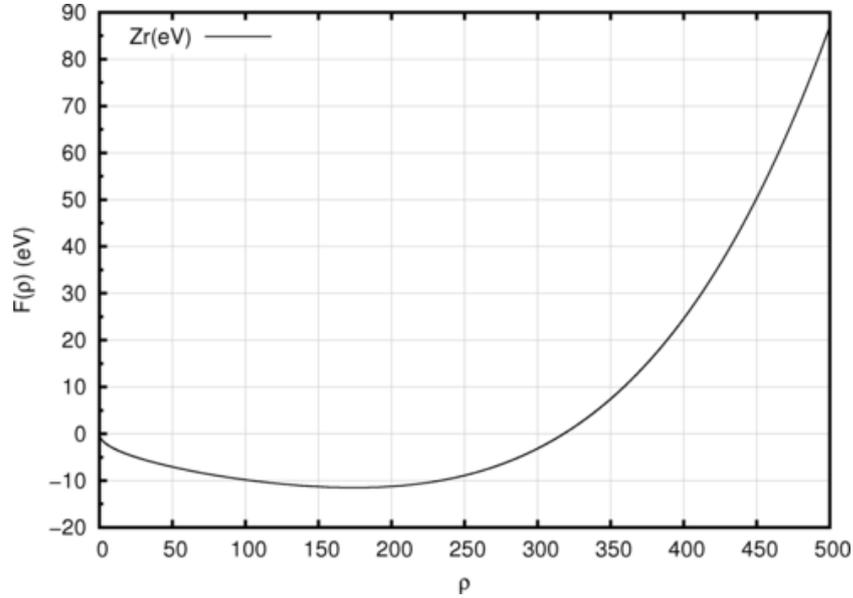


Рис. 1.1. Функция погружения $F(\bar{\rho})$ (потенциал для Zr из работы [36])

На данный момент существует два способа разработки МПА потенциалов. Первый основан на использовании простых аналитических выражений для ϕ , ρ , и F . Потенциалы подгоняются под экспериментально наблюдаемые параметры системы: например, в твердом теле ими могут быть постоянная решетки, упругий модуль, энергия связи и др. Они могут быть получены, как из эксперимента, так и из первопринципных расчетов, в частности, теорией функционала плотности (ТФП).

Второй способ - «подгонка под силы». Этот способ предложен в работе [37]. Процедура «подгонки под силы» происходит в два этапа. В начале создается набор данных, на основе которых будет осуществлен подбор коэффициентов функций ϕ , ρ , и F в уравнении (1.5). Этот набор содержит различные конфигурации атомов и силы, энергии, напряжения, которые вычислены

для для данной конфигурации из первых принципов, как правило с применением ТФП. На втором этапе происходит оптимизация МПА потенциала. Задача, как правило, решается итерационно. В результате получается МПА потенциал, который дает минимальное отличие от величин, вычисленных из первых принципов.

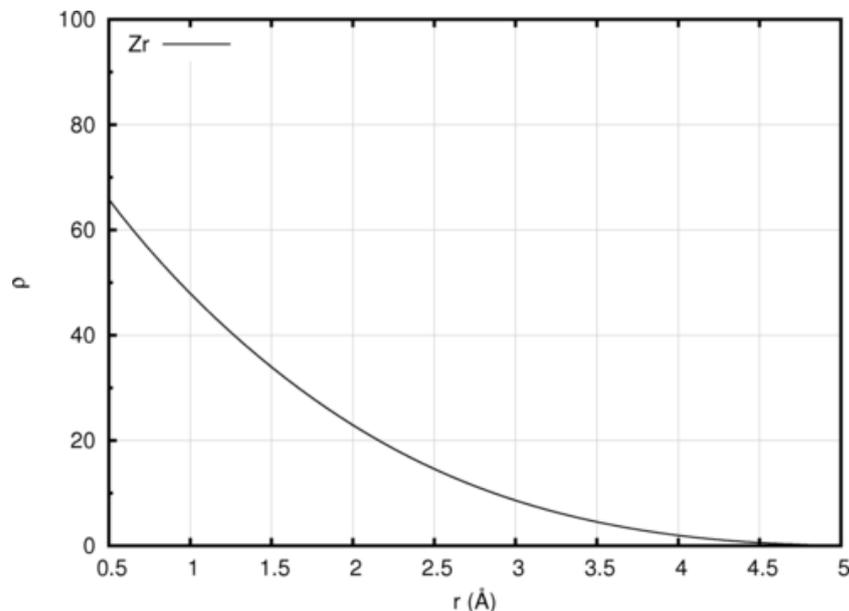


Рис. 1.2. Зависимость электронной плотности $\rho(r)$ (потенциал для Zr из работы [36])

МПА потенциалы, полученные вторым способом, лучше описывают процессы, в которых задействованы несколько фаз, так как в них можно включать конфигурации, соответствующие разным фазам.

1.2. Применение метода молекулярной динамики к исследованию пластичности и разрушения материалов

Одним из первых объектов, которые были исследованы методом молекулярной динамики (метод МД) более 35 лет назад, была ударная волна [38, 39]. Было показано, что метод МД хорошо работает для плотных жидкостей, где

толщина фронта ударной волны порядка нескольких межатомных расстояний, время нарастания фронта порядка времени соударения, а вязкое трение приводит к образованию устойчивой ударной волны. После этого Хувер показал, что профили, получаемые в континуальном приближении из уравнений Навье-Стокса, хорошо согласуются с результатами МД моделирования [40]. Дальнейшие исследования показали, что даже для сильных ударных волн в жидкостях, где толщина фронта составляет меньше двух межатомных расстояний, уравнения Навье-Стокса могут быть также применимы [41].

Дальнейший прогресс вычислительной техники и развитие параллельных вычислений позволили рассматривать системы, состоящие из более миллиона частиц, что позволило рассматривать процессы, связанные с пластической деформацией за фронтом ударной волны [41–46].

Во всех приведенных работах использовалось прямое моделирование ударной волны. Существуют три схемы прямого моделирования. (1) Как и в лабораторных экспериментах, плоская ударная волна может быть создана ударником, который налетает на неподвижную мишень, со скоростью $2u_p$ (u_p - скорость поршня). Это эквивалентно столкновению двух пластин с друг с другом со скоростями $\pm u_p$; в случае симметричного удара, пара ударных волн выходит из границы столкновения со скоростями $\pm u_s$ (u_s - скорость ударной волны). (2) Также симметричный удар может быть создан путем неоднородного продольного сжатия. Этот метод особенно удобен для ударных волн в жидкости, так как позволяет избежать поверхностных эффектов. (3) Ударник может иметь бесконечную массу и скорость u_p , все частицы, которые приходят в контакт с ударником зеркально отражаются со скоростью $-u_p$ и ударная волна выходит с поверхности ударника со скоростью $u_s - u_p$. Методы (1) и (3) наиболее пригодны для изучения, как ударной волны, так и волны разгрузки, и обычно применяются для твердых тел.

В [41] было показано, что в ГЦК структуре за фронтом ударной волны

происходит генерация дефектов упаковки в плоскости $\{111\}$. В работе [42] было исследовано мартенситное превращение в монокристаллическом железе при ударно-волновом нагружении. В [42] наблюдалось расщепление ударной волны на упругий предвестник и более медленную волну, обеспечивающую переход из ОЦК в ГПУ фазу. Более подробное рассмотрение процессов зарождения дислокаций представлено в [43]. Показано, что дислокационные петли с вектором Бюргерса $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ зарождаются в узком (порядка 5 постоянных решетки) слое. Процесс зарождения является термоактивационным, так как нуклеация наблюдается только при достижении максимума температуры за фронтом ударной волны. Дальнейшее развитие работ по прямому моделированию ударной волны происходит в сторону увеличения числа рассматриваемых частиц и, как следствие, в сторону рассмотрения более сложных кристаллических структур, например, поликристаллов [45].

Другим подходом к моделированию процессов происходящих за фронтом ударной волны является неявное моделирование прохождения ударной волны по веществу. Это может быть, как моделирование при термодинамических параметрах за фронтом ударной волны, так и многомасштабное моделирование, в котором с помощью молекулярной динамики рассчитываются величины, которые, в свою очередь, являются входными данными для моделей дислокационной динамики или гидродинамических методов.

Первый подход, например, реализован в [47], где рассматривалась поликристаллическая медь. В этой работе образец поликристаллической меди растягивался вдоль одного направления с постоянной скоростью \dot{V} (V - объем системы), что соответствует одноосному растяжению в волне разгрузки, исследована зависимость предела текучести от среднего размера зерна, зависимость откольной прочности от скорости деформирования и процессы зарождения и роста дислокационных петель. Эта постановка задачи позволяет рассматривать только вещество за фронтом ударной волны. Преимуществом

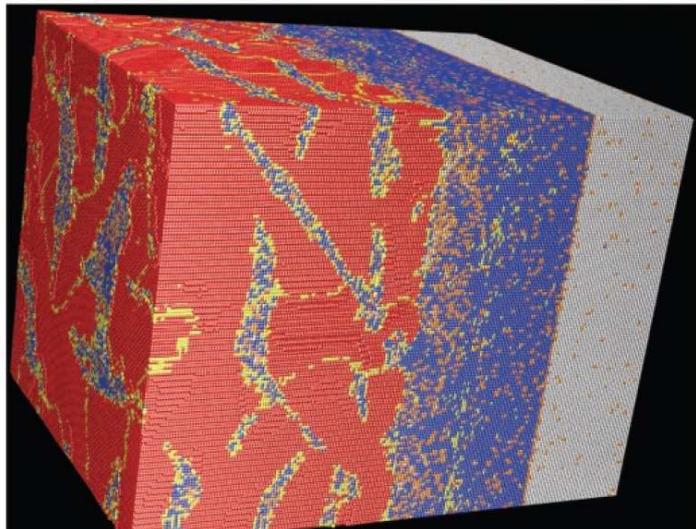


Рис. 1.3. Распространение ударной волны слева на право (из работы [42]). Атомы раскрашены согласно числу ближайших соседей n с расстоянием 2.75 \AA . Серые атомы - не возмущенная ОЦК структура ($n = 8$); голубые атомы - сжатая вдоль направления распространения ударной волны ОЦК структура ($n = 10$); красные атомы - ГЦК структура ($n = 12$), получившийся в результате фазового перехода инфицированного ударной волной; желтый атомы - границы зерен с $n = 11$. Для скорости поршня $u_p = 471 \text{ м/с}$.

подхода является возможность рассматривать системы с большим числом частиц и, как следствие, с большими размерами зерна для поликристаллических материалов. Недостаток метода связан с потерей информации о структуре фронта ударной волны.

Примером реализации многомасштабного подхода является работа [48]. В ней моделировалась одиночная краевая дислокация в алюминии. Исследовалась зависимость скорости движения дислокации от прикладываемого сдвигового напряжения и на основе этой величины рассчитывался динамический предел текучести при высокоскоростной деформации. В этой работе был объяснен аномальный рост динамического предела текучести при увеличении температуры в экспериментах с ударными волнами.

1.3. Теория функционала плотности

Теория функционала плотности является одним из самых эффективных методов исследования квантовых систем. В настоящее время этот метод применяется для расчета, например, энергии связи в квантовой химии и зонной структуры в физике твердого тела. Более того, данный метод уже начинают использовать в областях, которые традиционно считались далекими от квантовой механики, такими как биология и минералогия. Сверхпроводимость, атомы в сильных электромагнитных полях, релятивистские эффекты в тяжелых элементах, классические жидкости и магнитные свойства сплавов — далеко не весь перечень явлений, которые могут быть изучены с помощью ТФП [49–51].

Прежде, чем рассматривать теоретические основы ТФП, обратимся к основному понятию квантовой механики — волновой функции Ψ . Вся информация, которую только можно получить о системе, содержится в волновой функции. Для большого класса задач работает приближении Борна-Оппенгеймера [52]. В этом приближении ядра рассматриваются как классические частицы, а электроны как квантовые частицы, находящиеся во внешнем потенциале ядер $\nu(\mathbf{r})$. Поэтому волновая функция напрямую зависит только от координат электронов, в то время как координаты атомов являются фиксированными параметрами. Волновая функция рассчитывается из решения уравнения Шредингера, которое для одного электрона записывается в виде:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \nu(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \Psi(\mathbf{r}), \quad (1.6)$$

где $\Psi(\mathbf{r})$ - волновая функция электрона, $\nu(\mathbf{r})$ - потенциал в котором находится электрон, m - масса электрона, \hbar - постоянная Планка.

В случае, когда в системе более одного электрона (многочастичная задача) уравнение Шредингера приобретает вид:

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \nu_i(\mathbf{r}) \right) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1.7)$$

где N число электронов, а слагаемое $\sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ описывает электрон-электронное взаимодействие. Для кулоновских систем, каковыми являются большинство твердых тел, потенциал взаимодействия описывается законом Кулона:

$$\hat{U} = \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.8)$$

Стандартный квантово-механический подход к решению уравнения Шредингера представляет собой следующую последовательность действий:

$$\nu(\mathbf{r}) \xrightarrow{\text{УШ}} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{\langle \Psi | \dots | \Psi \rangle} \text{Наблюдаемые величины} \quad (1.9)$$

Таким образом, мы сначала определяем внешний потенциал, а затем, решая уравнение Шредингера, получаем волновую функцию и с её помощью определяем наблюдаемые физические величины.

Для решения многочастичной задачи (1.7) в течении последних десятилетий был развит целый ряд методик. К примеру, в физике активно используется теория возмущений (на основе диаграмм Фейнмана и функции Грина) [53], в химии применяется метод наложения конфигураций (МНК), который основан на разложении волновой функции в ряд по детерминантам Слейтера [54]. Существует еще целый набор подходов. Однако, эти алгоритмы являются не эффективными при рассмотрении систем с большим числом частиц. К примеру, системы, содержащие более 100 атомов, представляют для них трудновыполнимую задачу даже на самых мощных современных компьютерах. Проблема заключается в том, что основой вышеприведенных подходов

является волновая функция $3N$ переменных (координат электронов). Для записи такой функции требуется M^{3N} чисел (M - число точек сетки) и, как следствие, все операции также масштабируются числом M^{3N} , что приводит к экспоненциальному росту потребляемых вычислительных ресурсов.

Этого недостатка лишена ТФП, которая дает способ свести многочастичную задачу к решению одночастичной. ТФП уступает по точности МНК и диаграммным методам, но для огромного класса задач точности ТФП достаточно для того, чтобы получить количественные результаты. Успех ТФП заключается в том, что ключевой величиной в расчетах выступает не волновая функция, функция $3N$ переменных, а электронная плотность $n(\mathbf{r})$, функция всего 3-х переменных. Расчет всех остальных наблюдаемых физических величин основывается именно на $n(\mathbf{r})$ и необходимость в знании волновой функции всей системы отпадает.

1.3.1. Основы теории функционала плотности

В основе ТФП лежит теорема Хоэнберга-Кона (ХК) [55]. Эта теорема утверждает, что основное состояние системы полностью определяется электронной плотностью $n_0(\mathbf{r})$ в этом состоянии. Это значит, что волновая функция основного состояния $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ есть функционал n_0 , следовательно, все наблюдаемые величины в основном состоянии тоже функционалы n_0 . Гипотетически, если были бы известны явные зависимости наблюдаемых величин от n , в том числе и энергии $E[n]$, то вариационный принцип позволял бы найти $n_0(\mathbf{r})$, как минимум $E[n]$, и саму энергию основного состояния $E_0[n_0]$. Однако до настоящего времени аналитически точных зависимостей найдено не было. Существует приближение (Томаса-Ферми), которые в большинстве случаев не приводят к удовлетворительным результатам [52]

Следующим шагом к практической реализации ТФП является уравне-

ние Кона-Шэма [56], получаемое путем минимизации функционала:

$$E^{KS}[\{\phi_i\}] = T_s[\{\phi_i\}] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_H(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] + E_{ions}(\mathbf{R}^N) \quad (1.10)$$

Первое слагаемое в функционале Кона-Шэма (1.10) соответствует кинетической энергии воображаемой системы невзаимодействующих электронов

$$T_s[\{\phi_i\}] = \sum_i^{occ} f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle,$$

состоящей из того же числа электронов и находящейся в поле того же внешнего потенциала, что и исходная система с полным взаимодействием. Суммирование ведется по всем занятым орбиталам. Второе слагаемое соответствует внешнему потенциалу $V_{ext}(\mathbf{r})$, которое в большинстве случаев соответствует сумме потенциалов классических ядер. Третье слагаемое соответствует классической электростатической энергии и рассчитывается на основе потенциала Хартри [52]

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

который, в свою очередь, связан с распределением электронной плотности уравнением Пуассона [52]

$$\nabla^2 V_H(\mathbf{r}) = -4\pi n(\mathbf{r}).$$

Предпоследнее слагаемое в функционале Кона-Шэма (1.10) представляет собой обменно-корреляционный функционал $E_{xc}[n]$, который одновременно включает в себя обменные и корреляционные эффекты. По сути, функционал $E_{xc}[n]$ представляет собой разность между точной энергией многоэлектронной системы и ее разложением по методу Кона-Шэма на три предшествующих слагаемых. Последнее слагаемое в (1.10) соответствует энергии

взаимодействия зарядов ядер. В свою очередь электронная плотность рассчитывается на основе одного детерминанта Слэтера, построенного по заполненным орбиталям с учетом чисел заполнения [52]

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2.$$

Путем минимизации функционала Кона-Шэма (1.10) при условии фиксированного полного числа электронов с учетом условия ортонормированности орбиталей получается система уравнений Кона-Шэма

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}),$$

которая может быть записана в виде

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r})$$

или

$$H^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j \Lambda_{ij} \phi_j(\mathbf{r}),$$

если ввести одноэлектронный Гамильтониан H^{KS} с локальным потенциалом $V_{KS}(\mathbf{r})$. Заметим, что данный одноэлектронный Гамильтониан H^{KS} эффективным образом учитывает многочастичные эффекты за счет обменно-корреляционного потенциала

$$\frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = V_{xc}(\mathbf{r}).$$

Унитарное преобразование в пространстве заполненных орбиталей дает каноническую форму системы уравнений Кона-Шэма [56]

$$H^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (1.11)$$

Для того, чтобы получить орбитали и распределение одноэлектронной плотности для основного состояния многоэлектронной системы, набор уравнений (1.11) должен решаться самосогласованным образом.

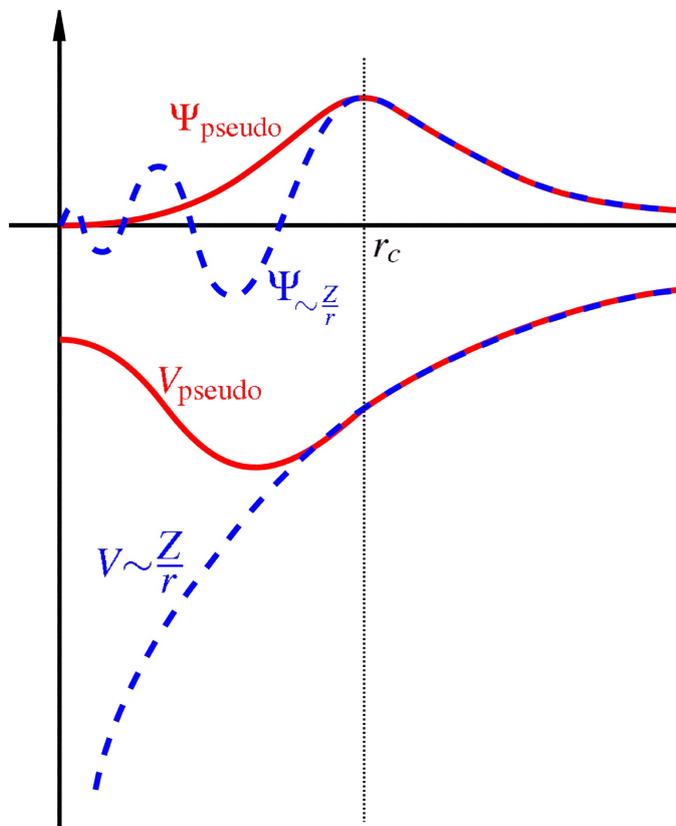


Рис. 1.4. Качественная схема, иллюстрирующая принцип введения псевдопотенциала для описания эффективного влияния внутренних электронов атома на валентные электроны. $\Psi_{/r}$ - волновая функция, Ψ_{pseudo} - псевдволновая функция, V - кулоновский потенциал, V_{pseudo} - псевдопотенциал, r_c - радиус обрезания.

Для применения ТФП в расчетах реальных систем критическим является использование какого-либо приближения для аппроксимации неизвестного обменно-корреляционного функционала, например, приближение локальной плотности, градиентное приближение, комбинированные подходы.

С вычислительной точки зрения расчеты электронной структуры в рам-

ках теории функционала электронной плотности могут быть существенно облегчены путем введения в модель псевдопотенциалов. Данные псевдопотенциалы учитывают тот факт, что электроны, находящиеся на сильно связанных заполненных электронных оболочках атомов, практически не изменяют свое состояние при взаимодействии с другими атомами (при образовании и разрыве химических связей и т.п.) Таким образом, при построении таких моделей возможно разделение всех электронов на валентные, описываемые явно, и электроны сердцевины атома, описываемые эффективным псевдопотенциалом, заменяющим чисто кулоновский потенциал ядра. При конструировании псевдопотенциалов обычно накладывается условие соответствия волновых функций валентных электронов атома в полноэлектронном и псевдопотенциальном представлении (см. рис. 1.4).

1.4. Применение теории функционала плотности к расчету оптических и транспортных свойств вещества

Одноэлектронные волновые функции и их собственные значения, полученные путем итерационного решения уравнения (1.10), в строгом смысле не соответствуют волновым функциям и энергиям реальных электронов, то есть они не имеют реального физического смысла. Тем не менее, при решении широкого спектра задач, использование этих величин дает неожиданно хорошие результаты. Например, зонная структура, составленная из таких псевдоэнергий, хорошо согласуется с экспериментальными данными [52]. Кроме того, псевдо-одноэлектронные волновые функции являются хорошим нулевым приближением для применения теории возмущений [52].

Формула Кубо-Гринвуда

Для расчета оптических и транспортных свойств в данной работе использовалась формула Кубо-Гринвуда [57, 58]. Приведем её краткий вывод [59].

Рассмотрим электрон с зарядом e , который расположен на расстоянии x от конца резистора длиной L . Пусть к резистору в направлении x приложено напряжение $V = V_0 \sin(\omega t)$, тогда возмущение гамильтониана $\delta H = V_0 e(x/L) \sin(\omega t)$. Невозмущенному гамильтониану H_0 соответствует стационарное уравнение Шредингера $H_0 \psi_n = E_n \psi_n$, где в H_0 включаются всевозможные взаимодействия в отсутствие электрического поля.

Волновая функция $\Psi(t)$ может быть представлена в виде комбинации решений стационарного уравнения Шредингера $\Psi(t) = \sum_n a_n(t) \psi_n$, где коэффициенты $a_n(t)$ могут приближенно быть вычислены в первом порядке теории возмущений [60]. Зная $\Psi(t)$ можно рассчитать среднюю скорость диссипации энергии:

$$\frac{dE_n}{dt} = \frac{\pi e^2}{2\hbar} V_0^2 (\hbar\omega) \sum_m |\langle m|x|n\rangle|^2 [\delta(E_m - (E_n + \hbar\omega)) + \delta(E_m - (E_n - \hbar\omega))],$$

где первое слагаемое в квадратных скобках отвечает поглощению кванта энергии, то есть переходу из состояния E_n в состояние $E_m = E_n + \hbar\omega$, а второе за испускание кванта энергии, то есть переходу из состояния E_n в состояние $E_m = E_n - \hbar\omega$.

Все выше сказанное верно для случая изолированного электрона. Если рассматривать ансамбль электронов, подчиняющихся статистике Ферми-Дирака, и учесть наличие спина, то выражение для скорости диссипации энергии будет иметь следующий вид [59]:

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = \pi e^2 V_0^2 \omega \sum_{n,m} |\langle m|x|n\rangle|^2 [f(E_n) - f(E_m)] \delta(E_m - E_n - \hbar\omega),$$

где $f(E)$ - функция распределения Ферми-Дирака.

Выражение может быть упрощено, если его выразить через матричный элемент скорости. Известно, что $dx/dt = i/\hbar[H_0, x]$, тогда $\langle m|\dot{x}|n\rangle = i/\hbar(E_m - E_n) \langle m|x|n\rangle = i\omega \langle m|x|n\rangle$, следовательно

$$\left\langle \frac{dE}{dt} \right\rangle = -\frac{\pi e^2}{\omega} V_0^2 \sum_{n,m} |\langle m|\dot{x}|n\rangle|^2 [f(E_n) - f(E_m)] \delta(E_m - E_n - \hbar\omega).$$

Сравнивая это уравнение с выражением для джоулевых потерь на резисторе $P = \frac{1}{2}V_0^2/R(\omega)$, и учитывая, что проводимость есть величина обратная сопротивлению получаем, что

$$\sigma_{xx}(\omega) = -\frac{2\pi e^2}{\omega} \sum_{n,m} \langle m|v|n\rangle \langle n|v|m\rangle [f(E_n) - f(E_m)] \delta(E_m - E_n - \hbar\omega)$$

Достаточно просто обобщить приведенные выкладки и получить выражение для тензора проводимости:

$$\sigma_{ij}(\omega) = -\frac{2\pi e^2}{\omega} \sum_{n,m} \langle m|v_i|n\rangle \langle n|v_j|m\rangle [f(E_n) - f(E_m)] \delta(E_m - E_n - \hbar\omega), \quad (1.12)$$

которое является общим видом формулы Кубо-Гринвуда.

Если же говорить о проводимости, как о скалярной величине, то для ее расчета необходимо взять след (1.12) и поделить на 3. При этом, достаточно часто формулу Кубо-Гринвуда записывают не через оператор скорости \hat{v} , а через оператор ∇ , которые связаны соотношением $\hat{v}_i = -i\hbar/m\nabla_i$. Кроме того, если квантовым числом считать и волновой вектор \mathbf{k} , то состояние $|m\rangle$ записывается $|m, \mathbf{k}\rangle$ и появляется нормировочный множитель $1/\Omega$, где Ω - объем рассматриваемой системы. Все выше сказанное приводит к выражению:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m^2 \omega \Omega} \sum_{\mathbf{k}, m, n, \alpha} W(\mathbf{k}) |\langle \Psi_{m, \mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{n, \mathbf{k}} \rangle|^2 \times \quad (1.13)$$

$$\times [f(E_{m, \mathbf{k}}) - f(E_{n, \mathbf{k}})] \delta(E_{m, \mathbf{k}} - E_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega), \quad (1.14)$$

где $W(\mathbf{k})$ - весовой множитель \mathbf{k} -вектора, α - обозначает одно из трех пространственных направлений (\hat{x} , \hat{y} и \hat{z}).

Так же возможно использовать формулу Кубо-Гринвуда для расчета коэффициента теплопроводности, диэлектрической проницаемости, коэффициентов преломления, отражения и поглощения.

Отклики на электрическое поле \mathbf{E} и на градиент температуры ∇T характеризуется плотностью электрического и теплового потока j и j_q . Они выражаются через общие соотношения Онзагера [61]:

$$\langle j \rangle = \frac{1}{e} \left(eL_{11} \mathbf{E} - \frac{L_{12} \nabla T}{T} \right), \quad (1.15)$$

$$\langle j_q \rangle = \frac{1}{e^2} \left(eL_{21} \mathbf{E} - \frac{L_{22} \nabla T}{T} \right), \quad (1.16)$$

где L_{ij} - кинетические коэффициенты. Из закона Ома следует, что $\sigma = L_{11}$.

Коэффициент теплопроводности K выражается как:

$$K = \frac{1}{eT} \left(L_{22} - \frac{L_{12}^2}{L_{11}} \right). \quad (1.17)$$

Сами кинетические коэффициенты могут быть вычислены по формуле [61]:

$$\mathbb{L}_{ij} = (-1)^{(i+j)} \int d\epsilon \hat{\sigma}(\epsilon) (\epsilon - \mu)^{(i+j-2)} \left(-\frac{\partial f(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right), \quad (1.18)$$

где μ - химический потенциал и $\hat{\sigma}(\epsilon)$ - проводимость без учета статистики Ферми-Дирака:

$$\hat{\sigma}(\epsilon) = \frac{2\pi \hbar e^2}{\Omega} \sum_{m, n} \langle m | \mathbf{v} | n \rangle \langle n | \mathbf{v} | m \rangle \delta(\epsilon_m - \epsilon_n - \epsilon)$$

Формула (1.13) также дает возможность вычислить диэлектрическую проницаемость. Зная действительную часть проводимости и используя соотношение Крамерса-Кронига, можно получить мнимую часть проводимости:

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\sigma_1(\nu)\omega}{\nu^2 - \omega^2} d\nu, \quad (1.19)$$

где P - интеграл в смысле главного значения. Мнимая и действительная части диэлектрической проницаемости вычисляются по формулам [62]:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi}{\omega} \sigma_2(\omega), \quad (1.20)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \sigma_1(\omega) \quad (1.21)$$

Действительная (n) и мнимая части (k) коэффициента преломления связаны с диэлектрической проницаемостью простой формулой:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = [n(\omega) + ik(\omega)]^2 \quad (1.22)$$

Уже эти величины определяют коэффициент отражения (r) и коэффициент поглощения (α):

$$r(\omega) = \frac{[1 - n(\omega)]^2 + k(\omega)^2}{[1 + n(\omega)]^2} + k(\omega)^2, \quad (1.23)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{n(\omega)} \sigma_1(\omega) \quad (1.24)$$

Хорошей проверкой на корректность рассчитанной проводимости является правило сумм [63]:

$$S = \frac{2m\Omega}{\pi e^2 N_e} \int_0^{\infty} \sigma_1(\omega) d\omega = 1 \quad (1.25)$$

где N_e - полное число валентных электронов. Отклонение S от единицы определяет точность расчета проводимости и, как следствие, величин, вычисленных с ее помощью.

Использование формулы Кубо-Гринвуда в ТФП

Одним из первых примеров использования формулы Кубо-Гринвуда является работа [64], в которой рассчитываются проводимость и зонная структура жидкого кремния при температуре 1740 К. В этой работе для получения фазовой траектории была использована классическая молекулярная динамика, а электронная структура была рассчитана методом сильной связи, где базисные функции подгонялись под экспериментально измеренные зонные структуры кристаллического кремния.

Однако, несмотря на то, что эти расчеты нельзя считать первопринципными (есть подгоночные параметры) и в них не использовалась ТФП, общая схема расчетов с того времени не претерпела существенных изменений. В начале проводится молекулярно-динамический расчет, результатом которого является фазовая траектория системы. Затем для нескольких точек траектории проводится расчет одноэлектронных волновых функций и соответствующих им энергий. Полученные волновые функции и энергии являются входными данными для уравнения (1.12), с помощью которого и рассчитывается проводимость.

Стоит отметить, что применение формулы (1.12) обосновано лишь в тех случаях, когда переносчиками электрического тока являются электроны, а ионы являются неподвижными центрами их упругого рассеяния. В работе [64] обосновывается применимость формулы (1.12) для металлических жидкостей. Показано, что для металлических жидкостей проводимость ионов на два порядка ниже экспериментальной, то есть ионы не могут быть переносчиками тока. Энергия передаваемая системе электроном при столкновении с ионом, равна $(m/M)^{1/2}(\varepsilon_F k_B T)^{1/2}$ (m — масса электрона, M — масса иона, ε_F — энергия Ферми, k_B — постоянная Больцмана), что по порядку величины равно тепловой энергии $k_B T$ и соответствует уширению распределения

Ферми-Дирака, таким образом, столкновения можно считать упругими и применение формулы, является корректным.

Предложенная в работе [64] модель универсальна: она применима, как для кристалла, так и для жидкости. Другие существующие на сегодняшний день теории не обладают этим свойством. К примеру, эффективным методом расчета проводимости в кристалле является теория Блоха-Больцмана [16], которая использует аналогию между электроном с волновым вектором \mathbf{k} (энергией $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ и скоростью $\nabla_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}}/\hbar$) и частицей идеального газа. Теория может быть применима лишь в случае кристалла, так как для идеального кристалла при $T = 0$ волновой вектор \mathbf{k} является квантовым числом. Длина свободного пробега λ в этой модели определяется как расстояние, на котором электрон с волновым вектором \mathbf{k} еще «помнит» свое квантовое число. При условии, что $\lambda \gg a$ (где a — межатомное расстояние) теория Блоха-Больцмана применима. В жидкостях нет трансляционной симметрии и волновой вектор уже не является квантовым числом, поэтому теория Блоха-Больцмана для них не работает. Для расчета проводимости в неупорядоченных средах (в жидкостях в том числе) может быть использована теория Займана [65]. Однако и она имеет границу применимости, задающуюся равенством $\lambda \ll a$, что позволяет использовать ее для ярко выраженных металлических жидкостей, таких как, жидкий натрий, но ставит под вопрос правомерность ее использования для жидкого кремния, где $\lambda \sim a$ ($\lambda = 4.5 \text{ \AA}$ и $a = 2.5 \text{ \AA}$) [64].

Результаты расчетов [64] находятся в качественном, но не в количественном согласии с экспериментом. Проводимость при постоянном токе (статическая проводимость), полученная путем взятие предела $\omega \rightarrow 0$ в уравнении (1.12), в три раза меньше экспериментального значения $1.24 \times 10^6 (\Omega \text{ м})^{-1}$.

В последующих работах по расчету проводимости [66] уже использовалась первопринципная молекулярная динамика Кара и Паринелло [67]. Такие расчеты являются действительно первопринципными, так как во вход-

ных данных не было подгоночных параметров. В исследовании, проведенном в [66], вычислялась проводимость жидкого углерода при температурах выше температуры плавления. Экспериментальные данные для жидкого углерода имеют крайне высокий разброс и лежат в диапазоне $10^5 - 10^7 (\Omega \text{ м})^{-1}$, в зависимости от метода исследования [66]. В первую очередь это связано с высокой температурой плавления и, как следствие, сложностью проведения эксперимента. Результаты [66] лежат внутри указанного диапазона, но, опять же, носят скорее качественный характер.

Проводимость жидких металлов. Первым численным экспериментом по расчету проводимости металлической жидкости в рамках ТФП являются расчеты, выполненные в работе Сильвестрелли [68]. Объектом исследования в ней был жидкий натрий при температуре плавления. Молекулярная динамика Кара и Паринелло не может быть использована применительно к металлическим системам (системам без запрещенной зоны), и поэтому в этой работе применялась молекулярная динамика в приближении Борна-Оппенгеймера. Исследование [68] затрагивает ряд важных вопросов, которые относятся к расчету проводимости с помощью формулы Кубо-Гринвуда. Первый связан с получением молекулярно-динамической траектории (зависимости скоростей и координат всех атомов от времени). Электронная структура (одноэлектронные волновые функции и их энергии) вычисляется для фиксированных координат атомов, поэтому для корректного расчета проводимости необходимо, чтобы она соответствовала заданным термодинамическим параметрам (температуре и давлению). В [68] вычислялась парно-корреляционная функция, которая затем сравнивалась с экспериментальными данными по нейтронному рассеянию (см. 1.5). Согласованность эксперимента и расчета позволяла говорить, что первопринципная молекулярная динамика дает «правильную» молекулярную структуру, что позволяло совершать следующий шаг непосредственно к вычислению проводимости. Второй важ-

ный момент, который был рассмотрен в [68] — это исследование сходимости результатов по числу K точек в зоне Бриллюэна и по числу атомов. Было показано, что для молекулярно-динамических расчетов с числом атомов более 100 достаточно рассматривать только Γ -точку в зоне Бриллюэна. Для расчета электронной структуры и проводимости число K точек должно быть существенно больше (> 32). В приведенных расчетах сходимость не была достигнута в силу ограниченных вычислительных ресурсов. Третий вопрос посвящен вычислению статической проводимости. По формуле Кубо-Гринвуда вычисляется динамическая проводимость $\sigma(\omega)$, в то время как статическая проводимость есть $\sigma(0)$. Вопрос заключается в переходе от $\sigma(\omega)$ к $\sigma(0)$. Есть два возможных варианта перехода: экстраполяция формулы Кубо-Гринвуда к нулю частоты и аппроксимация зависимости $\sigma(\omega)$ Друдевской кривой. Второе возможно только в случае если $\sigma(\omega)$ имеет Друдевский вид. В работе [68] показано, что оба подхода дают близкие значения проводимости.

Полученные в результате расчетов [68] значения проводимости также занижены в сравнении с экспериментальными в 3 раза для температуры плавления [68]. Однако при увеличении температуры согласие улучшается и при $T > 800$ K результаты расчета согласуются с экспериментом.

Затем метод расчета проводимости жидких металлов с помощью ТФП и формулы Кубо-Гринвуда был развит в работах [69–71]. В работе [70] была рассчитана проводимость и теплопроводность жидкого алюминия при температуре плавления. Результаты [70] находятся в удивительно хорошем согласии с экспериментом. Тем не менее, стоит подчеркнуть, что авторами не была исследована сходимость полученных результатов по числу частиц в расчетной ячейке и числу K точек в зоне Бриллюэна, что является существенным этапом расчетов по проводимости. В [70] рассматривалась система из 108 частиц в расчетной ячейке: как будет показано в главе 4, использование данного числа атомов достаточно для получения количественных результатов.

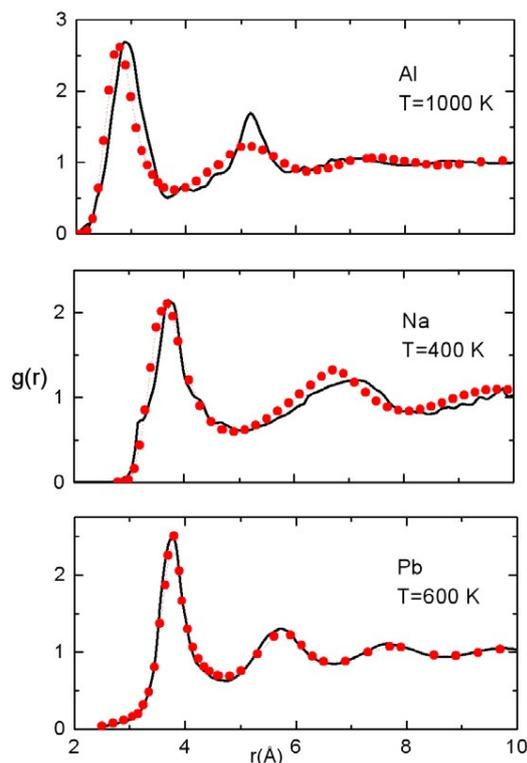


Рис. 1.5. Парно-корреляционные функции из работы [69] для алюминия, натрия и свинца. Сплошные кривые — результаты расчета, красные кружки — эксперимент.

Исследование [69] интересно тем, что в нем для представления волновых функции использовался базис атомных орбиталей в отличие от чаще встречаемого для периодических систем разложения по плоским волнам. Изучались алюминий, натрий и свинец при температурах плавления. Рассчитанные значения проводимости для алюминия и свинца согласуются с экспериментальными данными, проводимость натрия оказывается заниженной в 2 раза. При этом анализ на сходимость в работе не приводится.

Более подробное исследование проводимости натрия при температуре плавления было проведено в работе [71]. Было показано, что для получения количественных результатов по проводимости необходимо достичь сходимости по числу частиц в расчетной ячейки. Ранее предполагалось [68], что количественное различие между расчетными и экспериментальными данными связано с использованием одночастичных волновых функции вместо много-

частичных в формуле Кубо-Гринуда. Однако, в [71] было показано, что для натрия при температуре плавления сходимость достигается для 1024 частиц и 10 К-точек в зоне Бриллюэна (см. рис. 1.6). Также был затронут вопрос, который другие авторы оставляли без внимания, — плотность, которую необходимо брать в расчетах. Вопрос возникает из-за того, что плотность соответствующая нулю давления в ТФП расчетах несколько отличается от экспериментальной. Обычно исследователи для расчетов берут экспериментальную плотность, если она известна, или полученную в расчете, если известно только давление. В [71] проводимость рассчитана для «теоретической» и для экспериментальной плотностей. Вычисление показали сильную зависимость от плотности. По мнению авторов правильно было бы считать проводимость для двух плотностей и давать разность, как некую общую погрешность.

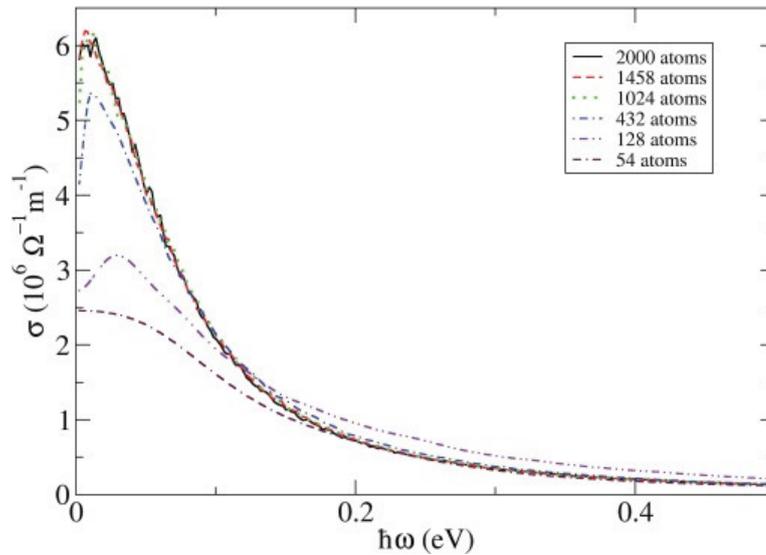


Рис. 1.6. Оптическая проводимость $\sigma(\omega)$ натрия, рассчитанная при экспериментальной плотности, для 54, 128, 432, 1024, 1458 и 2000 частиц в расчетной ячейки. Приведены результаты для которых достигнута сходимость по числу к-точек в зоне Бриллюэна. Из работы [71].

Проводимость плотного разогретого вещества. В некоторых экспериментах, особенно динамических, проводимость является одной из немногих измеряемых величин [72]. По ней судят о наличии каких-либо изменений

в системе, например, фазовых превращениях, и восстанавливают другие параметры системы. Особый интерес представляет переход металл-диэлектрик в процессе, который может хорошо детектироваться по изменению проводимости, величина которой в этом переходе изменится на несколько порядков в узком интервале плотностей и температур. Для изучения таких переходов проведен целый ряд расчетов методом ТФП с использованием формулы Кубо-Гринвуда [73–77].

Обсудим эти исследования подробнее. К сожалению, не всегда результаты первопринципных расчетов подтверждают экспериментальные данные. В [73] был поставлен под сомнение переход металл-диэлектрик в алюминии в интервале плотностей $\rho = 1.4 - 2.0 \text{ г/см}^3$ и температур $T = 1000 - 8000 \text{ К}$, который, как заявлялось, был обнаружен в экспериментах по лазерному нагреву. Повторное экспериментальное исследование не выявило перехода, что подтвердило выводы [73].

В работе [74] также исследовался алюминий в диапазоне низких плотностей $\rho = 0.5 - 1.4 \text{ г/см}^3$ и высоких температур $T = 10000 - 30000 \text{ К}$. В этом случае фазовый переход металл-диэлектрик был подтвержден. Также наблюдалось хорошее численное согласие с экспериментальными данными, что позволяет говорить о возможности использования ТФП в качестве теории «интерпретатора» для подобного рода динамических экспериментов.

Относительно недавно в физике твердого тела и физике плазмы появилось новое понятие — разогретое плотное вещество (РПВ). Так называют состояние материи при твердотельных плотностях и высоких температурах больше 1 эВ. Кроме того, к этому случаю также относят неравновесное состояние, когда температура электронов существенно превосходит температуры решетки, например при облучении вещества фемтосекундным лазерным импульсом.

Для РПВ нет еще окончательно разработанной теории. Попытки объяс-

нить его свойства только с позиций физики плазмы или с помощью концепций теории твердого тела не имели большого успеха. Наиболее распространенными способами получения РПВ в лабораторных условиях являются: ударно-волновые эксперименты, электровзрыв или облучение вещества быстрыми тяжелыми ионами. В большинстве случаев непосредственно измеряемыми величинами являются проводимость и/или оптические свойства вещества. В работах [75–77] показано, что ТФП дает результаты, которые количественно согласуются с экспериментальными данными. Поэтому комбинация ТФП + формула Кубо-Гринвуда может претендовать на роль успешного теоретического аппарата в исследовании РПВ.

1.5. Выводы

Сделан обзор литературы по экспериментальным, компьютерным и теоретическим методам изучения отклика импульсных энергокладов на конденсированную фазу. Детально описаны основные методы компьютерного исследования: молекулярная динамика и теория функционала плотности, которые были использованы в данной работе.

Глава 2

Пластическая деформация и разрушение

2.1. Откольная прочность монокристалла алюминия

2.1.1. Введение

Молекулярная динамика (МД) является эффективным методом при исследовании процессов, протекающих при малых характерных временах (~ 100 пс). Множество «быстрых» процессов сопровождает высокоскоростную деформацию твердых тел в результате ударно-волнового нагружения, поэтому метод молекулярной динамики является естественным теоретическим подходом к изучению этого класса явлений. Первые МД-расчеты, моделирующие прохождение ударной волны (УВ), были проведены более 25 лет назад [38, 39]. Диапазон скоростей деформирования, доступных сейчас в рамках численного эксперимента, лежит в пределах $10^8 - 10^{12} \text{ с}^{-1}$, что приближается к максимальным скоростям деформирования, достигаемых в реальных ударно-волновых экспериментах ($\sim 10^8 \text{ с}^{-1}$). МД моделирование позволяет на атомистическом уровне исследовать явления, связанные с высокоскоростным деформированием, такие как образование дефектной подсистемы, её развитие во времени и разрушение.

Рассмотрим схему ударно-волнового эксперимента (УВ-эксперимента), которая приведена на рис. 2.1. Он представляет собой столкновение налетающего ударника с покоящейся мишенью. Далее будем рассматривать для простоты случай, когда ударник и мишень состоят из одного и того же материала. При соударении образуются две волны сжатия; одна распространяется по веществу мишени, другая — по ударнику. Типичное соотношение толщин ударника и мишени в УВ-экспериментах — 1 : 2 или 1 : 3. Поэтому волна

сжатия, движущаяся по ударнику, первой достигает свободной поверхности и отражается от нее в виде волны разрежения. В результате распространяющиеся друг за другом ударная волна и волна разрежения образуют импульс сжатия конечной ширины. При отражении ударной волны от свободной поверхности мишени формируется вторая волна разрежения, а суперпозиция двух волн разрежения приводит к появлению растягивающих напряжений, т. е. области отрицательного давления в материале мишени. При достижении давлением критической величины, называемой откольной прочностью материала, происходит локальное разрушение образца и откол [3].

Экспериментально установлено, что наибольшей динамической прочностью обладают монокристаллические образцы [3]. Однако динамическая прочность монокристаллов существенно зависит от дефектов кристаллической структуры, в частности от наличия дислокаций. Они присутствуют практически в любых монокристаллах; более того, их плотность при пластической деформации в УВ может увеличиваться на порядки. В этой главе при моделировании воспроизведены характерные дефекты кристаллической решетки (дислокации, двойники, вакансии и т. д.), возникающие в монокристаллах при УВ-нагрузении, и исследовано их влияние на прочностные свойства материала.

Для решения данной задачи были смоделированы условия, в которых пребывает объем монокристалла в результате прохождения УВ и волны разрежения. При этом рассматривается только часть образца, находящаяся вблизи линии откола (рис. 2.1). Такой подход позволяет увеличить характерные времена расчета и пространственные масштабы интересующей нас области образца (где происходит разрушение и откол), а также существенно расширить диапазон скоростей деформирования по сравнению с моделью ударник–мишень (см., например [78, 79]). С помощью МД расчетов были проанализированы пластическая деформация при сжатии и растяжении, механизмы разрушения

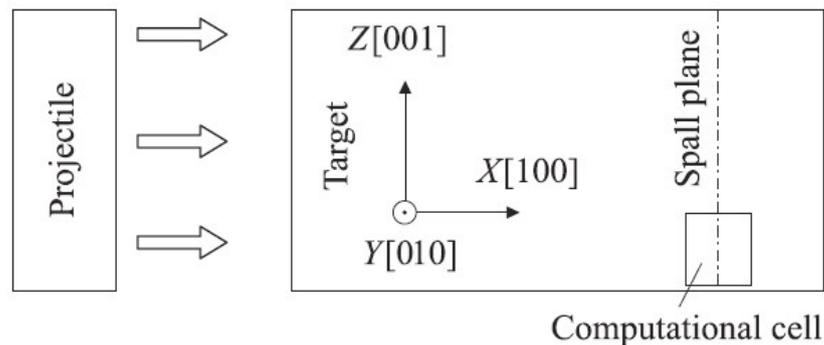


Рис. 2.1. Схема УВ-эксперимента. Штрихпунктирной линией указана плоскость, в которой происходит откол. На этой плоскости выделяется „элемент“ вещества, эволюция которого рассматривается в дальнейших расчетах.

и получена зависимость откольной прочности от скорости деформирования. В этой части главы сравниваются данные, полученные в модели с дефектной структурой, с результатами для идеальных монокристаллов, а также производится сравнение с экспериментальными значениями [12].

2.1.2. Модель и метод расчета

Изначально атомы алюминия располагались в узлах гранцентрированной решетки, и их взаимодействие описывалось с помощью потенциала погруженного атома (см., например, [80]). В настоящей работе для сравнения использовались две различные параметризации потенциала погруженного атома [81, 82]. Они различаются набором физических характеристик алюминия, по которым происходит верификация потенциалов. На ячейку накладываются трехмерные периодические граничные условия. Растяжение и сжатие моделируются масштабированием координат всех атомов и расчетной ячейке на каждом шаге численного интегрирования. Все расчеты были проведены при $T = 100$ К. Данная температура была выбрана для того, чтобы тепловые колебания атомов не препятствовали наблюдению дефектной структуры. Размер системы варьировался от 200 тыс. до 3 млн. атомов. Времена расчета

лежали в диапазоне $10^2 - 10^4$ пс в зависимости от скорости деформирования. Все расчеты были проведены с помощью пакета программ LAMMPS [83].

Компьютерный эксперимент был разделен на три этапа. На первом этапе одноосное сжатие расчетной ячейки с постоянной скоростью (см., например, [84]) моделирует процесс прохождения импульса сжатия. Условия одноосной деформации реализуются в быстропротекающих процессах, когда релаксация в поперечных направлениях не успевает происходить, так как в образце еще нет достаточного количества дефектов, которые могли бы обеспечить пластическую деформацию и релаксацию напряжений (как раз на этом этапе происходит их активное зарождение и размножение).

Второй этап соответствует релаксации, которая при УВ-нагрузении происходит в результате суперпозиции падающей волны сжатия и отраженной волны разрежения. В предложенной модели откола система проводится к нулевым напряжениям вдоль всех трех осей. При этом температура системы в конце этого этапа была равна 100 К. Температура удерживалась термостатом Нозе-Гувера [85, 86].

Третий этап — всестороннее растяжение — определяет эволюцию твердой фазы в области отрицательного давления при суперпозиции волн разрежения. На этом этапе реализуется случай всестороннего растяжения, так как в структуре материала уже есть дефекты, обеспечивающие пластическую деформацию и снимающие девиаторные напряжения [87].

Анализ атомной структуры в расчетной ячейке структуры проводился с помощью параметра центральной симметрии P , характеризующего степень симметрии локального окружения каждого атома [88]. Этот параметр задается следующей формулой:

$$CS = \sum_{i=1}^{N/2} |\mathbf{R}_i + \mathbf{R}_{i+N/2}|^2, \quad (2.1)$$

где N - число ближайших соседей центрального атома, для которого вычисляется параметр CS , \mathbf{R}_i и $\mathbf{R}_{i+N/2}$ - радиус вектора ближайших соседей, исходящие из центрального атома. Всего есть $N(N - 1)/2$ возможных пар ближайших соседей, по которым производится суммирование в формуле (2.1). N является входным параметром, который должен быть установлен, чтобы соответствовать числу ближайших соседей в основной кристаллической структуре. Для ГЦК и ОЦК N равен 12 и 8 соответственно.

Для атома в идеальной решетки параметр CS будет равен 0. Также он будет близок к 0 при малых тепловых флуктуациях. Если в близи атома существует точечный дефект, симметрия нарушается, и параметр будет иметь большое положительное значение. Параметр CS атома на поверхности будет принимать еще большее положительное значение.

2.1.3. Результаты расчетов

На первом этапе компьютерного эксперимента путем одноосного сжатия расчетной ячейки были смоделированы термомеханические условия, в которых находится вещество при прохождении по нему импульса сжатия. При малой степени деформации имеет место упругое сжатие, затем происходит пластическая деформация, появляются частичные дислокационные петли. На рис. 2.2 показан срез структуры в направлении $[010]$, выделены только дефекты упаковки. Возникшая структура представляет собой множество пересекающихся плоских дефектов упаковки, окруженных петлями частичных дислокаций.

Вектор Бюргерса дислокации был определен на основании анализа структуры, по координатам дефектных атомов, составляющих дислокации. Подобные дислокационные петли наблюдались как при одноосном сжатии в других расчетах работах [89], так и при прямом МД-моделировании УВ в модели



Рис. 2.2. Срез структуры в направлении $[010]$. Толщина среза четыре атомарных слоя. Выделены (на основе параметра центральной симметрии) только дефекты упаковки. Возникшая структура представляет собой множество пересекающихся плоских дефектов упаковки, окруженных петлями частичных дислокаций. Потенциал [81]. Количество атомов в системе $N = 2 \times 10^6$. Размер расчетной ячейки $100 \times 90 \times 80$ периодов решетки.

ударник-мишень [78, 79].

Вторым этапом расчета является релаксация напряженного состояния, которая имеет место после прохождения импульса сжатия. После нее в образце остается существенно меньшее число дефектов по сравнению с их количеством в конце процесса одноосного сжатия на первом этапе. Они представляют собой вакансии, небольшие по размерам плоскости сдвига и дислокационные петли (рис. 2.3). Такие же остаточные дефекты наблюдаются и в МД-расчетах, где используется модель ударник–мишень [78, 79].

В процессе всестороннего растяжения размер дислокационных петель увеличивается, и через некоторое время они начинают пересекаться друг с другом. Величина девиаторных напряжений, усредненная по расчетной ячейке, на этом этапе для расчетов с обеими модификациями потенциала не превышала 10 МПа, что недостаточно для движения дислокаций. Таким образом, движение дислокаций обеспечивалось не макроскопическим сдвиговым

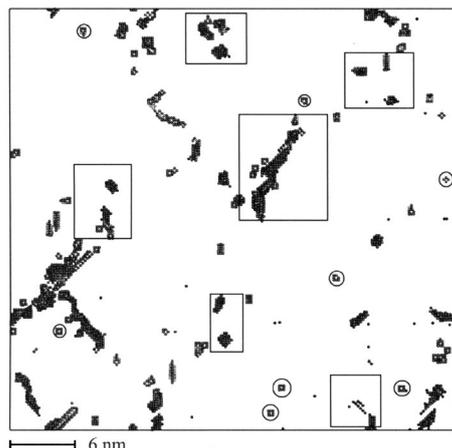


Рис. 2.3. Остаточные дефекты. Окружностями выделены вакансии, прямоугольниками — дислокационные петли. Показаны только атомы, составляющие дефекты кристалла (выделены на основе параметра центральной симметрии). Потенциал [81]. Количество атомов в системе $N = 2 \times 10^6$. Размер расчетной ячейки $100 \times 90 \times 80$ периодов решетки.

напряжением, а его локальной концентрацией.

При достижении критического напряжения в процессе растяжения около плоскостей сдвига и в местах их пересечений образуются полости, и начинается их рост. На срезе системы видно, что часть полостей имеет форму, близкую к октаэдрической (рис. 2.4). Это обстоятельство свидетельствует о том, что при росте полостей большую роль играет механизм роста пор за счет локальных сдвигов с образованием дислокационных петель [90, 91].

На рис. 2.5 и 2.6 представлены диаграммы растяжения для двух параметризаций потенциала погруженного атома [81, 82]. Результаты для этих двух параметризаций оказались очень близкими по величине откольной прочности.

Несмотря на то что термофлуктуационное описание кинетики зарождения повреждений твердых тел [92] принято считать применимым лишь для малых скоростей деформации ($\sim 10^{-7} - 10^3 \text{ с}^{-1}$), можно попытаться применить его для интерпретации зависимости откольной прочности от скорости деформирования в рассматриваемых режимах деформации. Согласно форму-

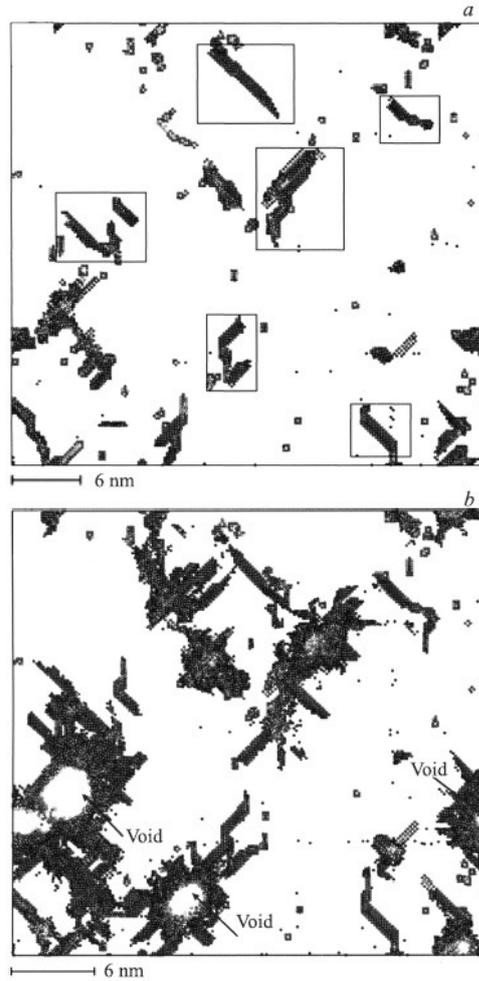


Рис. 2.4. Рост дислокационных петель (при растяжении) и зарождении плоскостей. Время после начала растяжения, пс: а — 440, б — 480. Показаны только атомы, составляющие дефекты кристалла (выделены на основе параметра центральной симметрии). Потенциал [81]. Количество атомов в системе $N = 2 \times 10^6$. Размер расчетной ячейки $100 \times 90 \times 80$ периодов решетки.

ле Журкова [93],

$$J = J_0 \exp \left(\frac{\sigma_{sp} V_0 - E_0}{kT} \right), \quad (2.2)$$

где J — частота зарождения полостей, J_0 — размерный фактор, k — константа Больцмана, T — температура, E_0 — энергия активации зарождения микрополости в твердом теле при нулевом напряжении, σ_{sp} — откольная прочность, V_0 — параметр, пропорциональный критическому объему микрополости. Будем считать, что момент откола определяется равенством скорости зарожде-

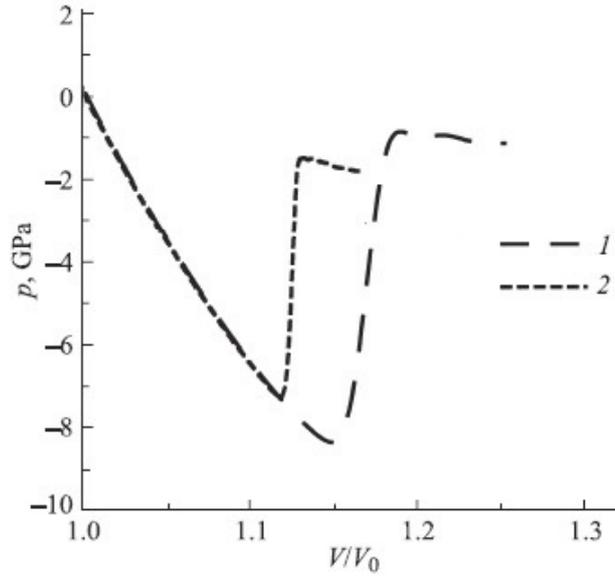


Рис. 2.5. Диаграмма всестороннего растяжения системы с дефектами при постоянной температуре 100 К для потенциала [81]. Скорость деформирования $\dot{\epsilon} = 6 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$ (1) и $\dot{\epsilon} = 6 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ (2).

ния полостей и скорости деформирования

$$J = A\dot{\epsilon}, \quad (2.3)$$

где A — некоторая константа. В отличие от модели «нуклеация и рост» (см., например, [91]) в этом простом соотношении не учитывается рост существующих полостей, а предполагается, что вклад в деформацию дает только зарождение новых полостей. Преобразуя 2.2 и 2.3, получаем

$$\sigma_{sp} = \frac{1}{V_0} \left(E_0 + kT \ln \frac{A\dot{\epsilon}}{J_0} \right). \quad (2.4)$$

Согласно соотношению (2.4), при уменьшении размера критического зародыша в дефектной структуре увеличивается наклон зависимости откольной прочности от скорости деформирования. Оценка по приведенным на рис. 2.7 данным экспериментов (точки 4 и 5) и расчетов (точки 2 и 3) дает $V_0 \sim 1-2 \text{ \AA}$. По анализу атомной структуры в расчетной МД-ячейке не удалось опреде-

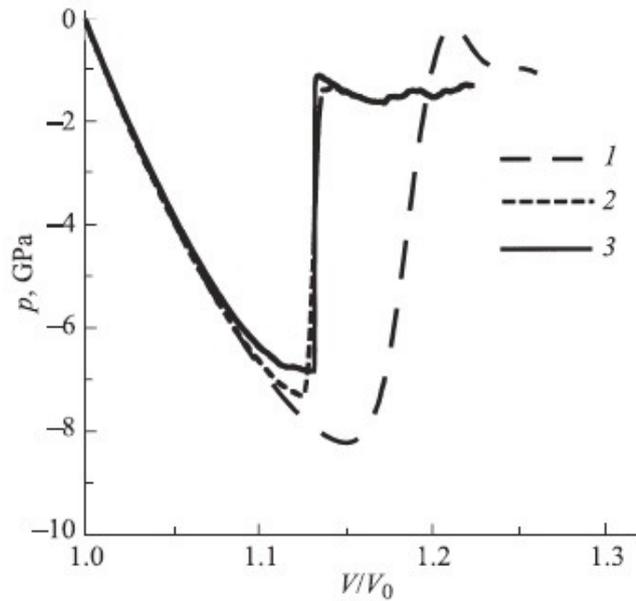


Рис. 2.6. Диаграмма всестороннего растяжения системы с дефектами при постоянной температуре 100К для потенциала [82]. Скорость деформирования $\dot{\epsilon} = 6 \times 10^9 \text{ c}^{-1}$ (1), $\dot{\epsilon} = 6 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ (2) и $\dot{\epsilon} = 6 \times 10^7 \text{ c}^{-1}$ (3).

лить размер критического зародыша полости ввиду его малости. Поэтому можно сделать предположение, что характерный размер полости порядка среднего расстояния между атомами. Это согласуется со сделанной оценкой, если принять, что V_0 имеет смысл размера критической полости. Экспериментальные данные по откольной прочности для монокристаллов алюминия [12] и результаты МД-расчетов, полученные в настоящей работе для пластически деформированного монокристалла алюминия, согласуются как по абсолютной величине, так и по наклону зависимости откольной прочности от скорости деформации.

Результаты моделирования показывают, что в монокристалле алюминия в рассмотренном диапазоне скоростей пластическая деформация обусловлена появлением и ростом частичных дислокационных петель, а разрушение — зарождением полостей на дислокационных петлях. Наличие дефектной структуры, возникающей при ударно-волновом нагружении, приводит к значитель-

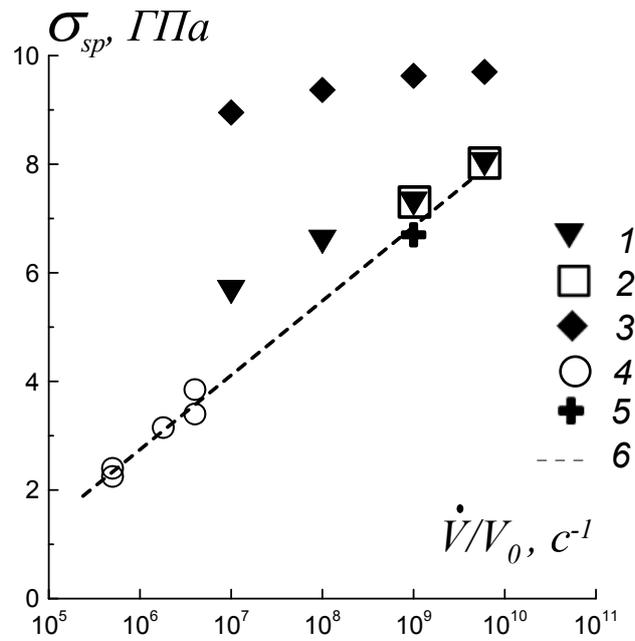


Рис. 2.7. Зависимость откольной прочности от скорости деформирования. МД-моделирование всестороннего растяжения при постоянной температуре 100 К: 1, 2 — модель с дефектами, образующимися при УВ-сжатии, потенциалы [81] и [82] соответственно, 3 — монокристалл без дефектов, потенциал [81], 4 — экспериментальные данные по ударно-волновому нагружению для монокристалла алюминия [12], 5 - экспериментальные данные по лазерному нагружению для монокристалла алюминия [94], 6 — аппроксимация соотношением (4) при $V_0 = 1 \text{ \AA}$.

ному падению откольной прочности и ее более резкой зависимости от скорости деформирования по сравнению с исходной монокристаллической структурой. Результаты расчетов откольной прочности пластически деформированного монокристалла алюминия находятся в согласии с экспериментальными данными.

2.2. Откольная прочность вблизи кривой плавления

2.2.1. Монокристалл и поликристалл

В данной части рассматривается монокристалл алюминия с дефектной подсистемой (дислокация, полость) и поликристалл. Потенциал взаимодействия описывается в рамках модели погруженного атома [82]. Деформирование моделируется гидростатическим растяжением с постоянной скоростью $\dot{\epsilon} = 10^8 - 10^{10} \text{ с}^{-1}$, что соответствует растяжению в отраженных ударных волнах.

На рис. 2.8 изображена термодинамическая траектория в (P,T) координатах деформации алюминия с различной дефектной подсистемой (поликристалл, монокристалл, монокристалл с полостью). Наблюдается существенное отличие между поликристаллом и монокристаллом при приближении к кривой плавления. Монокристалл испытывает заметный перегрев даже при наличии дефектной подсистемы: дефекты упаковки, дислокации, полости (см. 2.8 линии 1 и 3). Хотя процесс плавления и начинается на пересечениях дефектов упаковки, но полости, связанные с отколом, образуются в бездефектной части кристалла и вклад расплава в разрушение является незначительным.

Другая картина наблюдается в случае поликристалла - при гидростатическом растяжении для него не происходит перегрева (см. 2.8 линия 2). Наличие границ зерен приводит к релаксации напряжений, что сдерживает процесс перегрева. Температура плавления повышается для малых размеров зерен, так как в этом случае существенным является вклад поверхностной энергии. Однако этот эффект не играет основную роль для реальных образцов, в которых характерный размер зерна $> 100 \text{ нм}$ (в МД достижимы размеры порядка 10 нм). По всей видимости, основной процесс, который препятствует перегреву поликристалла, связан с аморфизацией на границах зерен. В непосредственной близости к кривой плавления толщина аморфного слоя

достигает порядка 1.5 нм и по своим физическим свойствам он становится похож на жидкость. Расплавление границ зерен начинается еще до достижения кривой плавления, таким образом, можно сказать, что наблюдается эффект предплавления. На рис. 2.8 линия 2 меняет свой наклон при приближении к кривой плавления (линия 4). Подобные кривые должны потенциально наблюдаться в больших компьютерных экспериментах и их вид не должен зависеть от размера зерна. Похожий эффект наблюдали в Монте-Карло расчетах [95].

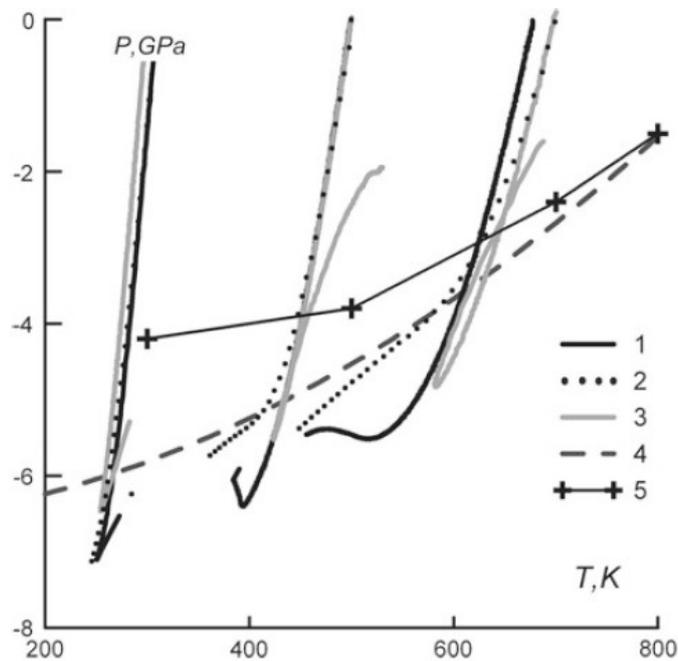


Рис. 2.8. Фазовая диаграмма алюминия и термодинамическая траектория деформации в (P,T) координатах. Скорость деформации постоянна и равна $\dot{\epsilon} = 10^8 \text{ с}^{-1}$. Приведены траектории для монокристалла с дислокацией (1), поликристалла (2) и монокристалла с полостью (3). Штриховая линия (4) - кривая плавления, рассчитанная с потенциалом [96]. Кресты (5) соответствуют напряжениям, при которых происходило распространения трещины в границе зерна для бикристалла

Расчетная откольная прочность поликристалла оказывается больше чем напряжение на кривой плавления (см. рис. 2.8), обратная зависимость наблюдается в экспериментах [2, 3, 97]. Откольная прочность поликристалла в компьютерных экспериментах же сравнима с откольной прочностью жид-

кости. Маловероятно, что в реальных экспериментах происходит гомогенная нуклеация и рост в границах зерен, так как по оценкам, приведенным в экспериментальных работах, объем расплавленного металла мал, а возникающие напряжения являются небольшими. Однако, можно предполагать наличие зародышей в виде микротрещен и пузырей, которые изначально присутствуют в границах зерен. Это приводит к существенному понижению энергетического барьера для роста полостей и, как следствие, к уменьшению величины откольной прочности.

2.2.2. Бикристалл

Для проверки предложенного выше механизма был проведен компьютерный эксперимент с моделью бикристалла. Бикристалл представлял собой две части монокристалла, разделенные границей зерна. Стоит отметить, что для исследования этой модели на «качественном» уровне ориентация зерен не играет существенной роли. На первом этапе компьютерного эксперимента происходила релаксация бикристалла при постоянных температуре и давлении. Затем создавалась микротрещина путем удаления части атомов границы зерна. В последующем температура сохранялась постоянной, а давление росло. При достижении некоторой величины давления трещина начинала расти. Это давление и принималось за критическое. Рассчитанные критические давления для ряда температур приведены на рис. 2.8 и находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными для поликристалла, приведенными в [3].

Из проведенных компьютерных экспериментов можно сделать следующие выводы. 1) В модели бикристалла растяжения толщина слоя расплава в границе зерна увеличивается при приближении к кривой плавления. Этот расплавленный слой «облегчает» распространение микротрещины, если она

изначально присутствовала в нем. Напряжение, при котором происходит рост трещины, меньше давления на кривой плавления, то есть для поликристалла не наблюдается явление перегрева, что находится в полном согласии с экспериментальными данными (см. 2.8). 2) Для моделей бездефектного монокристалла и монокристалла с дефектами наблюдается значительный перегрев и откол происходит при напряжениях больших, чем величина давления на кривой плавления (см. 2.8).

2.3. Выводы

Методом МД была рассчитана откольная прочность монокристалла алюминия при высокоскоростном деформировании. Показано, что важную роль в разрушении играет остаточная дефектная подсистема, образованная волной сжатия. Полученные значения откольной прочности хорошо согласуются с экспериментальными данными [12, 94].

Установлено, что вблизи кривой плавления в области отрицательных давлений возможен значительный перегрев монокристаллических образцов при высокоскоростном деформировании. Для поликристалла в случае малых размеров зерен в компьютерном эксперименте наблюдался заход за кривую плавления. Однако учет изначальных микро-полостей внутри границ зерен приводит к существенному понижению откольной прочности поликристалла и приводит к тому, что его разрушению происходит раньше начала плавления. Данные результаты компьютерного моделирования находятся в согласии с экспериментальными данными [3].

Глава 3

Давление горячих электронов в двухтемпературном разогретом плотном веществе

Взаимодействие ультракоротких лазерных импульсов с веществом является стремительно развивающейся областью исследований. С ней связано большое количество прикладных задач, начиная от лазерной обработки поверхности и заканчивая созданием хирургических инструментов [98].

При облучении вещества ультракороткими лазерными импульсами основная часть излучения поглощается электронами. В результате образуется неравновесное состояние вещества. В большинстве случаев установление равновесия в электронной подсистеме происходит быстро. В металлах и веществах с ковалентной связью времена установления равновесия в электронной подсистеме находятся в диапазоне 10-100 фс. Равновесие между электронной подсистемой и решеткой устанавливается значительно медленнее. Эти времена лежат в промежутке 1-10 пс. Такое большое различие во временах выхода на равновесия электронов и всей системы позволяет ввести две температуры: температуру электронов T_e и температуру решетки T_i . Причем в случае лазерного нагрева $T_e \gg T_i$, и поэтому принято говорить о горячих электронах и холодной решетке [99].

Широко распространенным методом для описания вещества с горячими электронами и холодной решеткой является двухтемпературная модель [100–102]. В этой модели электронная подсистема описывается уравнением теплопроводности, и изменение T_e определяется как [5]:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(K_e \nabla T_e) - G(T_e - T_i) - \frac{I(t)e^{-x/l}}{l}, \quad (3.1)$$

где C_e - электронная теплоемкость, K_e - электронная теплопроводность, G - константа электрон-ионного взаимодействия, I - эффективная интенсивность лазерного импульса, l - глубина поглощения лазерного импульса.

В своей первоначальной формулировке двухтемпературная модель описывала решетку как сплошную среду. Однако в последнее время получила развитие её модификация, где решетка рассматривается на атомистическом уровне с помощью метода молекулярной динамики [5, 103]. Эта модель позволяет явно учитывать целый ряд свойств решетки (дефекты, фазовые переходы, зависимость от электронной температуры потенциал), ранее недоступных для континуального описания. Динамика решетки рассчитывается исходя из уравнения движения:

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i(T_e) + F_i^{lang}(T_e, T_i) - \frac{\nabla(P_e^{deloc})}{n_i}, \quad (3.2)$$

где сила, действующая на i -ый ион, складывается из трех составляющих. Первое слагаемое - сила, которая определяется межйонным потенциалом. В общем случае она зависит от температуры электронов. Второе слагаемое есть случайная сила Ланжевеновского термостата. Она описывает передачу энергии от электронной подсистемы к решетке. Последнее слагаемое представляет собой движущую силу, связанную с градиентом электронного давления делокализованных электронов [102].

Для оценки этой силы необходимы методы разделения полного электронного давления P_e^{tot} на делокализованную P_e^{deloc} и локализованную P_e^{loc} составляющие. Более того, из этой задачи естественным образом возникает проблема разделения самих электронов на локализованные и делокализованные (связанные и коллективизированные), которые и вносят вклад в две эти

компоненты. Помимо этого, вычисление отдельных составляющих полного электронного давления необходимо для построения двухтемпературного уравнения состояния [104].

Основная же проблема заключается в описании давления плотного разогретого вещества. В работе [102] было обнаружено, что двухтемпературный потенциал, полученные подгонкой по силам, вычисленным в ТФП, даёт отличающийся от ТФП рост давления $P(T_e)$. То есть наблюдается согласие по силам и разница в давлении при увеличении T_e . $P^{DFT}(T_e)$ в расчета ТФП растет быстрее, чем при расчете с двухтемпературным потенциалом. Было предположено, что разница обусловлена давлением свободных/делокализованных электронов, которые не вносят вклада в расчет сил.

Остается также открытым вопрос об учете последнего слагаемого в (3.2), так называемой, «blast-force». Впервые оно было введено в работе [105] и численно применено к расчетам лазерной абляции в [106]. Однако, до сих пор не ясно нужно ли включать «blast-force» в модель лазерной абляции. Некоторые авторы этого не делают [5]. Учет «blast-force» в [102] улучшил согласие с экспериментом по рассчитанной глубине кратера в сравнении с той же моделью, но без «blast-force» [107]. Однако, вопрос о применимости данной модели остается открытым.

В данной части диссертационной работы на примере алюминия и золота развит и апробирован метод разделения давления на локализованную и делокализованную компоненты. Развитый метод разделения электронов на составляющие заключается в том, что сначала будет рассмотрено применение простейшей модели свободных электронов к оценки давления делокализованных электронов и произведено сравнение с более сложными расчетами по теории функционала плотности (ТФП). Затем будет приведен метод разделение полного электронного давления на локализованную и делокализованную составляющие в методе функционала электронной плотности.

3.1. Модель свободных электронов и расчет давления делокализованных электронов

Модели свободных электронов является простой квантовой моделью поведения валентных электронов (делокализованных) в металле [108]. Единственным входным параметром такой модели является электронная плотность. Зная её, можно рассчитать все основные термодинамические характеристики электронной подсистемы. Нас в частности, будет интересовать электронное давление. Найдем зависимость давления от электронной температуры T_e при заданной электронной плотности n_e . Для этого сначала необходимо найти зависимость химического потенциала $\mu(T_e)$ от T_e .

Полное число валентных электронов N является константой и определяется уравнением:

$$N = \int_0^{\infty} f(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon \quad (3.3)$$

где $f(\epsilon) = (e^{(\epsilon - \mu(T_e))/kT_e} + 1)^{-1}$ - функция Ферми, $g(\epsilon) = 4\pi V (\frac{2m}{h^2})^{3/2} \epsilon^{1/2}$ - плотность состояний свободных электронов, T_e - температура электронов, $\mu(T_e)$ - химический потенциал, k - постоянная Больцмана, h - постоянная Планка, m - масса электрона и V - объем пространства, ограничивающий движение электронов. При $T_e = 0$ $\epsilon_F = \mu(0)$ называется энергией Ферми и вычисляется из уравнения (3.3), в данном случае интеграл берется аналитически:

$$\mu(0) = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (3.4)$$

При низких температурах $T_e \ll k\mu(0)$ приближенно верно:

$$\mu(T_e) \approx \mu(0) \left(1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT_e}{\mu(0)} \right)^2 \right) \quad (3.5)$$

Однако, мы предполагаем рассчитывать электронное давление вплоть до $T_e = 12$ эВ. С учетом того, что значение энергии ферми ϵ_F для алюминия

порядка 12 эВ, для золота 5 эВ, то в данном случае приближение (3.5) применять не корректно. Поэтому в нашей работе уравнение (3.3) решалось численно для каждой T_e .

На рисунке приведено сравнение зависимости $\mu(T_e)$, вычисленной по формуле (3.5) и численно. Значение электронной плотности составляет $n_e = 19 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$, что соответствует электронной плотности в алюминии с постоянной решетки $a = 3.9849 \text{ \AA}$ и валентностью 3. Видно, что для дальнейшего вычисления термодинамических параметров необходимо использовать численное решение.

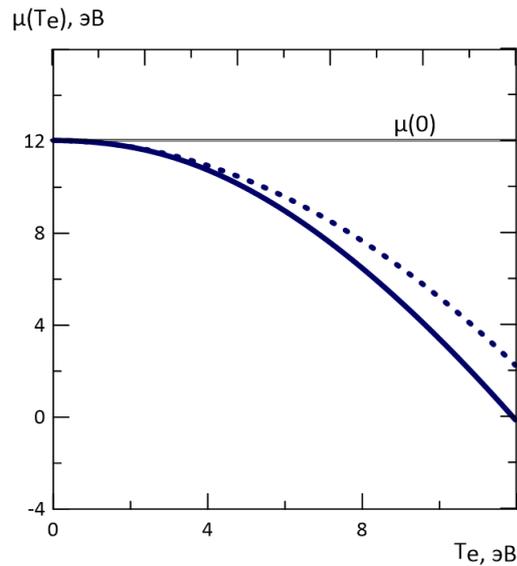


Рис. 3.1. Зависимость химического потенциала от электронной температуры. Сплошная линия - численное решение уравнения (3.3), пунктир - аппроксимация (3.5). Построение выполнено для модели свободных электронов с $n_e = 19 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$.

Следующим шагом является вычисления внутренней энергии по формуле:

$$U = \int_0^{\infty} \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = 4\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/kT_e} + 1} \quad (3.6)$$

Можно показать, что давление в модели свободных электронов и внутренняя энергия [108] связаны соотношением $P = \frac{2}{3}(U/V)$. Поэтому, зная величину внутренней энергии просто найти давление.

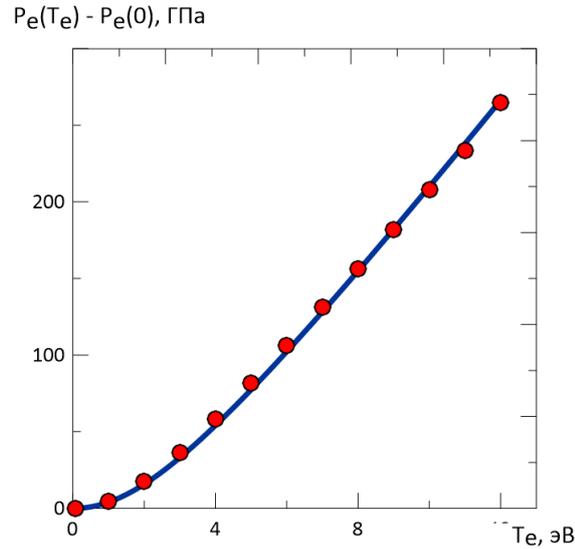


Рис. 3.2. Тепловая составляющая электронного давления $P_e(T_e) - P_e(0)$ для алюминия. Сплошная линия - расчет в модели свободных электронов с электронной плотностью, соответствующей ГЦК структуре с постоянной решетки 3.9849 Å и валентностью три. Красные круги - расчет тепловой компоненты в рамках ТФП.

На рисунках (3.2, 3.3) представлена тепловая часть давления в модели свободных электронов, то есть вклад даваемый электронной температурой $P_e(T_e) - P_e(0)$, и сравнение с тепловым вкладом, полученным в ТФП. Детали расчетов, проведенных в ТФП, будут изложены ниже. Из представленных данных следует, что модель свободных электронов достаточно хорошо описывает вклад горячих электронов в давление. Согласие по алюминию (рис. 3.2) практически полное. Для золота наблюдаются небольшое расхождение (рис. 3.3).

В модели свободных электронов имеется подгоночный параметр. Этим параметром является валентность. Стоит пояснить, что в данной работе под валентностью подразумевается число электронов, которое отдает атом, при образовании металлической связи. Чаще всего валентность определяется, ис-

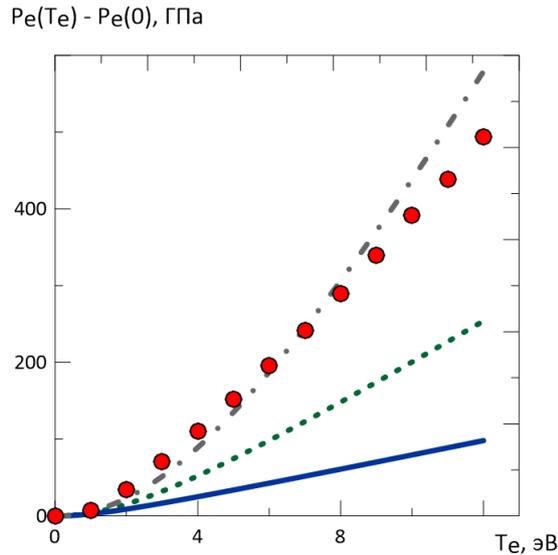


Рис. 3.3. Тепловая составляющая электронного давления $P_e(T_e) - P_e(0)$ для золота. Линии - расчет в модели свободных электронов с электронной плотностью, соответствующей ГЦК структуре с постоянной решетки 4.0626 \AA . Сплошная - валентность 1. Штриховая - валентность 3. Штрихпунктирная - валентность 9. Красные круги - расчет тепловой компоненты в рамках ТФП.

ходя из числа электронов, находящихся на внешних оболочках атома металла. Так валентность алюминия принимается за 3, так как его электронная конфигурация $[Ne]3s^23p^1$, то есть у него 3 электрона на внешней оболочке. Электронная конфигурация золота имеет вид $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$, его валентность берут равной 1, так как связанным является единственный s- электрон. Следует отметить, что такой выбор валентности является менее обоснованным, чем для алюминия по причине наличия d- электронов в золоте. Более того, модель свободных электронов с валентностью 1 плохо описывает результаты расчета по ТФП и существенно занижает давление горячих электронов (см. рис. 3.3). На первый взгляд, гораздо лучшее согласие наблюдается, если для золота использовать валентность равную 9.

Проблема выбора валентности обсуждается в работе [109]. Авторы показывают, что в модели Томаса-Ферми, существенно модифицированной модели свободных электронов, где также входным параметром является валентность,

золото с валентностью 1 описывается плохо. В качестве модификации модели вводят, так называемый, запрещенный объем - некая область рядом с ионом, в которой не может находиться валентный электрон. Наличие запрещенного объема уменьшает объем, занимаемый валентными электронами, таким образом увеличивая электронную плотность. В целом, введение запрещенного объема эквивалентно увеличению валентности в модели свободных электронов.

Использование модели свободных электронов к расчету давления, обусловленного горячими электронами для алюминия и золота приводит к следующим выводам. По всей вероятности, давление в алюминии обусловлено делокализованными электронами и все давление связанное с увеличением T_e , является давлением от делокализованных электронов P_e^{deloc} . Так же стоит отметить, что валентность или, что тоже самое, плотность делокализованных электронов является функцией T_e , но в диапазоне рассматриваемых температур (до 12 эВ) существенной зависимости не обнаружено.

В случае золота однозначного вывода сделать нельзя. Валентность 1 для золота не описывает кривые полученные в ТФП расчетах. Выбор другого значения валентности является неоднозначным. Однако, модель свободных электронов можно использовать для оценки P_e^{deloc} , если найти способ определения валентности для золота. Недавние экспериментальные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [110] показали для золота сильную d-sp гибридизацию, что снова ставит вопрос о валентности этого металла.

3.2. Применение теории функционала плотности к расчету электронного давления

Теория функционала плотности сводит сложную многочастичную задачу решения уравнения Шредингера к существенно более простому реше-

нию одночастичной задачи. Такой переход происходит путем введения вспомогательных Кон-Шэмовских орбиталей [55, 56], которые в свою очередь являются решениями ряда одночастичных уравнений Кона-Шэма с эффективным потенциалом. Ключевым элементом метода ТФП является электронная плотность, которая по сути своей и определяет эффективный потенциал для Кон-Шэмовских орбиталей. Более того, обоснованный физический смысл в ТФП несет только электронная плотность и физические наблюдаемые, выражаемые через нее. Тем не менее, достаточно часто Кон-Шэмовские орбитали интерпретирует, как приближение к настоящей многочастичной волновой функции и с их помощью вычисляют физические величины, которые не могут быть вычислены непосредственно исходя из электронной плотности. В большинстве случаев, единственным обоснованием такой процедуры служит хорошее согласие с экспериментальными данными [111].

В данной работе мы использовали конечно-температурную теорию функционала электронной плотности [112]. Свободная энергия электронов в ней записывается как $F_e = E_k + E_H + E_{xc} + E_{ei} + E_{ii} - T_e S$, где E_k кинетический член, E_H энергия Хартри, E_{xc} обменно-корреляционная энергия, E_{ie} ион-электронное взаимодействие, E_{ii} ион-ионное взаимодействие и S - энтропия невзаимодействующих электронов. Одночастичные электронные состояния заполняются согласно распределению Ферми-Дирака $f(\epsilon_i) = (e^{(\epsilon_i - \mu)/(k_B T_e)} + 1)^{-1}$, где ϵ_i энергия i -го одночастичного состояния, μ - химический потенциал, k_B - постоянная Больцмана. Каждая компонента F_e дает соответствующий вклад в электронное давление P_e .

Детали ТФП расчета. Все расчеты проведены в программных пакетах VASP [113, 114] и ABINIT [115] с базисом плоских волн. Для увеличения скорости расчетов использовался метод псевдо-потенциала PAW [116]. Этот метод показывает результаты близкие по своей точности с полноэлектронными расчетами [116]. Для описание обменно-корреляционного функционала

использовалось приближение локальной плотности [117]. Для расчетов была выбрана примитивная элементарная ячейка ГЦК структуры с одним атомом в базисе. Постоянные решетки были подобраны так, чтобы при нулевой электронной температуре состояние было равновесным (ноль давления). Для алюминия и золота значения получились равными 3.9849 Å и 4.0626 Å. К-сетка была создана по схеме Монкхорста-Пака [118]. Её плотность для всех расчетов составляет $33 \times 33 \times 33$. Радиус энергетического обрезания составлял 700 эВ. Все параметры расчета были подобраны так, чтобы обеспечить сходимость на уровне 10 мэВ/атом по энергии и 0.1 ГПа по давлению. Температура электронной подсистемы T_e задавалась числами заполнения энергетических уровней, соответствующих распределению Ферми-Дирака [119, 120]. Температура решетки T_i предполагается равной 0.

3.2.1. Расчет тензора напряжений в ТФП

Тензор напряжений σ_{ij} определяется изменением полной энергии при наложении деформации t_{ij} , которая определяет инфинитезимальное изменение базисного вектора \vec{a} :

$$\sigma_{ij} = -\frac{\partial E(\vec{a}')}{\partial t_{ij}}$$

$$a'_i = \sum_j (\delta_{ij} + t_{ij}) a_j$$

$$\sigma_{ij} = -\left\langle \Psi_0 \left| \frac{\partial}{\partial t_{ij}} H(\vec{a}') \right| \Psi_0 \right\rangle$$

Формула для тензора напряжений в случае базиса плоских волн была выведена в [121]:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha,\beta} = & \Omega^{-1} \frac{\partial E_{tot}}{\partial \epsilon_{\alpha,\beta}} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}, i} |\Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})|^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G})_\alpha (\mathbf{k} + \mathbf{G})_\beta + \\
& 2\pi e^2 \sum_{\mathbf{G} \neq 0} \frac{|\rho(\mathbf{G})|^2}{\mathbf{G}^2} \left(\frac{2\mathbf{G}_\alpha \mathbf{G}_\beta}{\mathbf{G}^2} - \delta_{\alpha,\beta} \right) + \delta_{\alpha,\beta} \sum_{\mathbf{G}} (\epsilon_{xc}(\mathbf{G}) - \mu_{xc}(\mathbf{G})) \rho^*(\mathbf{G}) - \\
& \sum_{\mathbf{G} \neq 0, \tau} \mathbf{S}_\tau(\mathbf{G}) \left(\frac{\partial V_\tau^L(\mathbf{G})}{\partial (\mathbf{G}^2)} 2\mathbf{G}_\alpha \mathbf{G}_\beta + V_\tau^L(\mathbf{G}) \delta_{\alpha,\beta} \right) \rho^*(\mathbf{G}) + \\
& \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}, \mathbf{G}', i, l, \tau} \mathbf{S}_\tau(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \frac{\partial \Delta V_{\tau, l}^{NL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}, \mathbf{k} + \mathbf{G}')}{\partial \epsilon_{\alpha,\beta}} \Psi_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \Psi_i^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}') - \\
& \delta_{\alpha,\beta} \left[\sum_{\tau} \alpha_\tau \right] \left[\Omega^{-1} \sum_{\tau} Z_\tau \right] + \Omega^{-1} \frac{\partial \gamma_{ewald}}{\partial \epsilon_{\alpha,\beta}},
\end{aligned}$$

где \mathbf{k} - точки сетки в первой зоне Брлюлиэна, \mathbf{G} - точки обратной решетки, Ψ - волновая функция, i - номер занятой орбитали для данного \mathbf{k} вектора, ρ - электронная плотность, τ - номер атома в элементарной ячейке, $S(\mathbf{G})$ - структурный фактор, V^L - локальный сферически симметричный потенциал, l - квантовое число углового момента, V^{NL} - нелокальные поправки для V^L , a_{tau} - средняя некулоновская часть V , Z - заряд иона и γ_{ewald} - энергия Маделунга для нейтрального фона.

На рис. 3.4 приведены полное электронное давление, его кинетическая компонента и сумма кинетической и нелокальной частей. Серым показаны результаты расчета по теории свободных электронов для разных валентностей. Для золота были взяты валентности 1, 3, 6, 9, 11. Использование двух пакетов связано с дополнительной верификацией выполненных расчетов и проверки их независимости от того каким пакетом произведены вычисления. Полное давление рассчитанное с помощью пакетов VASP и ABINIT практически полностью совпадают друг с другом, как для золота, так и для алюминия. Для золота кинетическая часть давления для VASP и ABINIT отличаются, хотя сумма кинетической и нелокальной компоненты совпадают. В случае алю-

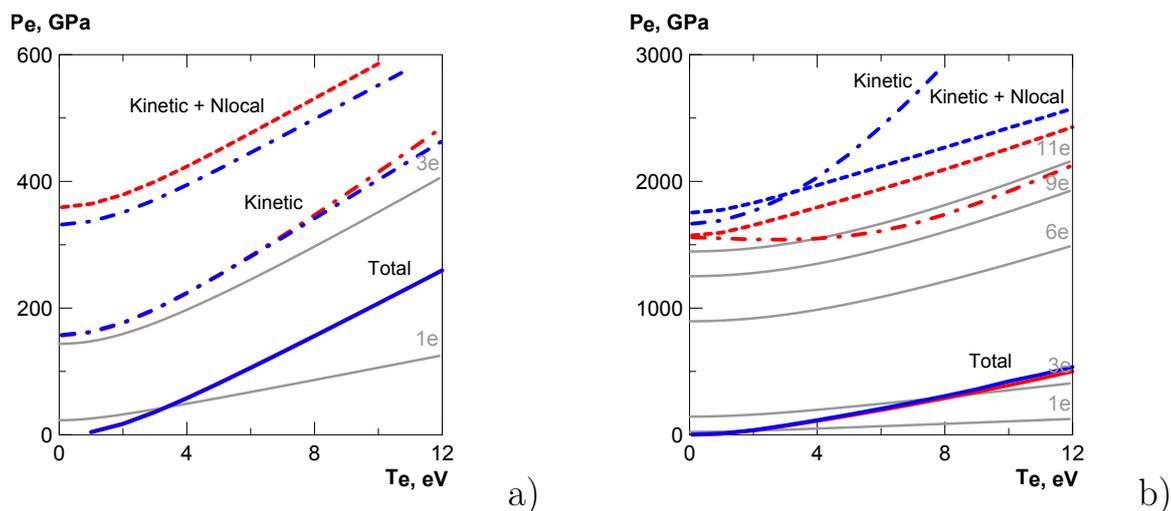


Рис. 3.4. **a)** Алюминий, **b)** Золото. Полное давление - сплошная линия, кинетическая компонента давления - точки с пунктиром, сумма кинетической и нелокальной компонент давления - пунктирная линия. Модель свободных электронов - серая сплошная линия. Все линии, нанесенные красным цветом, относятся к пакету VASP. Все линии, нанесенные синим цветом, относятся к пакету ABINIT.

миния оба пакета дают близкие значения и для кинетической компоненты и для суммы кинетической и нелокальной компонент. Следует отметить, что кинетическая компонента давления для алюминия по абсолютному значению достаточно хорошо согласуется с расчетами из модели свободных электронов с тремя валентными электронами. Отметим, что на рис./ 3.2, 3.3 для модели свободных электронов показана разность $P_e(T_e) - P_e(0)$, а не $P_e(T_e)$.

На рис. 3.6, 3.5 показана зависимость компонент электронного давления P_e от электронной температуры T_e для золота и алюминия. Результаты полученные с помощью VASP демонстрируют, как по абсолютной величине изменяются компоненты электронного давления при изменении PAW псевдопотенциалов от псевдопотенциала с минимальным числом электронов (3 электрона для алюминия, 11 электронов для золота) до псевдопотенциалов, которые берут в рассмотрение электроны нижних уровней. Компонента, связанная с энергией Эвальда, нелокальная и обменно-корреляционные компо-

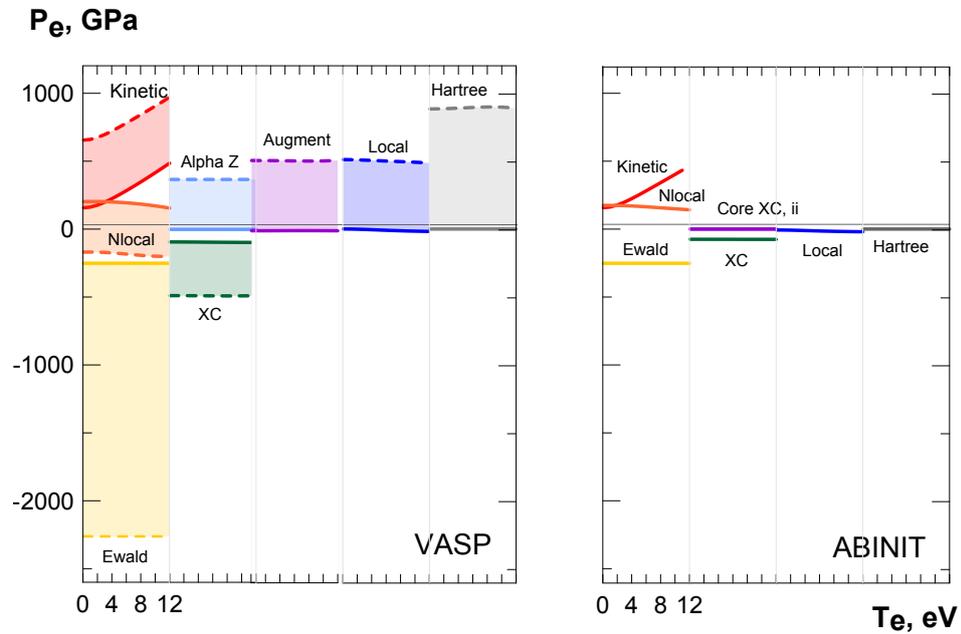


Рис. 3.5. Компоненты давления для алюминия. Левый график - пакет VASP [113], правый график - пакет ABINIT. Для пакета VASP были проведены расчеты для двух псевдопотенциалов с различным числом валентных электронов: 3 электронов - сплошная линия, 9 электронов - штриховая линия. Для VASP: Kinetic - кинетическая часть, Nlocal - нелокальная часть, Ewald - электростатическая часть взаимодействия электронов с положительно заряженным фоном, Alpha Z - электростатическая часть взаимодействия ионов друг с другом, XC - вклад обменно-корреляционного взаимодействия валентных электронов, Augment - вклад PAW псевдопотенциала, Local - вклад локального взаимодействия валентных электронов с ионами, Hartree - вклад электростатического взаимодействия электронов с друг другом. Для пакета ABINIT: ii - электростатическая часть взаимодействия ионов друг с другом, CoreXC - вклад обменно-корреляционного взаимодействия связанных электронов.

ненты уменьшаются при увеличении числа явно рассматриваемых электронов в модели PAW. Это уменьшение компенсируется ростом остальных компонент, что приводит к одному и тому же значению полного электронного давления P_e для PAW потенциалов с разным числом явно рассматриваемых электронов. Наиболее заметно при увеличении электронной температуры T_e изменяется кинетическая и нелокальные компоненты. Это может быть объяснено тем, что от чисел заполнения $f(\epsilon_i)$, которые и задают электронную температуру, явно зависят только эти две компоненты. Как раз наибольшая разница между пакетами VASP и ABINIT наблюдается при расчете кинетической и нелокальной компонент. Возможно отличие связано с разными моделями используемых PAW псевдопотенциалов.

3.3. Расчет электронной плотности для золота и алюминия

Из рисунков 3.6, 3.5 видно, что компонента давления, даваемая энергией Хартри, сильнее зависит от T_e для золота по сравнению с алюминием. Таким образом, изменение распределение электронной плотности $n(\mathbf{r})$ для золота должно изменяться больше при увеличении T_e чем для алюминия. Для этого был проведен анализ радиального распределения электронной плотности.

На рис. 3.7 показано радиальное распределение электронной плотности для золота и алюминия. Кроме полной плотности были рассчитаны компоненты плотности, которые могут быть ассоциированы с s-, p- и d- электронами. Расчет этих компонент производился из s-, p- и d- компонент плотности электронных состояний. Эти результаты имеют качественный характер, так как одночастичная орбиталь в ТФП не может быть представлена, как только одна линейная комбинация атомных орбиталей, в ней присутствуют дополнительные компоненты. Для ГЦК алюминия рост электронной температуры

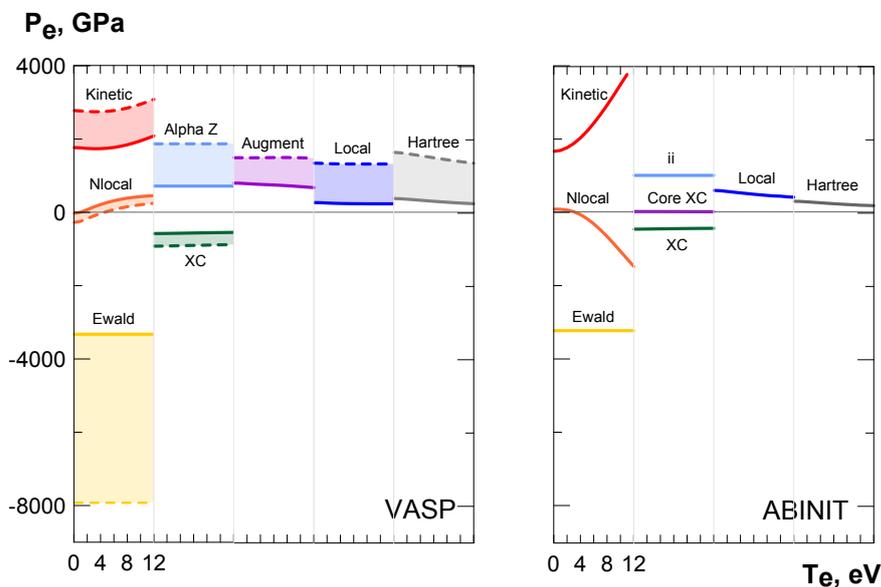


Рис. 3.6. Компоненты давления для золота. Левый график - пакет VASP [113], правый график - пакет ABINIT. Для пакета VASP были проведены расчеты для двух псевдопотенциалов с различным числом валентных электронов: 9 электронов - сплошная линия, 17 электронов - штриховая линия. Для VASP: Kinetic - кинетическая часть, Nlocal - нелокальная часть, Ewald - электростатическая часть взаимодействия электронов с положительно заряженным фоном, Alpha Z - электростатическая часть взаимодействия ионов друг с другом, XC - вклад обменно-корреляционного взаимодействия валентных электронов, Augment - вклад связанных электронов, Local - вклад локального взаимодействия валентных электронов с ионами, Hartree - вклад электростатического взаимодействия электронов с друг другом. Для пакета ABINIT: ii - электростатическая часть взаимодействия ионов друг с другом, CoreXC - вклад обменно-корреляционного взаимодействия связанных электронов.

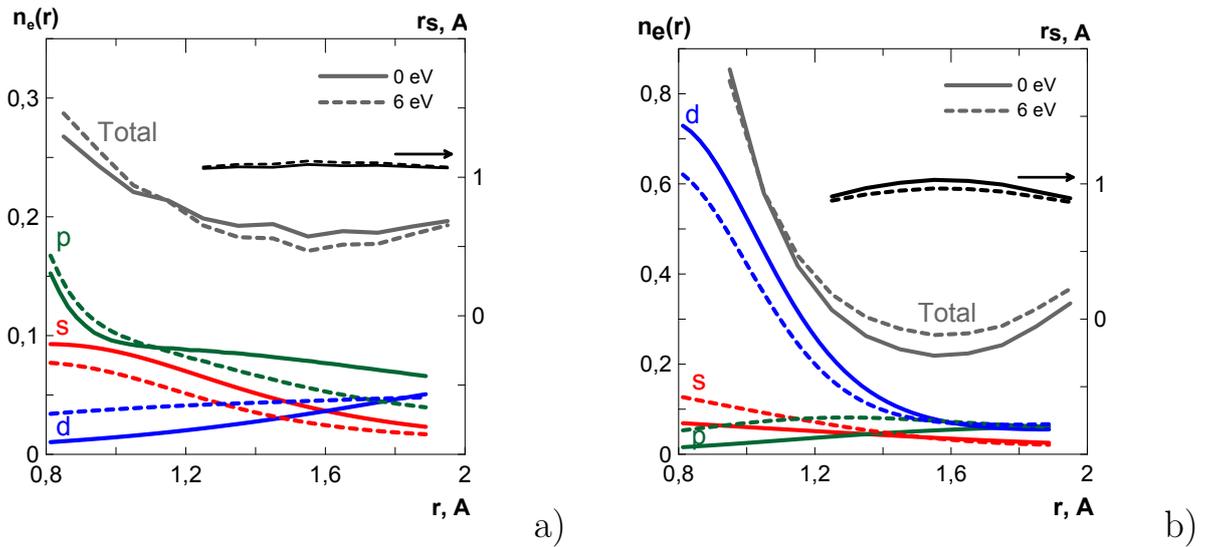


Рис. 3.7. а) Алюминий, б) Золото. Радиальное распределение электронной плотности. Черные линии - полная плотность, цветные линии - s-, p- and d- проекции плотности. Левая ось соответствует параметру r_s - радиус сферы, которая содержит один электрон. Сплошная линия соответствует температуре электронов 0 эВ, Пунктирная линия соответствует температуре электронов 6 эВ.

практически не приводит к изменению радиального распределения электронной плотности. Для ГЦК золота наблюдается значительное увеличение электронной плотности между атомами с увеличением электронной температуры. Увеличение жесткости связи в ГЦК золоте [119] может свидетельствовать о переходе d-подобных состояний в s- и p- подобные состояния, а так же переходе их в свободные состояния. Эти расчеты были проведены только с помощью пакета VASP. Тестовые расчеты показали, что пакет ABINIT дает практически такие же результаты.

Кинетическая компонента электронного давления, рассчитанного в рамках ТФП, содержит не только вклад делокализованных электронов, а вообще всех электронов, включенных в псевдопотенциал. Это видно из рис. 3.4 при соотнесении давления, даваемого моделью свободных электронов для 3 валентных электронов в случае $Al = [Ne]2s^23p^1$ и для 11 валентных электронов

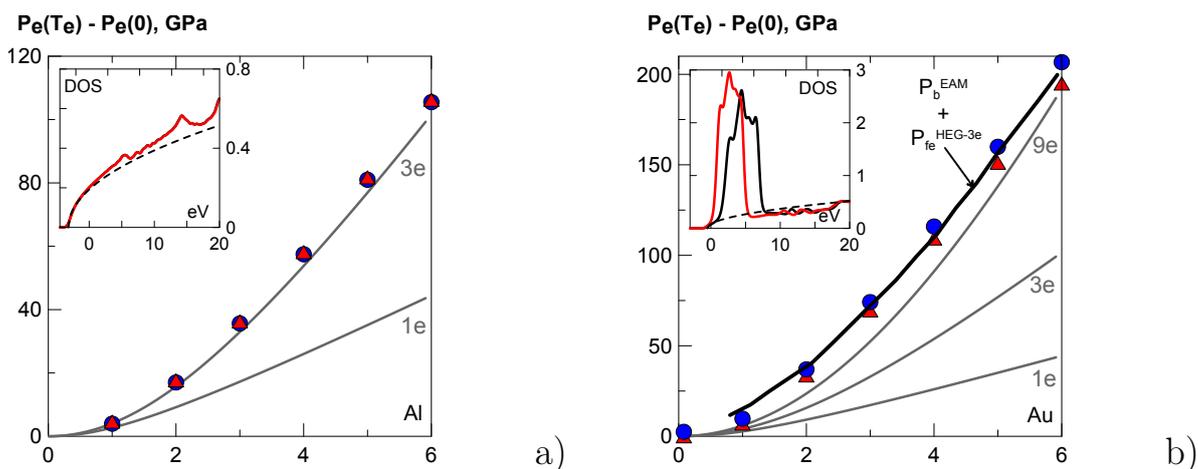


Рис. 3.8. **a)** Алюминий, **b)** Золото. Полное давление - сплошная линия, кинетическая компонента давления - точки с пунктиром, сумма кинетической и нелокальной компонент давления - пунктирная линия. Модель свободных электронов - серая сплошная линия. Все линии, нанесенные красным цветом, относятся к пакету VASP. Все линии, нанесенные синим цветом, относятся к пакету ABINIT

в случае $Au = [Xe4f^{14}]5d^{10}6s^1$.

В случае алюминия априори ясно, что рост P_e равен росту электронного давления в модели свободных электронов с 3 электронами на элементарную ячейку. Однако, в случае золота, объяснить рост P_e одной моделью свободных электронов не получается, так как всё семейство зависимостей для модели свободных электронов (от 1 до 11 электронов) отличается от результатов из ТФП (см. рис. 3.8).

Результаты для алюминия по росту P_e дают право не рассматривать изменения потенциала межатомного взаимодействия. Это хорошо согласуется с тем, что компонента P_e , ассоциированная с энергией Хартри, слабо зависит от электронной температуры (см. рис. 3.5) и с тем, что плотность состояний алюминия (см. рис. 3.8) остается постоянной во всем диапазоне электронных температур от 0 до 6 эВ. В золоте распределение электронной плотности и

плотность электронных состояний зависит от T_e . Поэтому мы должны предположить, что с увеличением T_e в золоте изменяется потенциал межатомного взаимодействия и рост P_e связан еще с давлением локализованных электронов.

Таким образом, полное электронное давление золота может быть разделено на две компоненты. Первая компонента есть давление свободных электронов, которое описывается моделью свободных электронов. Вторая компонента связана с потенциалом и, по всей вероятности, является вириальной. Сам вириал вычисляется через силы действующие на атомы, то есть, если увеличение T_e приводит к увеличению вириального давления, то и силы, действующие на атомы должны как-то измениться соответствующим образом. Для подтверждения данного предположения была рассмотрена зависимость сил от электронной температуры T_e для жидкого золота. Конфигурация атомов была получена из *ab-initio* молекулярной динамики. Рассмотрение именно жидкой фазы связано с тем, что мы хотим уменьшить вклад поверхностных эффектов, связанных с расчетом вириала. Вклад поверхностных атомов в общее давление тем больше, чем меньше силы, действующие на внутренние атомы. Таким образом, так как в жидкости атомы не имеют явно выраженного порядка, то и вклад поверхностных атомов в этом случае наименьший.

Потенциал погруженного атома, который зависит от T_e [102], дает возможность вычислить зависимость делокализованного давления от T_e . Этот потенциал был получен «подгонкой по силам», то есть его эмпирическая функциональная форма было подобрана так, чтобы наилучшим образом восстанавливать силы действующие на атомы, рассчитанные с помощью ТФП. Существенная разница между $P^{DFT} - P^{EAM}$ [102] дает право считать, что свободные электроны не влияют на силы действующие между атомами и, что давление даваемое потенциалом типа [102] целиком связано с давлением локализованных электронов.

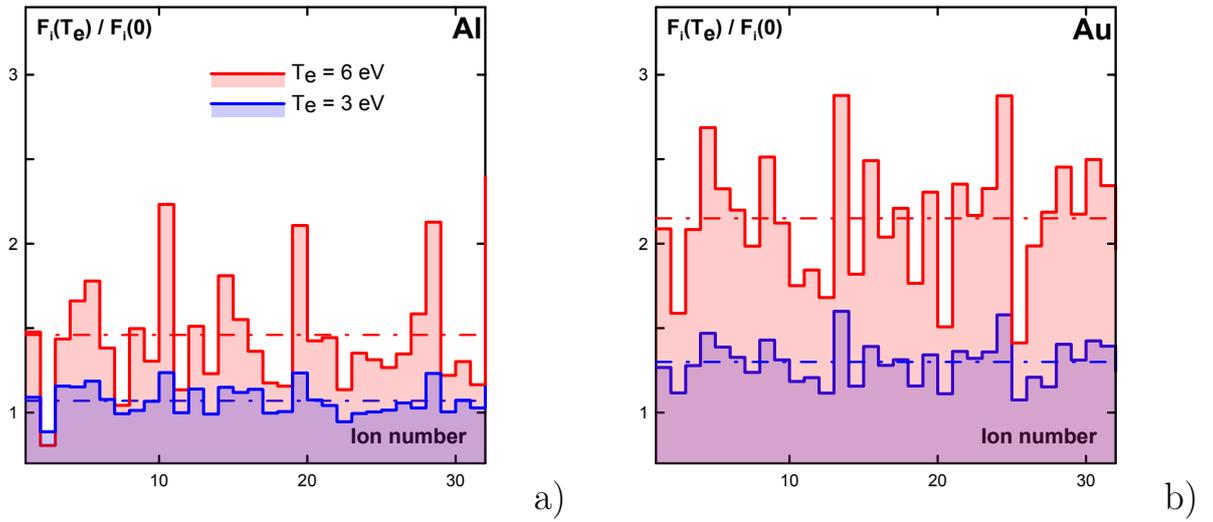


Рис. 3.9. **a)** Алюминий, **b)** Золото. Увеличение силы действующей на ионы при росте T_e . Рассматривается 32 атома в расчетной ячейке. $F(0)$ - рассчитана для температуры $T_e = 0.08$ эВ. Синяя линия соответствует 3 эВ, красная линия - 6 эВ.

Таким образом, для золота рост P_e может быть описывать суммой $P^{loc} + P^{deloc}$, где P^{loc} взято из работы [102], P^{deloc} рассчитается из модели свободных электронов. Наилучшее согласие получается при количестве валентных электронов $n_{fe} = 3 \pm 0.3$ на элементарную ячейку во всем диапазоне $T_e = 0 - 6$ эВ.

В последней работе Bevillon с соавторами [122] для оценки числа свободных электронов в золоте был использован другой подход, основанный на интерполяции плотности электронных состояний плотностью состояний для свободных электронов. В результате такой интерполяции для золота была получена оценка $n_{fe} = 2.4 - 3.5$ на элементарную ячейку, что хорошо согласуется с результатами, полученными выше.

3.4. Влияние горячих электронов на силы между атомами

Увеличение жесткости связи в ГЦК золоте проявляется в увеличении фононных частот и росте давления P^{loc} [102, 119]. Все это говорит об изменении поверхности потенциальной энергии и, как следствие, об изменении сложной динамики плотно разогретых металлов. Однако непосредственное изменение сил между атомами при увеличении T_e не удается наблюдать для ГЦК структур (они равны нулю из-за симметрии решетки). На рис. 3.9 показано относительное изменение сил при увеличении T_e для неупорядоченных структур Au и Al. Структуры были получены методом *ab-initio* молекулярной динамики для равновесного случая $T_i = T_e = 2000\text{ K}$. Из рисунка видно, что силы в двухтемпературном золоте растут быстрее с увеличением T_e в сравнении с золотом. Это еще один признак увеличения жесткости связи в золоте.

3.5. Выводы

В данной части диссертации было показано, что сумма кинетической и нелокальной частей полного электронного давления P_e отвечает за основной рост P_e , рассчитанного в рамках ТФП. В общем случае увеличение P_e связано, как с ростом давления свободных (делокализованных) электронов, так и с ростом давления связанных (локализованных) электронов. Таким образом, при больших T_e необходимо учитывать изменения связанные с обоими компонентами. Использование потенциала погруженного атома, зависящего от электронной температуры T_e , позволяет разделить P_e на локализованную и делокализованную составляющие, а также рассчитать число свободных электронов, приходящихся на один атом.

Глава 4

Свойства нагретой электронной подсистемы

4.1. Транспортные и оптические свойства плотного
разогретого вещества

Впервые расчеты теплопроводности в металлах с горячими электронами были проведены авторами [100]. Эта задача возникла в связи с тем, что лазерная техника позволила получать импульсы фемтосекундной длительности [15, 123]. В этих расчетах требуется знание теплопроводности, которая зависит как от температуры электронов T_e , так и от температуры ионов T_i . Ситуация осложняется тем, что при нагреве электронов происходит трансформация электронной структуры, что приводит к изменению физических свойств вещества [123, 124], в частности, теплопроводности. В данном разделе представлены результаты первопринципных расчетов коэффициента теплопроводности алюминия и золота по формуле Кубо-Гринвуда в двухтемпературном случае. Волновые функции, энергетические уровни, электронная плотность вычислялись в рамках теории функционала плотности (ТФП). Преимуществом данного подхода перед развитыми в [5, 13], является отсутствие подгоночных коэффициентов и возможность выхода за рамки приближения идеального газа Ферми, что позволяет рассчитывать коэффициент теплопроводности не только для *sp*-металлов.

Этапы расчета. Расчет коэффициента теплопроводности состоял из трех этапов. Для получения равновесной ионной конфигурации проводились расчеты методом квантовой молекулярной динамики (КМД) с помощью программного пакета VASP [113, 125], который использует псевдопотенциал и базис плоских волн. В качестве псевдопотенциала был взят PAW [116]. Для

обменно-корреляционного потенциала использовали параметризацию Сиперли–Адлера в приближении локальной плотности. Количество атомов в расчетной ячейке было равно 256 для алюминия и 32 для золота. Число атомов в расчетной ячейке выбиралось из условия сходимости результатов расчетов по этому параметру.

На втором этапе с помощью пакета ABINIT [115] рассчитывали электронную структуру при фиксированных координатах ионов, полученных на предыдущем этапе. Пакет ABINIT аналогичен пакету VASP, но в него включен модуль для расчета коэффициента теплопроводности. Однако пакет ABINIT имеет более низкую производительность. Поэтому для первого этапа был взят пакет VASP. Третий этап расчета представлял собой вычисление оптической проводимости и коэффициента теплопроводности в рамках формализма Честера–Теллунга–Кубо–Гринвуда [61]. Полученные величины усреднялись по набору ионных конфигураций.

Схема расчета теплопроводности в двухтемпературном случае принципиально не отличалась от схемы расчета в изотермическом случае. Единственным отличием являлась разная температура электронов и ионов в двухтемпературных расчетах. Отдельно задавалась температура электронов распределением Ферми–Дирака и температура ионов, которая равна температуре термостата в молекулярно-динамических расчетах.

Проверка сходимости. Были проведены расчеты на сходимость по числу k -точек в зоне Бриллюэна. Выяснилось, что для первого этапа достаточно одной Γ -точки, а для второго этапа необходима более плотная сетка $3 \times 3 \times 3$ по схеме Монкхорст–Пака. Радиус энергетического обрезания для плоских волн был взят равным 180 эВ для алюминия и 172 эВ для золота. Вычислительная погрешность, которая возникает из-за ограничения числа K -точек и радиуса обрезания, составляет не более 5%. Для достижения сходимости по набору ионных конфигураций достаточно было усреднить по

5 некоррелированным конфигурациям. При дальнейшем увеличении числа конфигураций результаты переставали меняться. Временной интервал между ионными конфигурациями составлял 1 пс.

Границы применимости подхода. Теория функционала плотности является приближенным методом решения уравнения Шрёдингера для систем многих частиц. Достоверность результатов, полученных с помощью ТФП, проверяется лишь при сопоставлении с экспериментальными данными или другими приближенными теориями. В данной работе границы применимости подхода в большей степени задаются ограничением в вычислительных ресурсах, нежели ограничениями самого подхода.

При низких температурах, когда температура и плотность соответствуют кристаллической структуре, для корректного описания рассеяния электронов на фонах возникает необходимость рассматривать относительно большие расчетные ячейки для учета длинноволновых мод. Размеры расчетной ячейки, при которых достигается сходимость, оцениваются в 1000 атомов и более, что является крайним пределом современных суперкомпьютеров в ТФП-расчетах. При высоких температурах дополнительно возникает необходимость включения в рассмотрение большего числа энергетических уровней, что, в свою очередь, ограничивает верхнюю границу температуры электронов. Современные вычислительные мощности позволяют в среднем рассматривать до 5000 уровней для одного атома, что соответствует температуре электронов приблизительно 10 эВ.

4.1.1. Верификация метода. Проводимость жидких металлов

В качестве тестовых расчетов были проведены расчеты по жидкому алюминию выше точки плавления при температуре 1000 К и плотности 2.35 г/см³. Полученные ионные конфигурации хорошо согласуются с экспериментально

измеренной парно-корреляционной функцией [126]. На рис. 4.1 изображена оптическая проводимость жидкого алюминия для плотности 2.35 г/см^3 и температуры 1000 К . Приведена также аппроксимация полученных результатов теорией Друде. Согласие между теорией Друде и численными расчетами объясняется тем, что алюминий является *sp*-металлом и может быть описан в рамках модели идеального газа Ферми–Дирака. Статическая проводимость жидкого алюминия рассчитывается экстраполяцией оптической проводимости к нулю частоты. Полученная проводимость равна $\sigma = 4.0 \times 10^6 \text{ (Ом м)}^{-1}$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением $3.97 \times 10^6 \text{ (Ом м)}^{-1}$ [70]. Рассчитанная величина теплопроводности составляет $K = 90 \text{ Вт/(м К)}$, что близко к экспериментальной $K = 98 \text{ Вт/(м К)}$ [70].

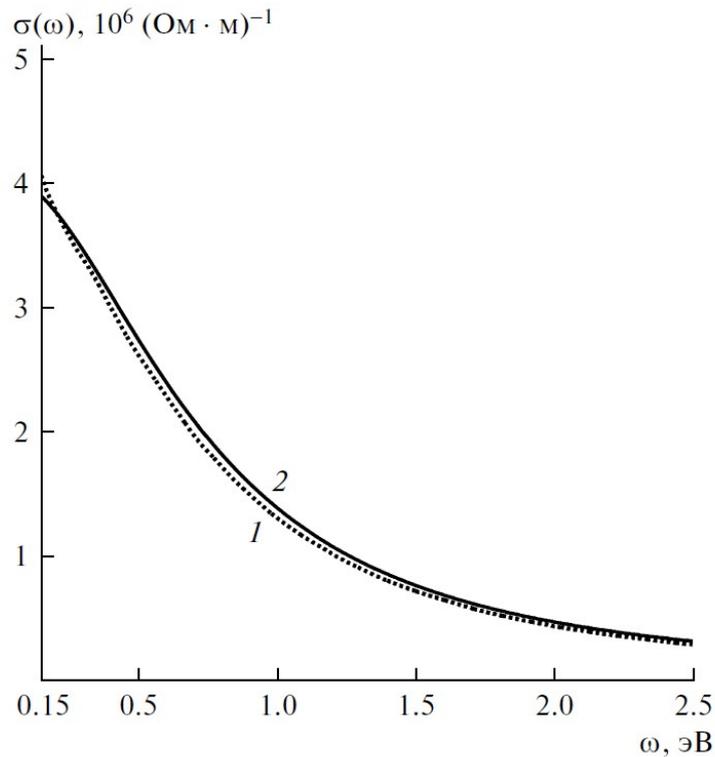


Рис. 4.1. Оптическая проводимость жидкого алюминия при $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3, T_i = T_e = 1000$. 1 - расчет, 2 - аппроксимация контуром Друде

На рис. 4.2 представлено сравнение с результатами работы [75], где использовали схожий подход к расчету кинетических коэффициентов, для плот-

ности 0.5 г/см^3 и температуры $T_e = T_i = 20\,000 \text{ К}$. Небольшое расхождение обусловлено тем, что расчеты [75] проведены с использованием другого псевдопотенциала из библиотеки пакета VASP.

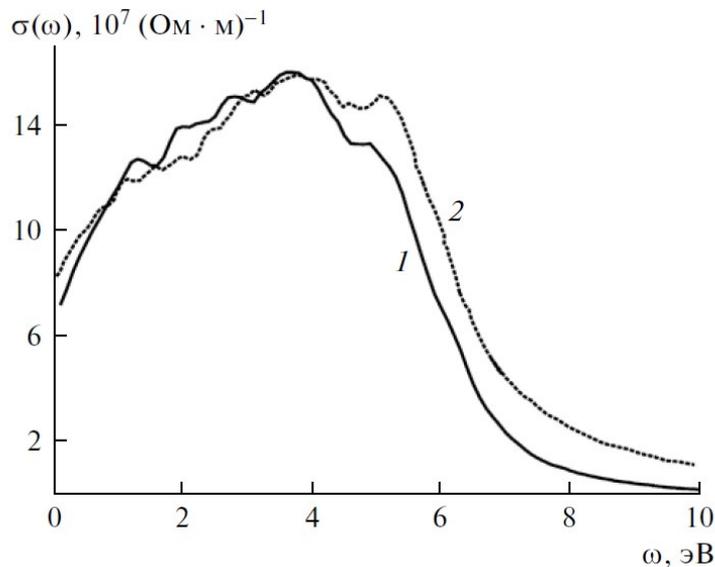


Рис. 4.2. 1 - оптическая проводимость алюминия при $\rho = 0.5 \text{ г/см}^3$, $T_i = T_e = 20000$. 2 - результаты [75]

4.2. Верификация метода. Коэффициент отражения ударно-сжатой ксеноновой плазмы

Значения коэффициента отражения от плазмы ударно сжатого ксенона были получены в уникальных экспериментах [127, 128] для длин волн лазерного излучения $\lambda = 1064, 694$ и 532 нм . Удовлетворительного теоретического объяснения этим результатам пока не найдено. Как показано в [129], применение модели Друде с частотой столкновения в приближении Борна при малых плотностях плазмы дает расхождение с экспериментом в 2.5–3 раза. Подходы, основанные на других способах оценки значений частоты столкновений, также не позволяют объяснить характер спада величины коэффициента отражения при уменьшении плотности. В работах [129–131] получено прием-

лемое согласие с экспериментом. Этот результат был следствием введения предположения об уширении фронта ударной волны. Однако такой эффект непосредственно не наблюдался в эксперименте.

В работе Дейжале [132] был применен квантовый метод молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности для конечных, отличных от нуля температур [112]. Для расчета коэффициента отражения использовали формулу Кубо–Гринвуда и преобразование Крамерса–Кронига. Результаты, полученные в [132], лучше согласуются с экспериментом [127] по сравнению с данными, рассчитанными в рамках модели Друде. При этом значения коэффициента отражения [132] все же заметно превышают данные измерений [127] в области малых плотностей. Введение поправок, увеличивающих ширину энергетической щели между связанными и свободными состояниями, улучшает согласие результатов [132] с экспериментом [127] при малых плотностях, но приводит к недооценке значений коэффициента отражения в области больших плотностей.

В данном разделе представлен расчет зависимости коэффициента отражения от ударно сжатого ксенона при различных значениях длины волны падающего излучения и плотности ксенона. Используемый подход во многом схож с примененным в [132]. Однако в отличие от него мнимая часть диэлектрической проницаемости рассчитывается по формуле, полученной в работе [133] и являющейся адаптацией формулы Кубо–Гринвуда для используемого как в [132], так и в настоящей работе метода расчета волновых функций. Так же как и в [132], никаких дополнительных предположений о ширине и форме фронта ударной волны не вводится, что соответствует условиям эксперимента.

Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты ω при заданном значении температуры и конфигурации частиц определяется по формуле Кубо–Гринвуда см. (4.1). Действительную часть диэлектриче-

ской проницаемости рассчитываем, исходя из полученного значения мнимой части, посредством преобразования Крамерса–Кронига:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\varepsilon_2(\omega')\omega'}{\omega'^2 - (\omega - i\eta)^2}. \quad (4.1)$$

Символ P указывает на то, что интеграл (4.1) находится в смысле главного значения (в пределе $\eta \rightarrow 0$). Полная диэлектрическая проницаемость имеет вид $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$. Коэффициент отражения рассчитывается по формуле Френеля для нормального падения:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2. \quad (4.2)$$

Формула (4.2) является частным случаем выражений для расчета коэффициентов отражения компонентов излучения, падающего под углом ϕ :

$$\begin{aligned} R_s &= \left| \frac{\cos \phi - \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \phi}}{\cos \phi + \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \phi}} \right|^2, \\ R_p &= \left| \frac{\varepsilon \cos \phi - \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \phi}}{\varepsilon \cos \phi + \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \phi}} \right|^2, \end{aligned} \quad (4.3)$$

где R_s - коэффициент отражения компоненты излучения, перпендикулярной плоскости падения, R_p - лежащей в плоскости падения. Зная значение диэлектрической проницаемости при заданной температуре и плотности, можно рассчитать зависимость коэффициента отражения от угла падения.

Расчеты проводятся в рамках теории функционала электронной плотности с использованием пакета VASP [113, 125]. Используется приближение обобщенных градиентов (GGA) для обменной и корреляционной части функционала электронной плотности. Используется функционал PBE [134]. 46 из 54 электронов атома ксенона, находящихся на внутренних оболочках, рассматриваются посредством псевдопотенциала спроектированных волн (PAW) [135]

Для 8 электронов, находящихся на внешней оболочке ($N = 5$), решается система уравнений Кона–Шэма. Волновые функции, являющиеся решением данной системы уравнений, и соответствующие им уровни энергии, определяющие основное состояние рассматриваемой системы при заданной конфигурации частиц и температуре, необходимы для расчета компонентов диэлектрической проницаемости. В пакете VASP мнимая часть диэлектрической функции рассчитывается по следующей формуле:

$$\begin{aligned} \varepsilon_2(\omega) = & \frac{4\pi^2 e^2}{3\Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} (f(\epsilon_{i,\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})) \times \\ & \times \langle \Psi_{i,\mathbf{k}+e_\alpha} | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle^2 \delta(\epsilon_{i,\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{j,\mathbf{k}} - \hbar\omega) \end{aligned} \quad (4.4)$$

где \mathbf{q} - вектор Блоха падающего излучения, e_α - единичный вектор, определяющий направление декартовой оси, соответствующей координате α . Ограниченность объема рассматриваемой системы приводит к дискретности спектра собственных значений. Поэтому в качестве приближения для δ функции, входящей в формулу (4.4), используется функция Гаусса, ширина которой выбиралась равной 0.03 эВ.

Значения коэффициента отражения находятся для фиксированной конфигурации ионов. Для нахождения значения, соответствующего выбранной температуре и плотности, необходимо усреднить по набору равновесных конфигураций. Этот набор находился методом квантовой молекулярной динамики. Траектории частиц рассчитываются интегрированием классических уравнений движения Ньютона с силами, найденными по теореме Гелмана–Фейнмана. В зависимости от плотности частиц в расчетной ячейке траектории насчитывают от 4000 до 10000 шагов с шагом 2 фс, внутри которых выделяется от 5 до 10 конфигураций. Расчеты проводятся для канонического ансамбля. Температура ионов регулируется посредством термостата Нозе–Хувера. Равная ей температура электронов задается в распределении Ферми.

Рассматриваемый диапазон плотностей плазмы $\rho = 0.51 - 3.84 \text{ г/см}^3$, а температур $T \sim 30\,000 \text{ К}$ [127]. Количество частиц в расчетной ячейке, находящейся в периодических граничных условиях, варьируется от 32 при малой плотности до 128 при наибольшей. Для низких плотностей увеличение количества частиц приводит к увеличению размеров расчетной ячейки, что в свою очередь значительно увеличивает время расчета.

Проверка сходимости результатов. Был проведен анализ сходимости полученных результатов по четырем параметрам расчета: верхнему пределу интегрирования в формуле (4.1), числу частиц в расчетной ячейке, количеству k-точек в зоне Бриллюэна, количеству конфигураций ионов. В качестве критерия, определяющего верхний предел интеграла (4.1), наиболее часто используется так называемое правило сумм [63]:

$$\frac{2m\varepsilon_0\Omega}{\pi N_e e^2} \int_0^{\infty} d\omega \varepsilon_2(\omega) \omega = 1, \quad (4.5)$$

где ε_0 - диэлектрическая постоянная, N_e - количество электронов в объеме. В данном случае для ксенона $N_e = 8$ валентным электронам на атом. Таким образом, верхний предел интегрирования в формуле (4.1) нужно выбрать так, чтобы было выполнено условие (4.5). При исследовании зависимости результатов расчета от ω_{max} обнаружено, что для выполнения (4.5) достаточно выбрать $\omega_{max} = 40 \text{ эВ}$.

Исследование сходимости по количеству k-точек показало, что увеличение их количества не оказывает существенного влияния на значения коэффициента отражения при заданных температурах. Проведенный анализ зависимости результатов от количества частиц показал, что при малой плотности результаты слабо зависят от данного параметра и для расчетов достаточно $N = 16$ частиц. В то же время при увеличении плотности необходимо увеличивать объем расчетной ячейки. Полученные значения коэффициента

отражения были усреднены по конфигурациям ионов при заданном значении плотности и температуры. Наибольшее расхождение рассчитанных значений от среднего составляет 15 %. Возникающие при плотности $\rho = 2.2 \text{ г/см}^3$ и длинах волн $\lambda = 694$ и 532 нм “впадины” зависимости R от плотности являются, по-видимому, следствием недостаточной сходимости полученных результатов по количеству конфигураций и должны интерпретироваться как погрешности расчета.

4.2.1. Коэффициент отражения.

На рис. (4.3) представлены результаты расчета коэффициента отражения лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1064 \text{ нм}$ от плазмы ударно сжатого ксенона (точки 2–4, соединенные линиями) и экспериментальные данные (звездочки 1). Пятиугольники 2, соединенные пунктирной линией 2, соответствуют результатам расчета [132]. Рост значений коэффициента отражения при увеличении плотности, полученный в данной работе, заметно выше по сравнению с [132]. При этом абсолютные значения [132] значительно превышают результаты, рассчитанные в данной работе в области $\rho < 3 \text{ г/см}^3$ (при наименьшем значении плотности в 8 раз), и в 2 раза превосходят измеренные значения [127].

Следует заметить, что в формуле (4.4) в отличие от (4.1) учитываются эффекты неоднородности поля. Учет данных поправок приводит к увеличению значения мнимой части диэлектрической проницаемости ε_2 . Для длины волны $\lambda = 1064 \text{ нм}$ учет эффектов неоднородности поля уменьшает значение ε_1 , однако при этом в области малых плотностей $\varepsilon_1 > 0$. Таким образом, значения коэффициентов отражения, рассчитанные с учетом эффектов неоднородности поля, оказываются заниженными в сравнении с вычисленными по формуле Кубо–Гринвуда. При увеличении плотности отно-

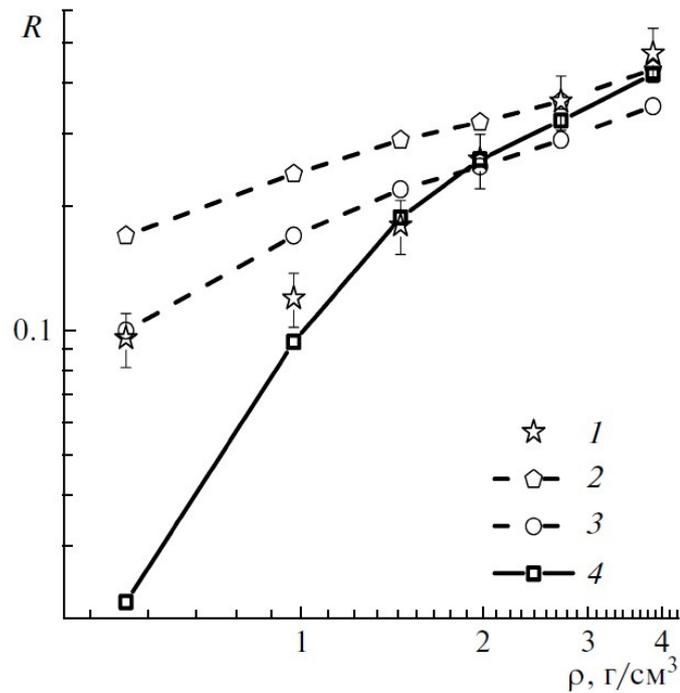


Рис. 4.3. Зависимость коэффициента отражения от плотности для длины волны 1064 нм: 1 - эксперимент [127], 2 - результаты расчета [132], 3 - результаты [132], полученные с введением поправок на ширину энергетической щели между свободными и связанными состояниями, 4 - результаты настоящей работы.

сительный вклад учета эффектов неоднородности поля уменьшается и, как видно из рис. (4.3), приводит к уменьшению разности между значениями коэффициента отражения, рассчитанными с использованием формулы (4.4) и полученными в работе [132]. Для улучшения согласия с экспериментом [127] в [132] дополнительно вводится предположение об увеличении величины энергетической щели между свободными и связанными состояниями. Проводится аналогия со спектром полупроводников, где эффект недооценки ширины запрещенной зоны наблюдался при расчете плотности электронных состояний в рамках теории функционала плотности. Как видно из рис. 4.3, увеличение ширины щели на 2.5 эВ приводит к некоторому улучшению согласия результатов расчета [132] с экспериментом в области малых плотностей. При этом занижаются значения коэффициента отражения в области больших плотно-

стей. Линии 2 и 3 на рис. (4.3) практически параллельны. Таким образом, введение поправок влияет только на абсолютные значения и не отражается на характере зависимости коэффициента отражения от плотности.

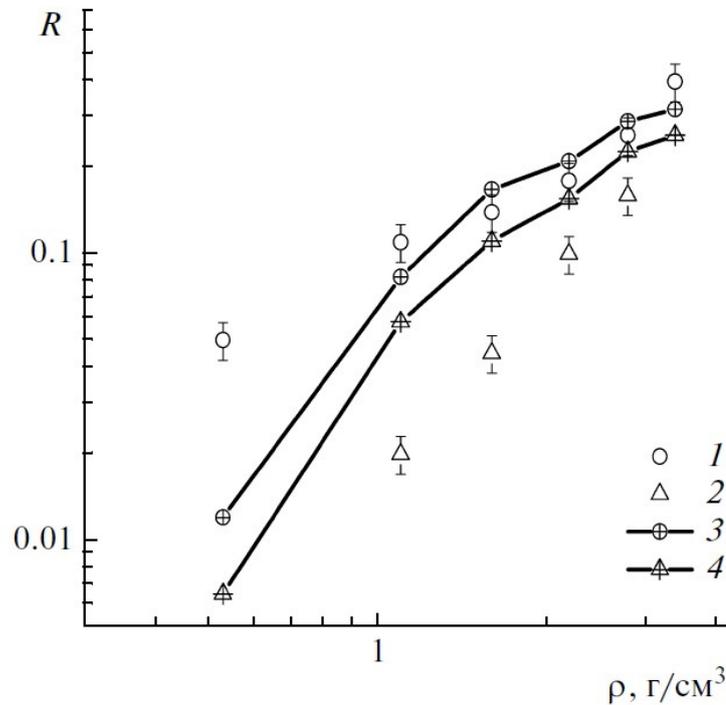


Рис. 4.4. Зависимость коэффициента отражения от плотности для длин волн 694 нм (1, 3) и 532 нм (2, 4); точки - эксперимент [127], линии - расчет.

Результаты, полученные в настоящей работе, находятся в согласии с экспериментом [127] как по абсолютному значению, так и по зависимости от плотности в области $\rho < 1$ г/см³. Выпадает только одна точка в области низких плотностей при $\rho = 0.51$ г/см³.

Результаты для длины волны 694 нм, так же как и для 1064 нм, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными в области больших плотностей и в 4 раза меньше измеренных при $\rho = 0.53$ г/см³, как это можно видеть из рис. (4.4). Для длины волны 432 нм теоретические значения коэффициента отражения несколько завышены в сравнении с экспериментальными. Заметим, что экспериментальные точки для $\lambda = 532$ нм легли на прямую линию в отличие от результатов для двух других длин волн.

Коэффициенты отражения компонентов излучения, падающего под некоторым произвольным углом ϕ , от плазмы ударно сжатого ксенона, рассчитанные по формулам (4.3) для плотности $\rho = 2.7 \text{ г/см}^3$ и длины волны $\lambda = 1064 \text{ нм}$, приведены на рис. (4.5). Видно, что результаты расчета достаточно хорошо согласуются с данными эксперимента [136].

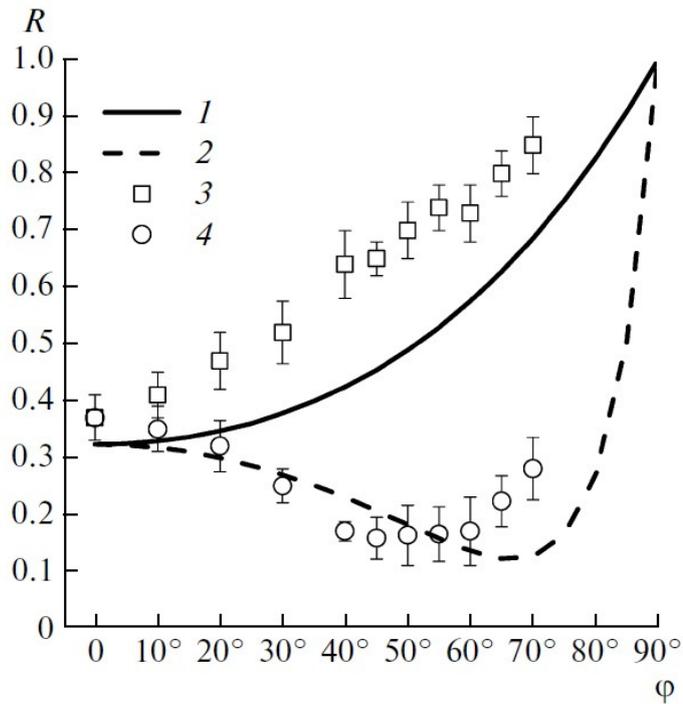


Рис. 4.5. Зависимость коэффициента отражения от угла падения. Линии - расчет: 1 - R_s , 2 - R_p . Точки - эксперимент: 3 - R_s , 4 - R_p ; $\rho = 2.7 \text{ г/см}^3$, $\lambda = 1064 \text{ нм}$.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Для длин волн $\lambda = 1064$ и 694 нм в области плотностей $\rho > 1 \text{ г/см}^3$ получено достаточно хорошее согласие рассчитанных значений коэффициента отражения с измеренными [127]. Зависимость коэффициента отражения от угла падения при $\rho = 2.7 \text{ г/см}^3$ и $\lambda = 1064 \text{ нм}$ также достаточно хорошо согласуется с экспериментом.

Для $\lambda = 532 \text{ нм}$ в области плотностей $\rho > 2 \text{ г/см}^3$ наблюдается умеренное согласие результатов расчета с экспериментом. Рассчитанные значения коэффициента отражения в среднем в 1.5 раза превышают измеренные.

В трех точках с параметрами: $\lambda = 1064$ нм, $\rho = 0.51$ г/см³; $\lambda = 694$ нм, $\rho = 0.53$ г/см³; $\lambda = 532$ нм, $\rho = 1.1$ г/см³ – наблюдается заметное расхождение с экспериментом. Рассчитанные значения более чем в 3 раза отличаются от данных эксперимента.

В целом наблюдается вполне приемлемое согласие с экспериментом. Отдельно стоит отметить, что никаких дополнительных предположений о ширине и форме волнового фронта не вводилось.

4.3. Двухтемпературный коэффициент теплопроводности для алюминия и золота

На рис. 4.6 представлена рассчитанная зависимость коэффициента теплопроводности от температуры электронов для алюминия при плотности 2.35 г/см³ и температуре ионов $T_i = 2000$ К. При температуре электронов менее 1 эВ рассчитанная зависимость, расчеты [13] и модель [5] совпадают. Наблюдается согласие с низкотемпературной асимптотикой $K(T_e) \propto T_e$. При температуре электронов выше 1 эВ модель [5] дает заниженные результаты в сравнении с рассчитанной зависимостью и расчетами [13].

Расчеты по золоту были проведены при плотности 19.32 г/см³ и температуре ионов 300 К. Температура электронов изменялась в диапазоне 0.03 – 6 эВ. Результаты представлены на рис. 4.7. Полученная зависимость согласуется с [5] при температуре электронов более 1 эВ.

При T_e много меньше температуры Ферми T_F в приближении идеального газа коэффициент теплопроводности равен:

$$K(T_e) = \frac{1}{3} v_F^2 C_e \tau_e, \quad (4.6)$$

где v_F - фермиевская скорость, C_e - электронная теплоемкость, τ_e - время ре-

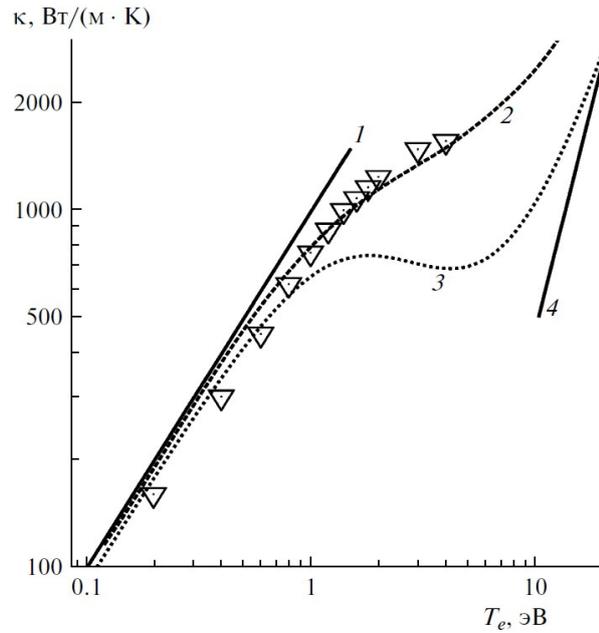


Рис. 4.6. Зависимость коэффициента теплопроводности алюминия от электронной температуры при $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$, $T_i = 2000$. Точки - результаты данной работы, 1 - низкотемпературная асимптотика, 2 - данные [13], 3 - модель из работы [5], 4 - спитцеровская асимптотика

лаксации электрона. Электронная теплоемкость и время релаксации зависят от температуры электронов как $C_e = \gamma T_e$ и $1/\tau_e = AT_e^2 + BT_i$. Таким образом, температурная зависимость коэффициента теплоемкости имеет вид:

$$K(T_e) = \frac{1}{3} \frac{v_F^2 \gamma T_e}{AT_e^2 + BT_i}. \quad (4.7)$$

При низких температурах превалирует электрон-фононное рассеяние и зависимость (4.7) становится линейной: $K(T_e) = K_0 \frac{T_e}{T_0}$. При $T_e \gg T_F$ используется спитцеровская зависимость для полностью ионизованного газа: $K(T_e) \sim T_e^{5/2}$ [137]. Широкодиапазонная зависимость [5] построена на сшивке низкотемпературной и высокотемпературной асимптотик.

В работах [5, 13] для гладкого перехода используется формула:

$$K(T_e) = \frac{C \vartheta_e (\vartheta_e^2 + 0.16)^{1.25} (\vartheta_e^2 + 0.44)}{(\vartheta_e^2 + 0.92)^2 (\vartheta_e^2 + \beta \vartheta_i)} \quad (4.8)$$

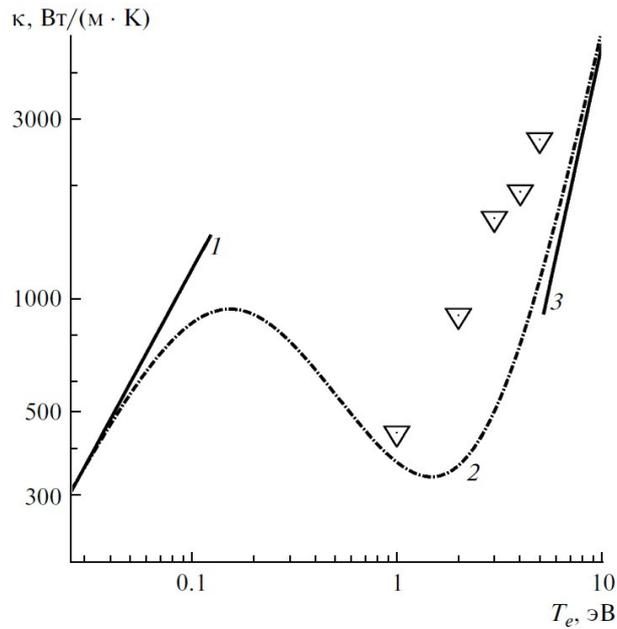


Рис. 4.7. Зависимость коэффициента теплопроводности золота от электронной температуры при $\rho = 19.32 \text{ г/см}^3$, $T_i = 300$. Точки - результаты данной работы, 1 - низкотемпературная асимптотика, 2 - модель из работы [5], 3 - спитцеровская асимптотика

где $\vartheta_e = T_e/T_F$, $\vartheta_l = T_i/T_f$, C и β - коэффициенты. Для построения зависимостей на рис. 4.6 для алюминия были взяты величины $C = 800 \text{ В/(м К)}$, $\beta = 1.2$, на рис. 4.7 для золота - $C = 1100 \text{ В/(м К)}$, $\beta = 0.16$. Феноменологическое рассмотрение (4.8) имеет ряд слабых сторон. Одним из недостатков является неточность в определении параметра в формуле (4.8). Формально этот коэффициент можно найти, аппроксимируя экспериментальные данные в изотермическом случае ($T_e = T_i$). Однако при низких температурах электронов, когда $AT_e^2 \ll BT_i$, $K(T_e) \sim T_e$ и зависимость от A теряется [5]. Поэтому практическое определение коэффициента A из эксперимента не представляется возможным. Коэффициент A рассчитывают из кинетического уравнения, вычисляя частоту электрон-электронных столкновений. Но и этот метод имеет ряд ограничений. Первое связано с тем, что он применим только в случае, когда $T_e \ll T_F$, где интегрирование проводится в узкой зоне возле поверхности Ферми. Второе ограничение - метод позволяет исследовать только про-

стые sp-металлы, так как используется приближение идеального газа Ферми. За рамками рассмотрения остается ряд практически важных d-металлов, таких как золото и никель.

Пределы применимости описанной выше модели расширены до $T_e \sim T_F$ в недавней работе [13] путем интегрирования по всему k-пространству. Тем не менее, рассмотрение d - металлов требует обоснования, хотя в [13] и предпринята попытка использования двухпараболического приближения. Предложенная модель требует дальнейшего развития и верификации. Более того, в качестве входных параметров этот подход требует проведения предварительных ТФП-расчетов в изотермическом случае.

4.4. Выводы

Развита методика расчета коэффициента теплопроводности металлов в двухтемпературном случае. Получена зависимость коэффициента теплопроводности от температуры электронов для алюминия (до 4 эВ) и золота (до 6 эВ). Зависимость для алюминия согласуется с расчетом из кинетического уравнения [13].

Заключение

Проведено комплексное исследование воздействия импульсов высоких энергий на конденсированную фазу методами классической молекулярной динамики и теорией функционала плотности. Исследованы прочностные характеристики металлов при ударно-волновом нагружении, кинетические коэффициенты в режиме лазерного нагрева и электронное давление. Получены следующие результаты.

1. Показано, что учет индуцированной ударной волной дефектной подсистемы позволил объяснить экспериментально наблюдаемую зависимость откольной прочности монокристалла алюминия от скорости деформирования.
2. Установлено, что увеличение температуры электронов приводит не только к увеличению давления свободных электронов, но и к изменению вклада давления связанных электронов. Предложен метод разделения электронов на свободные и связанные.
3. Построена модель расчета проводимости и коэффициента теплопроводности по формуле Кубо-Гринвуда в рамках теории функционала плотности.
4. Рассчитана двухтемпературная зависимость коэффициента теплопроводности для алюминия (до 4 эВ) и золота (до 6 эВ).

Список литературы

1. Канель Г., Разоренов С., Уткин А., Фортвов В. Ударно-волновые исследования в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996. 400 с.
2. Antoun T., Seaman L., Curran D. R. et al. Spall fracture. N.Y.: Springer, 2003. 405 p.
3. Kanel G. I., Razorenov S. V., Fortov V. E. Shock-wave phenomena and the properties of condensed matter. N.Y.: Springer, 2004. 450 p.
4. Канель Г. И., Фортвов В. Е., Разоренов С. В. Ударные волны в физике конденсированного состояния // Успехи физических наук. 2007. Vol. 177. P. 809.
5. Ivanov D. S., Zhigilei L. V. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 064114.
6. Анисимов С. И., Жаховский В. В., Иногамов Н. А. и др. Разрушение твердой пленки в результате действия ультракороткого лазерного импульса // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 77, № 11. С. 731–736.
7. Upadhyay A. K., Inogamov N. A., Rethfeld B., Urbassek H. M. Ablation by ultrashort laser pulses: Atomistic and thermodynamic analysis of the processes at the ablation threshold // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 78. P. 045437.
8. Anisimov S., Inogamov N., Petrov Y. et al. Thresholds for front-side ablation and rear-side spallation of metal foil irradiated by femtosecond laser pulse // Applied Physics A. 2008. Vol. 92, no 4. P. 797–801.
9. Zhakhovskii V. V., Inogamov N. A., Petrov Y. V. et al. Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials // Applied Surface Science. 2009. Vol. 225, no. 24. P. 9592–9596.
10. Воробьев В. С., Малышенко С. П., Ткаченко С. И. Нуклеационный механизм взрывного разрушения проводников с высокой плотностью энер-

- гии // ТВТ. 2005. Т. 43, № 6. С. 905–918.
11. Агранат М. Б., Анисимов С. И., Жаховский В. В. и др. Прочностные свойства расплава алюминия в условиях экстремально высоких темпов растяжения при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т. 91, № 9. С. 517–523.
 12. Kanel G. I., Razorenov S. V., Baumung K., Singer J. Dynamic yield and tensile strength of aluminum single crystals at temperatures up to the melting point // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. P. 136.
 13. Иногамов Н. А., Петров Ю. В. Теплопроводность металлов с горячими электронами // ЖЭТФ. 2010. Т. 137, № 3. С. 505–529.
 14. Петров Ю. В., Иногамов Н. А. Снятие моттовского межзонного s-d-увеличения электросопротивления никеля и платины за счет возбуждения электронов фемтосекундным лазерным импульсом // Письма в ЖЭТФ. 2013. Vol. 98, no. 5. P. 316–322.
 15. Иногамов Н. А., Жаховский В. В., Ашитков С. И. и др. О нанотрещине после воздействия ультракороткого лазерного импульса // ЖЭТФ. 2008. Т. 134, № 1. С. 5–28.
 16. Ашкрофт Н., Н. М. Физика твердого тела. Москва: Мир, 1979. 400 с.
 17. Абрикосов А. Основы теории металлов. Москва: Наука, 1987. 520 с.
 18. Норман Г., Стариков С. В., Стегайлов В. В. Атомистическое моделирование лазерной абляции золота: эффект релаксации давления // ЖЭТФ. 2012. Т. 141, № 5. С. 910–918.
 19. Germann T. C., Kadau K. Trillion-atom molecular dynamics // Int. J. Mod. Phys. C. 2008. Vol. 19. P. 1315.
 20. Kuksin A., Norman G., Stegailov V. et al. Dynamic fracture kinetics, influence of temperature and microstructure in the atomistic model of aluminum // International Journal of Fracture. 2010. — . Vol. 162, no. 1-2. P. 127–136.

21. Жилияев П. А., Куксин А. Ю., Стегайлов В. В., Янилкин А. В. Влияние пластической деформации на разрушение монокристалла алюминия при ударно-волновом нагружении // Физика Твёрдого Тела. 2010. P. 1508–1512.
22. Янилкин А. В., Жилияев П. А., Куксин А. Ю. et al. Применение суперкомпьютеров для молекулярно-динамического моделирования процессов в конденсированных средах // Вычислительные методы и программирование. 2010. Vol. 11. P. 111–116.
23. Жилияев П. А., Стегайлов В. В. Ab-initio молекулярная динамика: перспективы использования многопроцессорных и гибридных суперэвм // Вычислительные методы и программирование. 2012. Vol. 13. P. 37–45.
24. Norman G. E., Starikov S. V., Stegailov V. V. et al. Atomistic Modeling of Warm Dense Matter in the Two-Temperature State // Contributions to Plasma Physics. 2013. — . Vol. 53, no. 2. P. 129–139.
25. Norman G., Saitov I., Stegailov V., Zhilyaev P. Atomistic Modelling and Simulation of Warm Dense Matter. Conductivity and Reflectivity // Contributions to Plasma Physics. 2013. — . Vol. 53, no. 4-5. P. 300–310.
26. Жилияев П. А., Норман Г. Э., Стегайлов В. В. Первопринципный расчет теплопроводности металлов с горячими электронами // Доклады Академии Наук. 2013. Vol. 451, no. 6. P. 629–633.
27. Жилияев П. А., Норман Г. Э., Сайтов И. М., Стегайлов В. В. Применение теории функционала плотности к расчету коэффициента отражения от ударно сжатого ксенона // Доклады Академии Наук. 2013. Vol. 451, no. 2. P. 151–155.
28. Stegailov V., Zhilyaev P. Pressure in electronically excited warm dense metals // Contributions to Plasma Physics. 2015. Vol. 55, no. 2-3. P. 164–171.
29. Norman G., Saitov I., Stegailov V., Zhilyaev P. *Ab initio* calculation of

- shocked xenon reflectivity // *Phys. Rev. E.* 2015. — Feb. Vol. 91. P. 023105.
30. Alder B. J., Wainwright T. E. Phase transition for a hard sphere system // *J. Chem. Phys.* 1957. Vol. 27. P. 1208–1209.
 31. Wainwright T. E., Alder B. J. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method // *J. Chem. Phys.* 1959. Vol. 31, no. 2. P. 459–466.
 32. Gibson J. B., Goland A. N., Milgram M., Vineyard G. H. Dynamics of radiation damage // *Phys. Rev.* 1960. Vol. 120. P. 1229–1253.
 33. Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. P. A405–A411.
 34. Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces and other defects in metals // *Phys. Rev. B.* 1984. Vol. 29. P. 6443–6453.
 35. Finnis M. W., Sinclair J. E. A simple empirical N-body potential for transition metals // *Phil. Mag. A.* 1984. Vol. 50. P. 45–55.
 36. Mendlev M. I., Ackland G. J. Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium // *Phil. Mag. Lett.* 2007. Vol. 87. P. 349.
 37. Ercolessi F., Adams J. B. Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: The Force-Matching Method // *Europhysics Letters.* 1994. Vol. 26, no. 8. P. 583–588.
 38. Клименко В. Ю., Дремин А. Н. Структура фронта ударной волны в твердом теле // *ДАН СССР.* 1980. Vol. 251, no. 2. P. 1379–1381.
 39. Holian B. L., Straub G. K. Molecular dynamics of shock waves in one-dimensional chain // *Phys. Rev. Lett.* 1978. Vol. B18, no. 4. P. 1593–1609.
 40. Hoover W. G. Structure of a shock-wave front in a liquid // *Phys. Rev. Lett.* 1979. Vol. 42, no. 23. P. 1531 – 1534.
 41. Holian B. L., Lomdahl P. S. Plasticity Induced by Shock Waves in Nonequilibrium Molecular-Dynamics Simulations // *Science.* 1998. — . Vol. 280, no.

5372. P. 2085–2088.
42. Kadau K., Germann T. C., Lomdahl P. S., Holian B. L. Microscopic view of structural phase transitions induced by shock waves. // *Science* (New York, N.Y.). 2002. — . Vol. 296, no. 5573. P. 1681–4.
 43. Tanguy D., Mareschal M., Lomdahl P. et al. Dislocation nucleation induced by a shock wave in a perfect crystal: Molecular dynamics simulations and elastic calculations // *Physical Review B*. 2003. — . Vol. 68, no. 14. P. 144111.
 44. Kadau K., Germann T., Lomdahl P., Holian B. Atomistic simulations of shock-induced transformations and their orientation dependence in bcc Fe single crystals // *Physical Review B*. 2005. — . Vol. 72, no. 6. P. 064120.
 45. Kadau K., Germann T., Lomdahl P. et al. Shock Waves in Polycrystalline Iron // *Physical Review Letters*. 2007. — . Vol. 98, no. 13. P. 135701.
 46. Ravelo R., Germann T. C., Guerrero O. et al. Shock-induced plasticity in tantalum single crystals: Interatomic potentials and large-scale molecular-dynamics simulations // *Physical Review B*. 2013. — . Vol. 88, no. 13. P. 134101.
 47. Куксин А. Ю., Стегайлов В. В., Янилкин А. В. Атомистическое моделирование пластичности и разрушения нанокристаллической меди при высокоскоростном растяжении // *Физика Твёрдого Тела*. 2008. Vol. 50, no. 11. P. 1984–1990.
 48. Куксин А. Ю., Стегайлов В. В., Янилкин А. В. Молекулярно-динамическое моделирование динамики краевой дислокации в алюминии // *Доклады Академии наук*. 2008. Vol. 420, no. 4. P. 467–471.
 49. Dreizler R. M., Gross E. K. U. *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem*. Springer, 1990. 302 p.
 50. Parr R. G., Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, 1989. 342 p.

51. Koch W., Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. John Wiley and Sons, 2001. 313 p.
52. Martin R. M. Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, 2004. 648 p.
53. Левитов Л., Шитов А. Функция Грина. Задачи и решения. Москва: Физматлит, 2003. 392 с.
54. Степанов Н. Квантовая механика и квантовая химия. Москва: Мир, 2001. 519 с.
55. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Physical review. 1964. Vol. 155, no. 1962.
56. Kohn W., Sham L. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Physical Review. 1965. Vol. 385, no. 1951.
57. Kubo R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems // J.Phys.Soc. 1957. Vol. 12, no. 6. P. 570–58.
58. Greenwood D. The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals // Proc. Phys. Soc. 1958. Vol. 71, no. 4. P. 585.
59. Moseley L. L., Lukes T. A simplified derivation of the Kubo-Greenwood formula // Am. J. Phys. 1978. Vol. 46, no. 6. P. 676–677.
60. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Физматлти, 2008. 800 с.
61. Chester G. V., Thellung A. The Law of Wiedemann and Franz // Proceedings of the Physical Society. 1961. — . Vol. 77, no. 5. P. 1005–1013.
62. Collins L. A., Bickham S. R., Kress J. D. et al. Dynamical and optical properties of warm dense hydrogen // Physical Review B. 2001. — . Vol. 63, no. 18. P. 184110. URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.184110>.
63. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродина-

- мика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. 600 с.
64. Allen P. B., Broughton J. Q. Electrical Conductivity and Electronic Properties of Liquid Silicon // *J. Phys. Chem.* 1987. Vol. 91. P. 4964–4970.
 65. Ziman J. M. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: The monovalent metals // *Philosophical Magazine.* 1961. Vol. 6. P. 1013–1034.
 66. Galli G., Martin R. M., Car R., M. P. Ab initio calculation of properties of carbon in the amorphous and liquid states // *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 42. P. 7470.
 67. Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // *Phys. Rev. Lett.* 1985. Vol. 55. P. 2471–2474.
 68. Sivistrelli P. L., Alavi A., Parrinello M. Electrical-conductivity calculation in ab initio simulations of metals: Application to liquid sodium // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 55, no. 23. P. 15514.
 69. Knider F., Hugel J., Postnikov A. V. Ab initio calculation of dc resistivity in liquid Al, Na and Pb // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2007. Vol. 19. P. 196105.
 70. Recoules V., Crocombette J. Ab initio determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72. P. 1–4.
 71. Pozzo M., Desjarlais M. P., Alfe D. Electrical and thermal conductivity of liquid sodium from first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 84. P. 054203.
 72. Korobenko V. N., Rakhel A. D. Observation of a first-order metal-to-nonmetal phase transition in fluid iron // *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85. P. 014208.
 73. Sivistrelli P. L. No evidence of a metal-insulator transition in dense hot aluminum: A first-principles study // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 60, no. 24. P. 16382.
 74. Clerouin J., Noiret P. Direct measurements and ab initio simulations for expanded fluid aluminum in the metal-nonmetal transition range // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78. P. 224203.

75. Desjarlais M. P., Kress J. D., Collins L. A. Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids // *Phys. Rev. E.* 2002. Vol. 66. P. 025401.
76. Clerouin J., Renaudin P., Laudernet Y., Noiret P. Electrical conductivity and equation-of-state study of warm dense copper: Measurements and quantum molecular dynamics calculations // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 71. P. 064203.
77. Kietzmann A., Ronald R. Complex Behavior of Fluid Lithium under Extreme Conditions // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 070401.
78. Cao B., Bringa E. M., Meyers M. A. Shock compression of monocrystalline copper: atomistic simulations // *Met. Mater. Trans. A.* 2004. Vol. 38A. P. 2681–2688.
79. Стегайлов В. В., Янилкин А. В. Структурные превращения в монокристаллическом железе при удрано-волновом сжатии и растяжении. Исследование методом молекулярной динамики // *ЖЭТФ.* 2007. Vol. 131. P. 1064.
80. Белашенко Д. К. Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. М.: МИСиС, 2005. 408 с.
81. Mishin Y., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A. et al. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // *Phys. Rev. B.* 2001. Vol. 63. P. 224106.
82. Liu X., Ercolessi F., Adams J. B. Aluminium interatomic potential from density functional theory calculations with improved stacking fault energy // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* 2004. Vol. 12, no. 4. P. 665–670.
83. Plimpton S. J. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comp. Phys.* 1995. Vol. 117. P. 1–19.
84. Mogilevskii M. A., Mynkin I. O. Theoretical strength of a crystal under shock loading conditions // *Combust. Explos. Shock Waves.* 1988. Vol. 24.

- P. 738–742.
85. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. P. 511.
 86. Hoover W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // Phys. Rev. A. 1985. Vol. 31, no. 3. P. 1965.
 87. Shehadeh M. A., Bringa E. M., Zbib H. M. et al. Simulation of shock-induced plasticity including homogeneous and heterogeneous dislocation nucleations // Applied Physics Letters. 2006. Vol. 89, no. 17. P. 171918.
 88. Kelchner C. L., Plimpton S. J., Hamilton J. C. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. P. 11085.
 89. Meyers A. M. Dynamics behavior of materials. N.Y.: Wiley-Interscience, 1994. 668 p.
 90. Belak J. On the nucleation and growth of voids at high strain-rates // J. Comp. Aided Mater. Design. 1988. Vol. 5. P. 193.
 91. Kuksin A. Y., Norman G. E., Stegailov V. V., V. Y. A. Influence of plastic deformation on fracture of an aluminum single crystal under shock-wave loading // Shock Compression Cond. Matter. AIP Conf. Proc. 2007. P. 317.
 92. Журков С. Н., Куксенко В. С., Петров В. А. Физические основы прогнозирования мехзнического разрушения // ДАН СССР. 1981. Vol. 259. P. 1350.
 93. Куksин А. Ю., Стегайлов В. В., Янилкин А. В. Атомистическое моделирование пластичности и разрушения нанокристаллической меди при высокоскоростном растяжении // ФТТ. 2008. Vol. 50. P. 1984.
 94. Ашитков С., Агранат М., Г.И. К., В.Е. Ф. Поведение алюминия вблизи предельной теоретической прочности в экспериментах с фемтосекундным лазерным воздействием // ЖЭТФ. 2010. Vol. 92, no. 8. P. 568–573.

95. Besold G., Mouritsen O. G. Grain-boundary melting: a Monte Carlo study // Phys Rev B. 1994. Vol. 50. P. 6573–65764.
96. Стариков С. В., Стегайлов В. В. Предплавление железа при высоких давлениях в условиях контакта с аморфным аргоном // ТВТ. 2008. Т. 46, № 6. С. 864–869.
97. Kanel G. I., Razorenov S. V., Fortov V. E. Shock-wave compression and tension of solids at elevated temperatures: superheated crystal states, pre-melting, and anomalous growth of the yield strength // J Phys Condens Matter. 2004. Vol. 16. P. S1007–S1016.
98. Feng Q., Picard Y., Liu H. et al. Femtosecond laser micromachining of a single-crystal superalloy // Scripta Materialia. 2005. — . Vol. 53, no. 5. P. 511–516.
99. Bennemann K. H. Ultrafast dynamics in solids // Journal of Physics: Condensed Matter. 2004. — . Vol. 16, no. 30. P. R995–R1056.
100. Anisimov S., Kapeliovich B., Perel'Man T. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses // Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1974. P. 375–377.
101. Carpenne E. Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two-temperature model // Physical Review B. 2006. — . Vol. 74, no. 2. P. 024301.
102. Норман Г. Э., Стариков С. В., Стегайлов В. В. Атомистическое моделирование лазерной абляции золота: эффект релаксации давления // ЖЭТФ. 2012. Т. 141, № 5. С. 910–918.
103. Rutherford A. M., Duffy D. M. The effect of electron–ion interactions on radiation damage simulations // Journal of Physics: Condensed Matter. 2007. Vol. 19, no. 49. P. 496201.
104. Chimier B., Tikhonchuk V. T., Hallo L. Effect of pressure relaxation during the laser heating and electron–ion relaxation stages // Applied Physics A. 2008. — . Vol. 92, no. 4. P. 843–848.

105. Falkovsky L. A., Mishchenko E. G. Electron-lattice kinetics of metals heated by ultrashort laser pulses // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 1999. Vol. 88, no. 1. P. 84–88.
106. Chen J. K., Tzou D. Y., Beraun J. E. A semiclassical two-temperature model for ultrafast laser heating // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2006. Vol. 49, no. 1. P. 307–316.
107. Стариков С. В., Стегайлов В. В., Норман Г. Э. et al. Лазерная абляция золота: эксперимент и атомистическое моделирование // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2011. Vol. 93, no. 11. P. 719–725.
108. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 6th edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1986.
109. Васильев Б. В., Любошиц В. Л. Теория вириала для электронного газа // *УФН*. 1994. Vol. 164, no. 4. P. 367–374.
110. Sekiyama A., Yamaguchi J., Higashiya A. et al. The prominent 5d-orbital contribution to the conduction electrons in gold // *New Journal of Physics*. 2010. Vol. 12, no. 4. P. 043045.
111. Martin R. *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2008.
112. Mermin N. D. Thermal properties of inhomogeneous electron gas // *v.* 1965. Vol. 137, no. 5A. P. A1441–A1443.
113. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 11196.
114. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. 1999. Vol. 59, no. 3. P. 11–19.
115. Gonze X. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algo-

- rithm // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. P. 10337.
116. Blochl P. E. Projector augmented-wave method // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. P. 17953.
 117. Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // Physical Review B. 1981. — . Vol. 23, no. 10. P. 5048–5079.
 118. Monkhorst H., Pack J. Special points for Brillouin-zone integrations // Physical Review B. 1976. Vol. 13, no. 12. P. 5188–5192.
 119. Recoules V., Clérouin J., Zérah G. Effect of intense laser irradiation on the lattice stability of semiconductors and metals // Physical review 2006. Vol. 055503, no. February. P. 1–4.
 120. Bottin F., Zérah G. Formation enthalpies of monovacancies in aluminum and gold under the condition of intense laser irradiation // Physical Review B. 2007. — . Vol. 75, no. 17. P. 174114.
 121. Nielsen O. H., Martin R. M. Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. P. 3792–3804.
 122. Bévilion E., Colombier J.-P., Recoules V., Stoian R. Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium: A first-principles study // Physical Review B. 2014. Vol. 89, no. 11. P. 115117.
 123. Ernstorfer R., Harb M., Hebeisen C. T. et al. The Formation of Warm Dense Matter: Experimental Evidence for Electronic Bond Hardening in Gold // Science. 2009. Vol. 323. P. 1033–1037.
 124. Stegailov V. V. Stability of LiF crystal in the warm dense matter state // Contribs Plasma Phys. 2010. Vol. 50, no 1. P. 31–34.
 125. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. P. R558.
 126. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials. N.Y.: McGraw-Hill, 1980. 326 p.

127. Mintsev V. B., Zaporoghets Y. B. Reflectivity of Dense Plasma // *Contribs Plasma Phys.* 1989. T. 29, № 4/5. C. 493–501.
128. Zaporoghets Y. B., Mintsev V. B., Gryaznov V. K. et al. Reflectivity of Dense Plasma // *J. Phys. A: Math. Gen.* 2006. Vol. 39, no. 17. P. 4329–4333.
129. Reinholz H., Ropke G., Wierling A. et al. Reflectivity of shock compressed xenon plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2003. Vol. 43. P. 3–9.
130. Reinholz H., Ropke G., Morozov I. et al. Density profile in shock wave fronts of partially ionized xenon plasmas // *J. Phys. A: Math. Gen.* 2003. Vol. 36, no. 22. P. 5991–5997.
131. Reinholz H., Zaporoghets Y., Mintsev V. et al. Frequency-Dependent Reflectivity of Shock Compressed Xenon Plasmas // *Phys. Rev. E.* 2003. Vol. 68, no. 3. P. 036403.
132. Desjarlais M. P. Density functional calculations of the reflectivity of shocked xenon with ionization based gap corrections // *Contrib Plasm Phys.* 2005. Vol. 45, no. 3-4. P. 300–304.
133. Gajdos M., Hummer K., Kresse G. et al. Linear optical properties in the PAW methodology // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 73, no. 4. P. 045112.
134. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, no. 18. P. 3865–3868.
135. Mattsson T. R., Magyar R. J. DFT-MD simulations of shocked Xenon // *APS Meeting Abstracts.* 2009. P. 797–800.
136. Zaporoghets Y. B., Mintsev V. B., Gryaznov V. K. et al. Laser Radiation Interaction with Strongly Correlated Plasma // *Physics of Extreme States of Matter2009 / IPCP RAS. Chernogolovka: 2009.* P. 194–197.
137. Apfelbaum E. Calculation of electronic transport coefficients of Ag and Au plasma // *Phys. Rev. E.* 2011. Vol. 84, no. 6. P. 16–19.