

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур РАН

На правах рукописи

Князев Дмитрий Владимирович

**РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ,
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ОПТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПЛОТНОЙ ПЛАЗМЫ НА
ОСНОВЕ МЕТОДА КВАНТОВОЙ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И
ФОРМУЛЫ КУБО-ГРИНВУДА**

01.04.08 – физика плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

к. ф.-м. н.

Левашов Павел Ремирович

Москва – 2015

Оглавление

Предисловие	6
Список сокращений и обозначений	8
Введение	10
Обзор литературы	16
1. Приложения, приводящие к расчету электропроводности, теплопроводности и оптических свойств	17
2. Значение некоторых понятий, используемых в работе	21
3. Методы расчета переносных и оптических свойств	24
4. Обзор расчетов по методике, применяемой в этой работе	31
Глава 1. Метод расчета, используемый в этой работе	36
1.1. Метод расчета	37
1.2. Уравнения Кона-Шэма	40
1.3. Обменно-корреляционные функционалы	46
1.4. Псевдопотенциальный подход	47
1.5. Квантовое молекулярно-динамическое моделирование	52
1.6. Формула Кубо-Гринвуда для расчета динамической электропроводности	56
1.7. Расчет оптических свойств	64
1.8. Коэффициенты Онзагера	65
1.9. Формула Кубо-Гринвуда для расчета коэффициентов Онзагера	70
1.10. Ограничения используемого метода расчета	75

Глава 2. Теории и модели переносных и оптических свойств, относящиеся к этой работе	82
2.1. Теория Друде	83
2.2. Модель Иванова-Жигиля	87
2.3. Модель Анисимова	90
2.4. Модель Иногамова-Петрова для алюминия	92
2.5. Модель Ли и Мо	95
2.6. Модель Апфельбаума	97
2.7. Модель Поварницына для алюминия	98
Глава 3. Технические детали расчета	100
3.1. Исследование зависимости от технических параметров в жидкой фазе	101
3.2. Ионные конфигурации	105
3.3. Зависимость от числа атомов	113
3.4. Зависимость от уширения δ -функции	116
3.5. Зависимость от числа \mathbf{k} -точек в жидкой фазе	119
3.5.1. Сетки \mathbf{k} -точек	120
3.5.2. Сокращение числа \mathbf{k} -точек	122
3.5.3. Результаты расчетов	124
3.6. Зависимость от псевдопотенциала и обменно-корреляционного функционала	127
3.7. Сходимость по энергии обрезания	131
3.8. Выбор числа зон	133
3.9. Экстраполяция к нулевой частоте	135
3.10. Погрешность расчета в жидкой фазе	136
3.11. Зависимость от числа \mathbf{k} -точек в твердой фазе	138
3.12. Расчет плотности электронных состояний (ПЭС)	140

3.13.	Построение аппроксимации в друдевских координатах	142
3.14.	Основные результаты третьей главы	144
Глава 4.	Верификация расчета	145
4.1.	Сравнение с расчетами других авторов	146
4.2.	Сравнение с экспериментальными данными по статической электропроводности	154
4.3.	Сравнение с экспериментальными данными по оптическим свойствам	162
4.4.	Основные результаты четвертой главы	167
Глава 5.	Расчет переносных и оптических свойств алюминия в двухтемпературном случае	169
5.1.	Результаты расчета	170
5.2.	Построение аппроксимации	176
5.3.	Сравнение с другими моделями	181
5.3.1.	Теория Друде	181
5.3.2.	Модель Анисимова	186
5.3.3.	Модель Иногамова-Петрова	188
5.3.4.	Модель Ли и Мо	191
5.3.5.	Модели Апфельбаума и Поварницына	193
5.3.6.	Что дает метод, используемый в этой работе, по сравнению с другими моделями	195
5.4.	Основные результаты пятой главы	198
Глава 6.	Расчет термодинамических, переносных и оптических свойств пластиков эффективного состава CН_2	199
6.1.	Обзор работ по расчетам свойств углеводородных пластиков	200
6.2.	Технические параметры расчета	202

6.3. Полученные результаты	207
6.4. Сравнение с расчетами других авторов	213
6.5. Интерпретация полученных результатов	215
6.6. Основные результаты шестой главы	220
Заключение	222
Приложение А. Электропроводность и теплопроводность жидкого алюминия в двухтемпературном случае	224
Приложение Б. Термодинамические и переносные свойства пластиков эффективного состава СН_2	226
Список литературы	228

Предисловие

Эта работа посвящена расчету электронных переносных и оптических свойств плотного вещества при высоких температурах. Под переносными свойствами подразумеваются статическая электропроводность и теплопроводность; под оптическими свойствами — динамическая электропроводность, комплексная диэлектрическая проницаемость и другие. Рассчитываются переносные и оптические свойства алюминия и пластиков эффективного состава SiH_2 . Расчет основан на квантовом молекулярно-динамическом моделировании, методе функционала плотности и формуле Кубо-Гринвуда.

В работе присутствуют список сокращений и обозначений, введение, обзор литературы, 6 глав, заключение, 2 приложения и список литературы. Во введении изложены формальные пункты диссертации. Обзор литературы и главы 1–2 посвящены изложению теоретических сведений о работе. В главах 3–6 и приложениях А–Б приводятся результаты, полученные в этой работе.

Обзор литературы и каждая из 6 глав снабжены вступлением, в котором кратко излагается содержание главы (обзора литературы). Основные результаты, полученные в главах 3–6, перечисляются в последнем разделе соответствующей главы.

В разделе 1 обзора литературы на примере моделирования фемтосекундного лазерного нагрева рассказывается об актуальности расчета переносных и оптических свойств. В разделе 3 обзора литературы обсуждается место метода, используемого в этой работе, среди других методов. В разделе 4 обзора литературы производится обзор основных расчетов, выполненных методом, используемым в этой работе.

В главе 1 рассказывается о методе расчета, объясняется смысл основных технических параметров расчета. Наиболее интересными для читателя здесь

могут оказаться раздел 1.1 (краткое изложение метода расчета) и раздел 1.10 (ограничения используемого метода расчета).

В этой работе производится сравнение с результатами других методов расчета переносных и оптических свойств. В главе 2 описываются те из существующих методов, с которыми производится сравнение.

В главе 3 изучается влияние различных технических параметров на результаты расчета. Рассказывается о выборе оптимальных значений технических параметров. Путем изменения этих параметров производится оценка погрешности расчета. Наиболее интересным для читателя здесь может оказаться раздел 3.10, где приводятся результаты оценки погрешности расчета.

В разделе 4.1 производится сравнение результатов этой работы с расчетами других авторов аналогичным методом. В разделах 4.2–4.3 результаты этой работы сравниваются со справочными и экспериментальными данными.

В главе 5 изложены результаты, полученные для алюминия, в главе 6 — для пластиков эффективного состава СН_2 .

В заключении кратко излагаются основные полученные результаты, приводится список опубликованных работ.

Таблица с полученными данными по переносным свойствам алюминия приведена в приложении А, по термодинамическим и переносным свойствам пластиков эффективного состава СН_2 — в приложении Б.

Список сокращений и обозначений

Сокращения:

КМД — квантовая молекулярная динамика (quantum molecular dynamics, QMD)

МФП — метод функционала плотности (density functional theory, DFT)

КМД+КГ — основанный на квантовой молекулярной динамике и формуле Кубо-Гринвуда. Выражение «КМД+КГ расчет» является синонимом выражения «расчет методом, используемым в этой работе»

ПЭС — плотность электронных состояний (density of states, DOS)

ДГМ — двухтемпературная гидродинамическая модель

УТС — управляемый термоядерный синтез

ПМП — поли(4-метил-1-пентен)

PAW — [псевдопотенциал] проекционно-присоединенных волн (projector augmented-wave)

US — ультрамягкий [псевдопотенциал] (ultrasoft)

LDA — приближение локальной плотности [для обменно-корреляционного функционала] (local density approximation)

LDA-SA — параметризация Церперли-Алдера (Ceperly-Alder) обменно-корреляционного функционала в приближении локальной плотности

GGA — обобщенно-градиентное приближение [для обменно-корреляционного функционала] (generalized gradient approximation)

GGA-PW91 — параметризация Пердью и Вонга 91 (Perdew-Wang, 1991) обменно-корреляционного функционала в обобщенно-градиентном приближении

GGA-PBE — параметризация Пердью-Бурке-Эрнцерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof) обменно-корреляционного функционала в обобщенно-градиентном приближении

VASP — Венский пакет для первопринципного моделирования (Vienna *ab initio* simulation package) — программный пакет, используемый в этой работе для расчета электронной структуры методом функционала плотности и проведения квантового молекулярно-динамического моделирования

Обозначения:

ω — частота электрического поля

σ_{1DC} — статическая электропроводность

$\sigma_1(\omega)$ — действительная часть динамической (высокочастотной) электропроводности, зависящей от частоты ω

K — теплопроводность (с учетом термоэлектрического члена)

L_{22} — теплопроводность без учета термоэлектрического члена

L_{mn} , $m, n = 1, 2$ — статические коэффициенты Онзагера (раздел 1.8)

$L_{mn}(\omega)$, $m, n = 1, 2$ — динамические коэффициенты Онзагера, зависящие от частоты ω (раздел 1.9)

T_i — температура ионов

T_e — температура электронов

T — температура электронов и ионов в случае $T_i = T_e = T$

T_m — температура плавления

ϵ_F — энергия Ферми

ρ — плотность вещества [г/см³]

n_e — концентрация электронов [см⁻³]

$n(\mathbf{r})$ — распределение электронной плотности [Å⁻³]

N_{at} — число атомов в суперячейке

Ω — объем суперячейки

e — абсолютная величина заряда электрона: $e > 0$

m_e — масса электрона

λ_e — дебройлевская длина волны электрона

Введение

Актуальность темы. В настоящее время распространены эксперименты, в которых значительная энергия вкладывается в вещество за небольшое время. К числу таких экспериментов относятся: фемтосекундный лазерный нагрев, воздействие на вещество пучков тяжелых ионов, эксперименты по электровзрыву. В результате вложения энергии вещество проходит через различные области фазовой диаграммы, в том числе, через состояние плотной плазмы.

При численном моделировании таких экспериментов необходима информация о свойствах вещества в различных областях фазовой диаграммы, в том числе данные по его электропроводности, теплопроводности и оптическим свойствам. Поставить эксперимент для измерения свойств в состоянии плотной плазмы зачастую весьма затруднительно.

Возможным решением этой проблемы могут служить расчеты свойств вещества. В этой работе производится такой расчет, основанный на квантовом молекулярно-динамическом моделировании, методе функционала плотности и формуле Кубо-Гринвуда. Преимуществом такого расчета является одновременный учет квантовых свойств электронов (в некотором приближении) и сложного взаимного расположения ионов. Также достоинством является то, что с использованием однажды построенных обменно-корреляционных функционалов и псевдопотенциалов оказывается возможным рассчитать свойства для большого числа веществ в различных условиях. При этом нет необходимости в привлечении эмпирической информации по свойствам вещества.

Расчеты таким методом стали возможны только в последнее время в связи с развитием высокопроизводительных суперкомпьютеров. Расчеты аналогичным методом широко применяются зарубежными исследовательскими группами.

Таким образом, метод расчета, используемый в этой работе, является вполне современным. Результаты расчета находят практическое применение при моделировании экспериментов в области физики экстремальных состояний вещества. Эти факторы и обуславливают актуальность этой работы.

Цель диссертационной работы состоит в получении новых данных по электропроводности, теплопроводности и оптическим свойствам плотной плазмы методом расчета, основанным на квантовой молекулярной динамике и формуле Кубо-Гринвуда.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Была написана, отлажена и протестирована параллельная программа, осуществляющая расчет электропроводности, теплопроводности и оптических свойств по формуле Кубо-Гринвуда.
2. Была исследована зависимость результатов от технических параметров расчета; была произведена оценка погрешности расчета.
3. Было произведено сравнение результатов с расчетами других авторов аналогичным методом, справочными и экспериментальными данными.
4. Были произведены практические расчеты электропроводности, теплопроводности и оптических свойств алюминиевой плазмы (в том числе, в двухтемпературном случае) и плазмы эффективного состава CH_2 .

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. В работе впервые было проведено систематическое исследование зависимости результатов расчета от используемых технических параметров.
2. Впервые используемым методом были произведены расчеты со столь высоким числом атомов алюминия в ячейке, как 1372.
3. Впервые было произведено систематическое исследование электропроводности, теплопроводности и оптических свойств алюминиевой плазмы в двухтемпературном случае. Было установлено, что полученные

свойства при $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$, $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$ могут быть описаны теорией Друде со временем релаксации $\tau(T_i) \propto T_i^{-0.25}$.

4. Впервые было установлено, что в двухтемпературной алюминиевой плазме при $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$, $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$ статическая электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$ зависит только от T_i , но не от T_e .
5. Впервые используемым методом был произведен расчет термодинамических, переносных и оптических свойств плазмы эффективного состава CH_2 при $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$ и $5 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$.

Научная и практическая значимость

1. В работе детально описаны метод расчета, используемые технические параметры расчета и зависимость результатов от используемых параметров. Эта информация может быть полезной при проведении сходных расчетов в будущем.
2. В работе рассчитаны переносные и оптические свойства алюминиевой плазмы при нормальной плотности в двухтемпературном случае. Эти данные необходимы при моделировании фемтосекундных лазерных экспериментов. Данные представлены в форме, удобной для практического использования — в виде эмпирической аппроксимации.
3. В работе рассчитаны термодинамические, переносные и оптические свойства плазмы эффективного состава CH_2 . Эта информация может быть применена при моделировании экспериментов по улучшению контраста мощных лазерных импульсов, ударноволновых экспериментов и экспериментов по фемтосекундному лазерному нагреву.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

1. Эмпирическая аппроксимация, описывающая динамическую электропроводность $\sigma_1(T_i, T_e, \omega)$, статическую электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}(T_i, T_e)$, теплопроводность без учета термоэлектрического члена $L_{22}(T_i, T_e)$ двух-

температурной алюминиевой плазмы при $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$, $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$.

2. Зависимости $\sigma_1(T_i, T_e, \omega)$, $\sigma_{1\text{DC}}(T_i, T_e)$, $L_{22}(T_i, T_e)$ для двухтемпературной алюминиевой плазмы при $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$, $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$ могут быть описаны теорией Друде со временем релаксации $\tau(T_i)$, убывающим медленнее, чем $\propto T_i^{-1}$. При указанных плотности и температурах $\tau(T_i)$ хорошо аппроксимируется выражением $\propto T_i^{-0.25}$.
3. Для плазмы эффективного состава CH_2 при $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$ статическая электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$ резко возрастает при $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ и остается практически постоянной при $20 \text{ кК} \leq T \leq 60 \text{ кК}$. Резкий рост $\sigma_{1\text{DC}}$ связан с ростом плотности электронных состояний при энергии электронов ϵ , равной химическому потенциалу μ .
4. Недрудевские зависимости $\sigma_1(\omega)$ для плазмы эффективного состава CH_2 при $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$, $5 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$.
5. Для плазмы эффективного состава CH_2 при $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$ теплоемкость C_v убывает при $5 \text{ кК} \leq T \leq 15 \text{ кК}$ и возрастает при $15 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на 9-м Российском симпозиуме «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» (Абхазия, Новый Афон, 2011), Молодежной школе-семинаре «Физика вещества с высокой концентрацией энергии» (Россия, Москва, 2011), 54-й научной конференции МФТИ (Россия, Москва, 2011), XXVII International Conference on Equations of State for Matter (Россия, Эльбрус, 2012), 10-м Российском симпозиуме «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» (Абхазия, Новый Афон, 2012), 14th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas (Германия, Росток, 2012), Молодежной школе-семинаре «Вклад молодых ученых России в проект FAIR» (Россия, Москва, 2012), 55-й научной конфе-

ренции МФТИ (Россия, Москва, 2012), XXVIII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Россия, Эльбрус, 2013), 7th International Workshop on Warm Dense Matter (Франция, Сен-Мало, 2013), 11-м Российском симпозиуме «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» (Абхазия, Новый Афон, 2013), 5th International EMMI Workshop «High energy density plasma diagnostic at FAIR: Novel laser based photon and particle sources» (Германия, Дармштадт, GSI, 2013), Youth School-Seminar «The Contribution of young Russian scientists in the project FAIR» (Россия, Москва, 2013), 56-й научной конференции МФТИ (Россия, Москва, 2013), Научно-координационной Сессии «Исследования неидеальной плазмы» (Россия, Москва, 2013), XXIX International Conference on Equations of State for Matter (Россия, Эльбрус, 2014), 26th Symposium on Plasma Physics and Technology (Чехия, Прага, 2014), 41st European Physical Society Conference on Plasma Physics (Германия, Берлин, 2014), 16th International Workshop on Radiative Properties of Hot Dense Matter (Австрия, Вена, 2014), XIV Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Россия, Казань, 2014), Youth School-Seminar «The Contribution of young Russian scientists in the project FAIR» (Россия, Москва, 2014), 57-й научной конференции МФТИ (Россия, Москва, 2014), Научно-координационной Сессии «Исследования неидеальной плазмы» (Россия, Москва, 2014), 7th International EMMI Workshop on Plasma Physics with Intense Heavy Ion and Laser Beams at FAIR (Россия, Москва, 2014), XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (Россия, Эльбрус, 2015).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 29 печатных работах, из них 4 статьи в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Личный вклад автора. Диссертация написана автором лично. Положения, выносимые на защиту, сформулированы лично автором. Лично автором написана и протестирована параллельная программа, осуществляющая

расчет электропроводности, теплопроводности и оптических свойств по формуле Кубо-Гринвуда. Расчеты, результаты которых изложены в диссертации, произведены автором лично. Интерпретация результатов проведена при определяющем участии автора. Публикация полученных результатов осуществлялась совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из предисловия, списка сокращений и обозначений, введения, обзора литературы, 6 глав, заключения, 2 приложений и списка литературы. Общий объем диссертации 240 страниц, включая 39 рисунков и 7 таблиц. Список литературы включает 117 наименований.

Обзор литературы

Обзор литературы состоит из четырех разделов.

В разделе 1 обзора литературы рассматривается моделирование эксперимента по фемтосекундному лазерному нагреву с помощью двухтемпературной гидродинамической модели (ДГМ). Для применения ДГМ нужна информация по свойствам вещества. В этой работе методом, основанным на квантовой молекулярной динамике и формуле Кубо-Гринвуда (КМД+КГ методом), рассчитываются переносные и оптические свойства вещества. В разделе 1 приводятся характерные траектории вещества на диаграмме (n_e, T_e) при фемтосекундном лазерном нагреве. Оказывается, что в первую очередь необходимо знать свойства вещества при нормальной плотности в двухтемпературном случае $T_e > T_i$. В этой работе КМД+КГ расчеты производятся для алюминия и пластиков эффективного состава CH_2 . Расчеты для алюминия производятся, так как на нем удобнее тестировать КМД+КГ расчет (хотя у этих данных есть и практическое применение). Информация по свойствам пластиков необходима для моделирования экспериментов по улучшению контраста мощных лазерных импульсов (раздел 1).

В разделе 2 обзора литературы расшифровывается смысл некоторых понятий, используемых в этой работе. В частности, объясняется, что под переносными свойствами подразумеваются электронная электропроводность и электронная теплопроводность.

В разделе 3 обзора литературы рассказывается, что переносные и оптические свойства являются коэффициентами, связывающими существующие в образце напряженность электрического поля \mathbf{E} и градиент температуры ∇T_e с возникающими плотностью электрического тока \mathbf{j} и плотностью потока энергии \mathbf{j}_E . Общий подход к расчету переносных и оптических свойств тогда ясен: нужно рассмотреть существующие в системе \mathbf{E} и ∇T_e и рассчи-

тать возникающие \mathbf{j} и \mathbf{j}_E . Конкретные методы расчета делятся на три группы в соответствии с тем, как рассматривается взаимодействие электронов с ионами (и электронов друг с другом). Первую группу составляют различные реализации кинетического подхода. Вторая группа включает в себя теорию линейного отклика (сюда входят классическая формула Кубо, формула Кубо-Гринвуда для многих ионов и модели среднего атома). Третья группа основана на теории твердого тела. КМД+КГ метод, используемый в этой работе, входит во вторую группу.

В разделе 4 обзора литературы рассматриваются основные вехи развития КМД+КГ расчетов. Кратко излагается также, что новое и важное есть в этой работе по сравнению с предшествующими статьями.

1. Приложения, приводящие к расчету электропроводности, теплопроводности и оптических свойств

В настоящее время большое количество фундаментальных и прикладных задач связаны с физикой экстремальных состояний вещества [1]. Одним из способов получения вещества с высокой плотностью энергии является использование фемтосекундного лазерного излучения [2].

При интенсивностях лазерного излучения $I \ll 10^{18}$ Вт/см² поведение металлического образца под действием фемтосекундного импульса можно качественно представлять себе следующим образом. Лазерное излучение поглощается электронами в тонком приповерхностном слое. Температура электронов T_e при этом резко возрастает, температура ионов T_i остается сравнительно небольшой. Объем, занимаемый веществом, практически не меняется, то есть можно считать, что нагрев происходит изохорически. В дальнейшем по-

средством электронной теплопроводности прогреваются более глубокие слои образца. В результате электрон-ионного обмена температура ионов также повышается. Указанные явления сопровождаются протеканием сложных гидродинамических процессов и фазовых превращений, в частности, возможно ударно-волновое сжатие вещества до повышенных плотностей. В зависимости от постановки эксперимента возможны процессы абляции или высокоскоростного откола, связанные со значительным уменьшением плотности вещества.

Для количественного описания изложенных явлений широко используется двухтемпературная гидродинамическая модель (ДГМ) [3]. В ней фазовые превращения и гидродинамические явления описываются с помощью многофазного двухтемпературного уравнения состояния. Для описания распространения в веществе и поглощения лазерного излучения необходима информация о комплексной диэлектрической проницаемости. Для расчета увеличения температуры электронов после поглощения излучения нужно знать теплоемкость электронов; ее можно вычислить из уравнения состояния. Для описания процессов теплопроводности и электрон-ионного обмена необходимы коэффициенты электронной теплопроводности и электрон-ионного обмена, соответственно. Из всех свойств вещества, необходимых для применения ДГМ, в этой работе рассматриваются только оптические свойства и теплопроводность.

В какой же области на фазовой диаграмме должны быть известны оптические свойства и теплопроводность? Для этого в одномерном приближении была рассмотрена задача о нагреве алюминиевой мишени толщиной 500 нм. Нагрев производился лазерным импульсом с длиной волны 1 мкм, длительностью импульса 500 фс и пиковой интенсивностью 10^{15} Вт/см². Прослеживалась эволюция системы на протяжении 20 пс. Моделирование производилось М.Е. Поварницыным с помощью написанной им же программы [4]. При этом могла использоваться достаточно грубая информация о свойствах вещества.

Это не столь важно для оценки области фазовой диаграммы, в которой свойства должны быть рассчитаны более точно.

Рассматривались слои мишени, которые в начальный момент находились на разных расстояниях z_0 от лицевой стороны мишени. Далее изучалось, как изменялась электронная плотность n_e и температура электронов T_e для каждого из этих слоев при проведении моделирования. Эволюция для разных z_0 была нанесена автором этой работы в виде траекторий на фазовую диаграмму в координатах (n_e, T_e) (рис. 1). На фазовой диаграмме нанесены линии постоянной степени неидеальности Γ . Также нанесена и линия разграничения квантовых и классических (неквантовых) электронов, задаваемая уравнением $n_e \lambda_e^3 = 1$; здесь λ_e — дебройлевская длина волны электрона.

Из рис. 1 и приведенного выше качественного рассмотрения можно сделать следующие выводы. В первую очередь необходима информация по свойствам вещества вдоль нормальной изохоры. Свойства должны быть известны в областях фазовой диаграммы со значительной степенью неидеальности. В начале нагрева электроны сильно вырождены, затем их температура приближается к температуре вырождения. При больших интенсивностях лазерного излучения электроны могут перейти и в чисто классическую (неквантовую) область. Свойства вещества должны быть в том числе известны и для случая, когда $T_e > T_i$.

Для каких веществ нужна информация по оптическим свойствам и теплопроводности? В этой работе рассматриваются алюминий и пластики эффективного состава CH_2 .

Алюминий — металл, который, в принципе, может использоваться в экспериментах по фемтосекундному лазерному нагреву. Но это не единственная причина, по которой в этой работе большое внимание уделяется расчетам для алюминия. Электронная структура алюминия сравнительно проста, при достаточно низких температурах в нем можно рассматривать всего 3 валент-

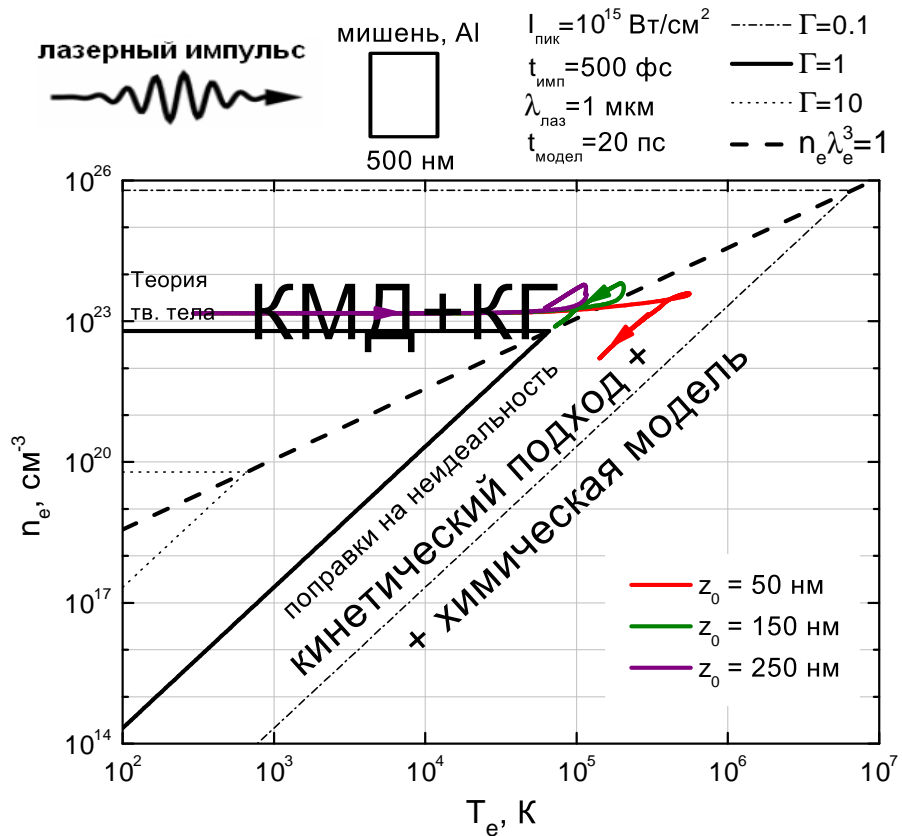


Рис. 1. Траектории вещества на фазовой диаграмме (n_e, T_e) при фемтосекундном лазерном нагреве. Сплошная, пунктирная и штрихпунктирная линии — линии постоянной степени неидеальности, равной 1, 10 и 0.1, соответственно. Штриховая линия отделяет квантовые электроны (сверху) от классических (неквантовых, снизу). Траектории приведены для слоев вещества, которые в начальный момент находятся на различных расстояниях z_0 от лицевой поверхности мишени. Моделирование проводилось М.Е. Поварницыным [4]. Методы расчета, применимые в различных областях фазовой диаграммы, обсуждаются в разделе 3 обзора литературы.

ных электрона. Поэтому алюминий удобно использовать для тестирования метода, используемого в этой работе.

Расчеты по пластикам эффективного состава CH_2 обусловлены практическими потребностями. Пластиковые пленки могут быть успешно использованы для улучшения контраста мощных лазерных импульсов [5]. Мощные лазерные импульсы сопровождаются предимпульсами, которые модифицируют мишень еще до прихода основного импульса. Для недопущения этой ситуации

можно установить пленку перед мишенью. Под действием предимпульса пленка превращается в плазму, которая отражает предимпульс. Затем возникшая плазма расширяется и становится прозрачной как раз к началу основного импульса (при правильном подборе толщины пленки). Алюминиевые пленки не очень подходят для этой цели: излучение предимпульса конвертируется в рентгеновское, которое, в свою очередь, модифицирует мишень еще до прихода основного импульса. В пластиках конверсия в рентгеновское излучение значительно слабее, чем в алюминии [5]. Поэтому для улучшения контраста лазерных импульсов гораздо удобнее использовать пластиковые пленки. А для моделирования эксперимента (и, в частности, для подбора толщины пленки), нужна информация по свойствам пластиков. Эти свойства как раз и рассчитываются в этой работе.

Фемтосекундный лазерный нагрев — не единственная экспериментальная методика создания вещества с высокой плотностью энергии. Широко распространены эксперименты по электровзрыву металлов; для их численного моделирования особенно необходима информация по статической электропроводности. Также может использоваться воздействие на вещество пучков тяжелых ионов. Информация по теплопроводности тогда важна для моделирования эволюции вещества после воздействия на него ионного пучка.

Эта работа посвящена расчету оптических свойств, статической электропроводности и теплопроводности. Указанные свойства рассчитываются для алюминия и пластиков эффективного состава CH_2 .

2. Значение некоторых понятий, используемых в работе

Эта работа посвящена расчету оптических свойств, статической электропроводности и теплопроводности. Под оптическими свойствами подразумеваются комплексная динамическая электропроводность, комплексная ди-

электрическая проницаемость, комплексный показатель преломления, отражательная и поглощательная способности (см. также раздел 1.7). Электропроводность (статическая) и теплопроводность часто объединяются в этой работе термином *переносные свойства*. Методы расчета переносных и оптических свойств, используемые в этой работе, близки. Поэтому зачастую в этой работе употребляется единое выражение «переносные и оптические свойства».

В этой работе рассматриваются только *электронная* электропроводность, *электронная* теплопроводность (и электронные оптические свойства). Для веществ, в которых основную роль играют ионная электропроводность или ионная теплопроводность, расчет, используемый в этой работе, неприменим (см. также раздел 1.10).

В этой работе, главным образом, рассматривается вещество при плотностях, близких к нормальной, и температурах от точки плавления до $\sim 10^5$ К. В этой работе по отношению к таким состояниям вещества употребляется термин «плазма»; это отражено, в том числе, и в названии работы. Обосновать это можно следующим образом. На свойства вещества в этом состоянии оказывают значительное влияние кулоновские взаимодействия: между электронами и ионами, электронами и электронами, ионами и ионами. Причем отношение характерной энергии взаимодействия электронов к характерной кинетической энергии электронов, называемое степенью неидеальности Γ , оказывается близким к единице (рис. 1). Соответственно, можно сказать, что электроны формируют кулоновскую плазму со значительной степенью неидеальности (чаще всего еще и вырожденную). Используя такие рассуждения, можно сказать, что и в металле при нормальных условиях электроны формируют неидеальную плазму. Такой подход используется в литературе, например, в книге Фортова ([1], рис. 2): точка, соответствующая металлам при нормальных условиях, входит на фазовой диаграмме (n_e, T_e) в область

неидеальной плазмы.

В главе 5 используются термины «неравновесный», «вещество с неравновесным возбуждением электронной подсистемы», и подобные им. Их следует понимать следующим образом. Рассматривается (естественно, в некотором приближении) вещество, внутри ионной и электронной подсистем которого существует равновесие, так что можно ввести температуры T_i и T_e . Однако T_i и T_e могут отличаться друг от друга. Таким образом, в главе 5 термин «неравновесный» является синонимом слова «двухтемпературный». Характерные значения коэффициента электрон-ионного обмена [3] показывают, что при не очень высоких T_e такое метастабильное двухтемпературное состояние может существовать в течение некоторого времени.

Задачей этой работы является расчет свойств при заданных T_i и T_e . При этом возникают вопросы о том, насколько такую информацию можно использовать для моделирования фемтосекундного лазерного нагрева, можно ли считать, что электронная и ионные подсистемы находятся в равновесии. Эти вопросы должны решаться не в этой работе, а в работах, посвященных моделированию фемтосекундного лазерного нагрева. В них должны обсуждаться и применимость ДГМ, и использование для нее свойств, рассчитанных для двухтемпературного случая.

В главе 6 приводятся также результаты по термодинамическим свойствам. Под термодинамическими свойствами в этой работе подразумеваются энергия вещества, его давление и теплоемкость. При этом рассматриваются термодинамические свойства, связанные как с электронами, так и с ионами (см. также раздел 1.5).

Когда в этой работе используется термин «классический» (об электронах, ионах), его нужно понимать как синоним выражений «неквантовый», «невырожденный».

3. Методы расчета переносных и оптических свойств

В этой работе часто используется единое выражение «переносные и оптические свойства». Методы, используемые в этой работе для расчета оптических свойств (в том числе действительной части динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$), статической электропроводности σ_{1DC} и теплопроводности K , близки. Однако физическая суть, лежащая в основе расчета $\sigma_1(\omega)$ и σ_{1DC} с одной стороны, и K с другой — разная.

$\sigma_1(\omega)$ и σ_{1DC} близки к величинам, которые называют восприимчивостями. Они связывают электрическое поле, существующее в теле, с возникающей из-за него плотностью тока. Более строгое определение $\sigma_1(\omega)$ дано в разделе 1.6, определение σ_{1DC} — в разделе 1.8. Отсюда естественным образом возникает метод расчета $\sigma_1(\omega)$ и σ_{1DC} . Нужно рассмотреть действие на систему электрического поля $\mathbf{E}(t)$, и рассчитать возникающую в системе плотность электрического тока $\mathbf{j}(t)$. На поле $\mathbf{E}(t)$ при этом накладываются некоторые ограничения: оно должно быть достаточно малым, чтобы отклик на него можно было считать линейным; оно также должно быть пространственно однородным (обсуждается в разделе 1.10). Тогда коэффициенты между фурье-компонентами \mathbf{E}_ω и \mathbf{j}_ω будут определять динамическую электропроводность для частоты ω (или σ_{1DC} для $\omega = 0$). $\sigma_1(\omega)$ связана с поглощением энергии (раздел 1.6). Поэтому можно рассчитывать не возникшую плотность тока $\mathbf{j}(t)$, а поглощенную энергию, и из нее потом получить $\sigma_1(\omega)$.

$\sigma_1(\omega)$ и σ_{1DC} не являются статистическими величинами. В принципе, можно рассмотреть и действие электрического поля на чистую квантовую систему, находящуюся в основном состоянии. Такая система тоже будет обладать $\sigma_1(\omega)$, а значит, и оптическими свойствами.

Свободный электрон не поглощает энергию переменного электрического поля ни при классическом, ни при квантовом рассмотрении. Поэтому для

системы из невзаимодействующих электронов $\sigma_1(\omega) = 0$ для любой $\omega > 0$. Для того, чтобы получить ненулевую $\sigma_1(\omega)$, нужно рассматривать взаимодействие электрона с другими частицами. Электрон может взаимодействовать с ионами и с другими электронами. Взаимодействие с другими электронами не влияет на $\sigma_1(\omega)$ (здесь не обсуждается, существуют дискуссии на эту тему [6]). Взаимодействие электрона с ионами можно назвать еще столкновением электрона с ионами, рассеянием электрона на ионах. Все эти термины, по сути, являются синонимами.

Существующие методы расчета $\sigma_1(\omega)$ (и σ_{1DC}) можно разделить на три группы. Группы эти отличаются друг от друга по способу учета взаимодействия электронов с ионами.

В первой группе методов рассматриваются состояния свободных электронов. Под действием электрического поля и в результате взаимодействия с ионами происходят переходы из одного состояния свободных электронов в другие. Переходы в результате взаимодействия с ионами часто называются еще переходами из-за столкновений с ионами. Переходы под действием электрического поля и в результате столкновений рассматриваются одновременно, как внешние по отношению к системе свободных электронов. Такой подход называется кинетическим.

В кинетическом подходе вся информация о системе заключена в интеграле столкновений. Существуют различные формы записи интеграла столкновений, в которые можно подставлять различные сечения столкновений. Для расчета сечений нужно делать какие-то предположения о характере взаимодействия электронов с ионами. Кинетический подход может быть применен и для классических, и для квантовых электронов. Здесь будут приведены лишь некоторые примеры его использования.

При простейшем кинетическом рассмотрении классических электронов можно использовать интеграл столкновений в τ -приближении с постоянным

(не зависящим от энергии электронов) τ . Такое рассмотрение можно провести аналогично [7] (§ 44), оно приведет к формуле Друде для $\sigma_1(\omega)$ (2.2).

Можно учесть лишь взаимодействие электронов с ионами одного сорта; потенциал взаимодействия при этом считать кулоновским, с обрезанием на малых и больших расстояниях. Такой подход называется теорией Лоренца и приведен в книге Лифшица и Питаевского ([7], § 44).

Можно изучать взаимодействие электронов с ионами в полностью ионизованной плазме и при этом учесть еще электрон-электронное взаимодействие. Такое рассмотрение приводит к теории Спитцера [8], которая применяется лишь при очень высоких температурах.

Можно учесть частичную ионизацию с помощью введения некоторого среднего ионизационного состояния. В расчет можно ввести еще поправки на неидеальность и вырождение. Такой анализ проведен в работе Ли и Мо [9] (обсуждается в разделе 2.5). В результате этого можно получить σ_{1DC} при температурах больших, чем несколько сотен кК.

Можно рассчитать химический состав плазмы с помощью обобщенной химической модели и учесть столкновение электронов с различными сортами ионов. Такой подход применяется в работах Апфельбаума [10] (обсуждается в разделе 2.6). Эту модель можно использовать для слабонеидеальной невырожденной плазмы.

При простейшем кинетическом рассмотрении квантовых электронов можно использовать интеграл столкновений в τ -приближении с постоянным (не зависящим от энергии электронов) τ . Такое рассмотрение приводит ко все той же формуле Друде для $\sigma_1(\omega)$ (2.2).

Можно рассматривать когерентное рассеяние квантовых электронов на ионах, расположенных в соответствии с некоторым структурным фактором. Такое рассмотрение приводит к теории Займана ([11], глава 1). Для практического применения теории Займана нужно знать потенциал ионов, действу-

ющий на квантовые электроны, и ион-ионный структурный фактор. Ион-ионный структурный фактор может быть вычислен путем решения интегральных уравнений. Примером практического расчета по формуле Займана служит работа [12].

Во второй группе методов рассматриваются электроны, сложным образом взаимодействующие с ионами (а также, в принципе, и друг с другом). На эту систему со сложной динамикой накладывается внешнее электрическое поле $\mathbf{E}(t)$, которое приводит к изменению динамики электронов. Это изменение можно рассчитать с помощью теории возмущений и получить возникающий при этом $\mathbf{j}(t)$, а затем и динамическую электропроводность $\sigma_1(\omega)$. Такие подходы можно собирательно назвать теорией линейного отклика. Информация о системе в теории линейного отклика содержится в динамике системы в отсутствие электрического поля.

Теория линейного отклика может быть применена для систем как с классическими, так и с квантовыми электронами.

Для системы с классическими электронами должны быть известны сложные траектории электронов, взаимодействующих с ионами и друг с другом. Затем нужно рассмотреть возмущение этих траекторий под действием электрического поля. Такое рассмотрение приведено в книге Балеску ([13], параграф 21.2), в результате него получается классическая формула Кубо. Информация о системе в таком подходе содержится в траекториях электронов в отсутствие электрического поля. Практические расчеты по классической формуле Кубо возможны, если вычислить траектории электронов с помощью классического молекулярно-динамического моделирования. Такие расчеты приведены в работе [14]. Классическая молекулярная динамика может быть применена лишь к полностью ионизованной плазме. Также классическая формула Кубо может быть использована для молекулярной динамики с волновыми пакетами. Примером такой работы является работа [15].

Для системы с квантовыми электронами можно рассчитать пространственную часть стационарных волновых функций. Эти пространственные части рассчитываются для электронов во внешнем потенциале *многих* ионов. Волновые функции, зависящие от времени, получаются тогда умножением пространственных частей на соответствующие временные множители. Затем можно рассчитать в первом порядке временной теории возмущений ток, возникающий в системе под действием внешнего электрического поля. Альтернативным подходом является расчет полной энергии, поглощенной электронами; из этой энергии можно рассчитать $\sigma_1(\omega)$. Такое рассмотрение приведено в разделе 1.6, в результате получается квантовая формула Кубо-Гринвуда. В формулу Кубо-Гринвуда входят лишь пространственные части волновых функций, в них и содержится вся информация о рассматриваемой системе. Именно расчет по формуле Кубо-Гринвуда и используется в этой работе.

В принципе, к теории линейного отклика можно отнести и модели среднего атома. В них рассчитываются волновые функции электронов в поле *одного* иона. Затем производится рассмотрение, аналогичное разделу 1.6. В результате получается все та же формула Кубо-Гринвуда. Только в ней уже должны использоваться волновые функции, рассчитанные не в потенциале многих ионов, а в потенциале одного иона. Строго говоря, модель среднего атома не может считаться методом расчета $\sigma_{1\text{DC}}$, так как в ней получается расходимость $\sigma_1(\omega) \propto 1/\omega^2$ при малых ω [16]. $\sigma_{1\text{DC}}$ в модели среднего атома получают путем искусственного устранения расходимости при малых ω . Недавним примером расчета по модели среднего атома может служить работа Овечкина и др. [17].

Третья группа методов является, в некотором смысле, гибридом первых двух. Методы этой группы применяются в теории твердого тела. Сначала рассчитываются волновые функции электронов в потенциале, создаваемом идеальной кристаллической решеткой ионов (их можно назвать блоховскими

функциями). Учет тепловых возбуждений, то есть отклонений от идеального кристалла, достигается путем введения времени электрон-фононных столкновений (методы вычисления такого времени здесь рассматриваться не будут). В результате для получения σ_{1DC} используется кинетический подход: рассчитываются переходы между блоховскими функциями из-за электрического поля и из-за взаимодействия электронов с фононами (книга Ашкрофта и Мермина [18], глава 13). Отличие от обычного кинетического подхода заключается в том, что переходы рассматриваются уже не между состояниями свободных электронов, а между блоховскими функциями. При расчете же высокочастотной электропроводности $\sigma_1(\omega)$ используется формула Кубо-Гринвуда из теории линейного отклика ([18], приложение Л). В теории твердого тела информация о системе содержится в двух местах: информация об идеальном кристалле содержится в блоховских функциях, информация о тепловых возбуждениях кристалла содержится во времени электрон-фононных столкновений.

Физическая ситуация с теплопроводностью иная. Теплопроводность описывает отклик системы на существующий в ней градиент температуры. Температура является статистической величиной, поэтому по самой своей сути теплопроводность также является статистической величиной. Теплопроводность, в отличие от оптических свойств, может быть вычислена только для статистической системы.

Теплопроводность определяет, какая плотность потока энергии \mathbf{j}_E возникает в образце, если в нем существует градиент температуры ∇T_e . Более строгое определение теплопроводности дано в разделе 1.8; в него входит условие $\mathbf{j} = 0$. Для расчета теплопроводности удобно ввести коэффициенты Онзагера L_{mn} . Качественно коэффициенты Онзагера связывают существующие в образце \mathbf{E} и ∇T_e с возникающими \mathbf{j} и \mathbf{j}_E . Более строгое определение коэффициентов Онзагера дано в разделе 1.8. Теплопроводность тогда выражается

через коэффициенты Онзагера (раздел 1.8). Возникает естественный общий подход к расчету L_{mn} . Нужно рассмотреть существующие в системе \mathbf{E} и ∇T_e и рассчитать возникающие при этом \mathbf{j} и \mathbf{j}_E ; коэффициенты между ними и будут коэффициентами Онзагера.

Существуют разные методы расчета коэффициентов Онзагера. Однако, несмотря на существующее физическое отличие между оптическими свойствами и теплопроводностью (обсуждалось выше), методы расчета L_{mn} очень похожи на методы расчета $\sigma_1(\omega)$. Их можно разделить на те же три группы, что и методы расчета $\sigma_1(\omega)$.

Первая группа методов представляет из себя различные реализации кинетического подхода. Для расчета теплопроводности могут быть использованы теория Лоренца ([7], § 44), теория Спитцера [8], модель Ли и Мо ([9], раздел 2.5), модель Апфельбаума ([10], раздел 2.6). В простейшем кинетическом рассмотрении для квантовых электронов может быть использован интеграл столкновений в τ -приближении и постоянное τ , не зависящее от энергии электронов. Такое рассмотрение приводит к формуле Зоммерфельда для теплопроводности (2.11).

Вторая группа методов может быть названа теорией линейного отклика. Существует классическая формула Кубо для теплопроводности ([13], параграф 21.4). В принципе, расчет теплопроводности по этой формуле можно провести, основываясь на классическом молекулярно-динамическом моделировании (аналогично расчетам электропроводности [14]). Для квантового случая существует формула Кубо-Гринвуда для расчета коэффициентов Онзагера (раздел 1.9). Именно по формуле Кубо-Гринвуда коэффициенты Онзагера и рассчитываются в этой работе. Автору этой работы не до конца понятно, как последовательно рассмотреть наличие в системе ∇T_e с учетом квантовых свойств электронов. По-видимому, такое рассмотрение может быть проведено в теории неравновесного статистического оператора [19]. Поэтому в

этой работе приводится лишь нестрогий вывод формулы Кубо-Гринвуда для расчета коэффициентов Онзагера (раздел 1.9).

Третья группа методов относится к теории твердого тела. Рассмотрение теплопроводности в рамках теории твердого тела приведено в книге Ашкрофта и Мермина ([18], глава 13).

Области применимости некоторых из методов, описанных выше, приблизительно изображены на рис. 1. Метод расчета, используемый в этой работе, обозначен аббревиатурой КМД+КГ. В этой работе КМД+КГ расчет используется, в основном, в следующей области фазовой диаграммы: температуры от нормальной до $\sim 10^5$ К, плотности от нормальной до сжатий/разрежений в несколько раз. Такие ограничения по температуре и плотности связаны, в основном, с ограниченными вычислительными ресурсами (раздел 1.10). В некоторых работах КМД+КГ расчеты проводятся в точках фазовой диаграммы, значительно выходящих за очерченную область; такие работы требуют дополнительного изучения (раздел 1.10).

Для моделирования фемтосекундного лазерного нагрева необходимо в первую очередь знать свойства вещества при плотностях близких к нормальной (обсуждалось в разделе 1 обзора литературы). Из рис. 1 видно, что КМД+КГ расчеты как раз и позволяют получить переносные и оптические свойства в этой области фазовой диаграммы. Этим и обусловлена актуальность и практическая ценность этой работы.

4. Обзор расчетов по методике, применяемой в этой работе

В этой работе переносные и оптические свойства рассчитываются методом, основанным на квантовом молекулярно-динамическом моделировании и формуле Кубо-Гринвуда (сокращенно, КМД+КГ расчет). Этот раздел посвя-

щен обзору КМД+КГ расчетов, предшествовавших этой работе.

Прежде всего будут отмечены основные вехи в развитии КМД+КГ метода.

КМД-моделирование, совмещающее в себе МФП и собственно молекулярно-динамическое моделирование, было впервые предложено в 1985 году в известной работе Кара и Парринелло [20]. Через несколько лет, в 1988 году, появилась работа [21], соавторами в которой были те же Кар и Парринелло. В ней было предложено рассчитывать $\sigma_1(\omega)$ по формуле Кубо-Гринвуда с использованием волновых функций $|\Psi_i\rangle$, получаемых при решении уравнений Кона-Шэма. По-видимому, работу [21] можно считать одним из первых КМД+КГ расчетов. В работе [21] отмечалось, что использование одночастичных $|\Psi_i\rangle$, получаемых при решении уравнений Кона-Шэма, для расчета $\sigma_1(\omega)$ является лишь приближением (также обсуждается в разделе 1.6). К сожалению, во многих последующих работах использование $|\Psi_i\rangle$ из уравнений Кона-Шэма уже стало восприниматься как должное.

Работы по КМД+КГ расчетам, сделанные в 1990-е годы, представлены, в основном, двумя группами авторов. Одна группа, восходящая к Кару и Парринелло, преимущественно производила расчеты для жидких металлов и расплавов солей [22–24]. Предметом изучения другой группы из Лос Аламоса, в основном, был водород [25, 26].

Также в 1990-е был написан, отлажен, и доведен до коммерческого распространения вычислительный пакет VASP [27–29] (*Vienna ab initio simulation package*). Впоследствии VASP стал одним из наиболее популярных кодов, позволяющих проводить КМД-моделирование. В этой работе КМД-моделирование и расчет зонной структуры в рамках МФП осуществляются именно с помощью этого пакета.

В 2001 году появилась работа Коллинса и др. [30] по изучению свойств водорода. Работа [30] была одной из первых работ по КМД+КГ расчетам,

где для осуществления КМД-моделирования использовался пакет VASP. Также в работе [30] были приведены формулы для расчета оптических свойств, которые со временем переключались во многие другие работы по КМД+КГ расчетам, в том числе и в эту (раздел 1.7).

В 2002 году вышла статья Дежарли и др. [31], посвященная электропроводности алюминия. В работе [31] было предложено использовать гауссово уширение для δ -функции (1.48). В этой работе производится сравнение с работой Дежарли и др. (раздел 4.1). По мнению автора этой работы, именно после работы Дежарли и др. КМД+КГ расчеты приобрели большую известность и стали использоваться многими другими авторами для расчета свойств различных систем. Многие из этих публикаций сводятся лишь к применению уже известного метода расчета, и не дают ничего существенно нового для самого метода. Поэтому здесь *все* такие статьи перечисляться не будут. Основной упор будет сделан или на работах, которые улучшали метод расчета, или на работах, которые посвящены материалам, рассматриваемым в этой диссертации (алюминий, пластики).

В 2005 году вышла работа Рекуль и Крокомбе [32], в которой исследовались переносные свойства жидкого алюминия. В работе Рекуль и Крокомбе КМД+КГ расчет был впервые применен для получения коэффициентов Онзагера L_{mn} (а затем и теплопроводности). В этой работе производится сравнение результатов по σ_{1DC} и K с результатами работы [32] (раздел 4.1).

В 2011 году появилась работа Хольста и др. [33] по свойствам водорода. В ней выражение для динамических коэффициентов Онзагера $L_{mn}(\omega)$ выводится достаточно строгим образом. В результате получается формула, очень близкая к формуле (1.84), используемой в этой работе.

В 2011 году также вышла работа Поззо и др. [34], посвященная свойствам жидкого натрия. Прежде всего, она примечательна рекордным числом атомов в суперячейке — до 2000. Однако, в расчете [34] учитывается только

один валентный электрон на атом, поэтому число *электронов* не так уж велико. Также в работе упоминается некоторая процедура сокращения **k**-точек в жидкой фазе. Процедура эта описана очень кратко, так что воспроизвести ее в расчете затруднительно. Поэтому в этой работе предлагается собственная процедура сокращения числа **k**-точек. Она вводится в параграфе 3.5.2 и численно обосновывается в разделе 3.5.3.

Наиболее полезными для изучения КМД+КГ расчета автору этой работы показали статьи Коллинса и др. [30], Дежарли и др. [31], Рекуль и Крокомбе [32], Хольста и др. [33].

В этой работе КМД+КГ расчеты производятся для алюминия и пластиков эффективного состава CH_2 . На момент получения основных результатов по алюминию (2012 год) помимо уже упомянутых работ [24, 31, 32], существовали еще работы [35–39]. Обзор публикаций по пластикам производится в разделе 6.1. Также нужно отметить работы [40, 41], сделанные в ОИВТ РАН.

Из приведенного выше краткого обзора видно, что к моменту написания этой работы уже существовало большое число работ, посвященных КМД+КГ расчетам. Что же новое или важное дает эта работа по сравнению с другими? По мнению автора, основные достижения этой работы сводятся к следующему.

1. В этой работе произведено систематическое исследование зависимости результатов расчета от технических параметров (глава 3). Так или иначе зависимость результатов от технических параметров обсуждается практически в каждой работе по КМД+КГ расчетам. Однако во многих работах ограничиваются общей фразой вроде «результаты не сильно изменяются при изменении технических параметров». В этой же работе приводятся конкретные результаты (графики, таблицы) по зависимости от каждого из технических параметров.

2. Процедура сокращения числа \mathbf{k} -точек в том виде, в котором она приведена в параграфе 3.5.2, впервые получена в этой работе. В работе 3.5.3 приведено численное подтверждение такой процедуры. В более ранних работах [34] упоминается о подобной процедуре, но не приведено ни ее описания, ни результатов ее тестирования.

3. Переносные и оптические свойства вещества в двухтемпературном случае $T_e > T_i$ особенно важны при моделировании фемтосекундного лазерного нагрева (раздел 1 обзора литературы). Однако до написания этой работы свойства вещества в двухтемпературном случае практически не рассчитывались КМД+КГ методом. Из предшествующих работ двухтемпературный случай изучался только в работах [40, 42, 43]. Алюминий при этом рассматривался лишь в работе [40]. Поэтому результаты для двухтемпературного алюминия в таком объеме, в котором они приведены в главе 5, в этой работе получены впервые.

4. При моделировании фемтосекундного лазерного нагрева в первую очередь необходимы свойства пластиков при нормальной плотности. Однако из обзора работ по пластикам (раздел 6.1) видно, что как раз при нормальной плотности свойства пластиков (в особенности, переносные и оптические свойства) ранее практически не изучались. Поэтому все результаты, приведенные в главе 6, получены в этой работе впервые.

Глава 1

Метод расчета, используемый в этой работе

Метод расчета, используемый в этой работе, основан на квантовом молекулярно-динамическом (КМД) моделировании, методе функционала плотности (МФП) и формуле Кубо-Гринвуда. Метод расчета кратко изложен в разделе 1.1. Расчет состоит из трех основных этапов: КМД-моделирования, детального расчета зонной структуры и расчета по формуле Кубо-Гринвуда.

На каждом шаге КМД-моделирования производится расчет электронной структуры методом функционала плотности. Поэтому разделы 1.2–1.4 посвящены расчету электронной структуры при заданном положении ионов. Для общего понимания можно считать, что для расчета электронной структуры решаются уравнения Кона-Шэма (раздел 1.2). Эти уравнения имеют вид одноэлектронных уравнений Шредингера с эффективным потенциалом, зависящим от одноэлектронной плотности. В разделе 1.3 упоминается об используемых обменно-корреляционных потенциалах двух классов: LDA и GGA. В разделе 1.4 приведены основные сведения о псевдопотенциальном подходе для псевдопотенциалов класса PAW. Утверждается, что при использовании PAW решается обобщенная задача на собственные значения, которая в теории математически эквивалентна уравнениям Кона-Шэма из раздела 1.2.

В разделе 1.5 рассказывается о проведении собственно КМД-моделирования. Обсуждается взаимодействие системы с термостатом и расчет термодинамических свойств.

В разделе 1.6 приводится вывод формулы Кубо-Гринвуда для расчета действительной части динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$. Вывод основан на микроскопическом рассмотрении переходов электронов под действием электрического поля в первом порядке временной теории возмущений. В

разделе 1.7 обсуждается, как вычислить другие оптические свойства при известной динамической электропроводности.

Для расчета теплопроводности нужно сначала получить коэффициенты Онзагера. Сначала в разделе 1.8 приводится определение статических коэффициентов Онзагера L_{mn} , $m, n = 1, 2$. Объясняется, что используемое определение связано с формулой для возрастания энтропии и поэтому обеспечивает симметрию коэффициентов. Также приводится формула, выражающая теплопроводность через коэффициенты Онзагера. Затем в разделе 1.9 осуществляется нестрогий вывод формулы Кубо-Гринвуда для расчета статических коэффициентов Онзагера L_{mn} . Приводится выражение для практического расчета динамических коэффициентов Онзагера $L_{mn}(\omega)$, $m, n = 1, 2$, которое в пределе $\omega \rightarrow 0$ сводится к формуле Кубо-Гринвуда для L_{mn} .

В разделе 1.10 обсуждаются ограничения используемого метода. Часть из них связана с используемыми приближениями, другая часть — с ограничениями на продолжительность расчета.

1.1. Метод расчета

Метод расчета, используемый в этой работе, основан на квантовой молекулярной динамике (КМД), методе функционала плотности (МФП) и формуле Кубо-Гринвуда.

Метод расчета состоит из трех основных этапов: КМД-моделирования, детального расчета зонной структуры и расчета по формуле Кубо-Гринвуда. Основные этапы расчета схематично изображены на рис. 1.1. Входными физическими параметрами расчета являются брутто-состав вещества, плотность ρ , температура ионов T_i и температура электронов T_e .

На первом этапе производится КМД-моделирование. Атомы, соответствующие брутто-составу вещества, помещаются в вычислительную ячейку

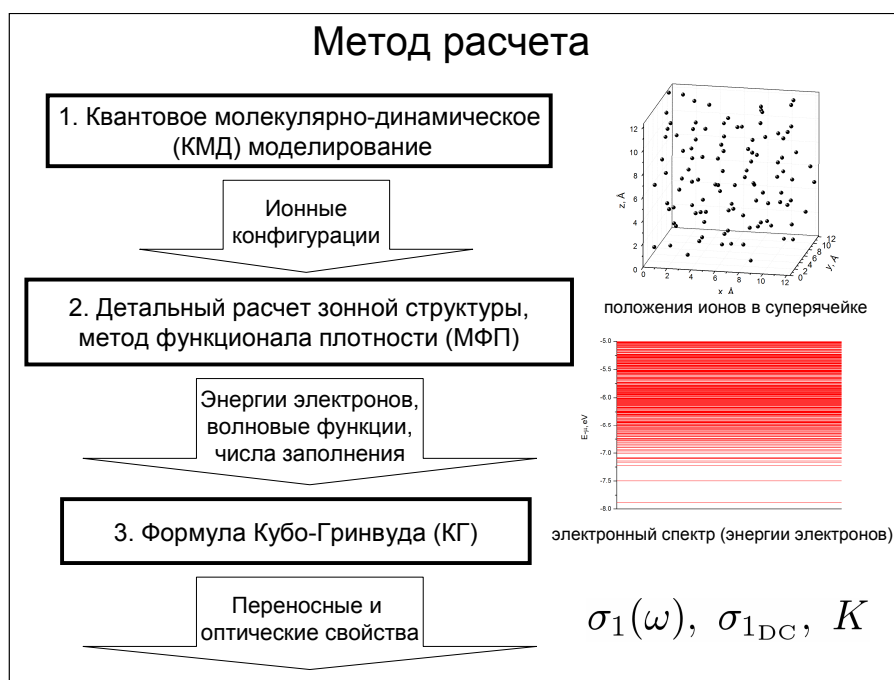


Рис. 1.1. Основные этапы метода расчета, используемого в этой работе.

(начальная расстановка ионов обсуждается в разделах 3.2 и 6.2). Размер ячейки выбирается таким, чтобы соответствовать заданной плотности ρ .

На каждом шаге КМД-моделирования для текущей конфигурации ионов рассчитывается электронная структура с помощью МФП. Для общего понимания можно считать, что для этого решаются уравнения Кона-Шэма (1.1)–(1.6). T_e задается с помощью параметра в распределении Ферми-Дирака (1.5). В действительности же используется псевдопотенциальный подход и решается обобщенная задача на собственные значения (1.22).

Осуществление собственно КМД-моделирования обсуждается в разделе 1.5. Поддержание температуры ионов T_i производится с помощью взаимодействия с термостатом. В ходе КМД-моделирования рассчитываются ионные траектории. Через некоторое число шагов по времени система приходит к состоянию равновесия. С равновесного участка моделирования выбираются ионные конфигурации для последующего расчета переносных и оптических свойств (рис. 1.1). Выбор ионных конфигураций обсуждается в разделе 3.2.

Второй этап расчета называется в этой работе *детальным расчетом зонной структуры*. На этом этапе для каждой из выбранных на первом этапе ионных конфигураций производится расчет электронной структуры. Расчет этот аналогичен производимому на каждом шаге КМД-моделирования: решается задача (1.22). Однако при этом используются значения технических параметров (энергии обрезания, числа зон, числа \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна), приводящие к более точным результатам. Результатом этого этапа являются собственные значения энергии электронов, соответствующие им числа заполнения и волновые функции (или матричные элементы оператора скорости, см. раздел 3.6). Схематично это отображено на рис. 1.1.

Первый и второй этапы расчета производятся с помощью программы VASP.

На третьем этапе выполняется расчет переносных и оптических свойств по формуле Кубо-Гринвуда.

При расчете оптических свойств для каждой ионной конфигурации производится расчет действительной части динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$ по формуле (1.47). При этом используется информация об электронной структуре, полученная на втором этапе (рис. 1.1). Значения $\sigma_1(\omega)$ для различных ионных конфигураций усредняются. Мнимая часть динамической электропроводности $\sigma_2(\omega)$ восстанавливается с помощью преобразования Крамерса-Кронига (1.50). При известных $\sigma_1(\omega)$ и $\sigma_2(\omega)$ могут быть вычислены другие оптические свойства (раздел 1.7).

При расчете переносных свойств для каждой ионной конфигурации по формуле Кубо-Гринвуда (1.84) рассчитываются динамические коэффициенты Онзагера $L_{mn}(\omega)$, $m, n = 1, 2$. Значения $L_{mn}(\omega)$, полученные для различных ионных конфигураций, усредняются. Статические коэффициенты Онзагера L_{mn} , $m, n = 1, 2$ вычисляются путем экстраполяции $L_{mn}(\omega)$ к нулевой частоте (процедура экстраполяции обсуждается в разделе 3.9). Статическая

электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$ является просто коэффициентом L_{11} . Теплопроводность K выражается через L_{mn} по формуле (1.67).

Третий этап производится с помощью параллельной программы, написанной автором этой работы.

1.2. Уравнения Кона-Шэма

В этой работе расчет электронной структуры производится методом функционала плотности (МФП, density functional theory, DFT). Расчет электронной структуры производится с помощью программного пакета VASP [27–29] (Vienna *ab initio* simulation package).

Расчет электронной структуры проводится для кубической вычислительной ячейки со стороной a . В ячейке в точках с координатами \mathbf{R}_{at} , $\text{at} = 1, \dots, N_{\text{at}}$ находятся ядра атомов с зарядами Z_{at} . Вычислительная ячейка бесконечно повторяет себя в пространстве. В ячейке может находиться большое число атомов по сравнению с теорией твердого тела. Поэтому вычислительная ячейка зачастую в этой работе называется *суперячейкой*.

При практической реализации метода функционала плотности решаются самосогласованные уравнения Кона-Шэма. Для ненулевой температуры

электронов $T_e > 0$ уравнения Кона-Шэма имеют вид:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \sum_{\text{at}} \frac{-Z_{\text{at}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{at}}|} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \dots) \right] \Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \epsilon_{i,\mathbf{k}} \Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

$$\int_{\Omega} \Psi_{i,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1, \quad (1.2)$$

$$\begin{cases} \Psi_{i,\mathbf{k}}(0, y, z) = e^{ik_x a} \Psi_{i,\mathbf{k}}(a, y, z), \\ \Psi_{i,\mathbf{k}}(x, 0, z) = e^{ik_y a} \Psi_{i,\mathbf{k}}(x, a, z), \\ \Psi_{i,\mathbf{k}}(x, y, 0) = e^{ik_z a} \Psi_{i,\mathbf{k}}(x, y, a), \end{cases} \quad (1.3)$$

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \sum_i f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) |\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (1.4)$$

$$f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) = \frac{1}{\exp \frac{\epsilon_{i,\mathbf{k}} - \mu}{kT_e} + 1}, \quad (1.5)$$

$$2 \sum_{\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \sum_i f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) = N_e. \quad (1.6)$$

Собственно уравнения Кона-Шэма (1.1) имеют вид уравнений Шредингера для одноэлектронных волновых функций в некотором эффективном потенциале:

$$v(\mathbf{r}) = \sum_{\text{at}} \frac{-Z_{\text{at}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{at}}|} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \dots). \quad (1.7)$$

Первое слагаемое в (1.7) задает кулоновский потенциал ядер. Второе слагаемое в потенциале (1.7) называется потенциалом Хартри электронов. Потенциал Хартри задает кулоновское воздействие электронов, распределенных в пространстве с плотностью $n(\mathbf{r})$.

Третье слагаемое в (1.7) задает обменно-корреляционный потенциал. Он может зависеть от плотности $n(\mathbf{r})$ и, может быть, ее производных различных порядков. В дальнейшем конкретная зависимость $v_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \dots)$ для дан-

ной $n(\mathbf{r})$ и ее же производных будет обозначаться $v_{xc}[n(\mathbf{r})]$. Более подробно обменно-корреляционные потенциалы будут обсуждаться в разделе 1.3.

Все три слагаемых в (1.7) являются локальными по действию на $\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$: их действие на волновую функцию в некоторой точке \mathbf{r} сводится только к умножению на значение потенциала в этой же точке.

Волновая функция $\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и соответствующее ей собственное значение энергии электронов $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$ вместе называются в этой работе *зоной*. При решении уравнений Кона-Шэма (1.1) отыскиваются N_{bands} наиболее низколежащих зон. Выбор числа зон N_{bands} является важной технической деталью расчета и обсуждается в разделе 3.8. Также в этой работе для краткости собственные значения энергии электронов $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$ иногда будут называться просто энергиями электронов.

При решении уравнений (1.1) дополнительно обеспечивается, чтобы волновые функции удовлетворяли условию нормировки (1.2). Интегрирование в (1.2) производится по объему ячейки. Величина объема ячейки составляет $\Omega = a^3$. Собственные функции $\Psi_i(\mathbf{r})$, полученные при решении задачи на собственные значения (1.1), автоматически удовлетворяют условиям ортогональности:

$$\int_{\Omega} \Psi_j^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad j \neq i. \quad (1.8)$$

Граничные условия (1.3) аналогичны заданию квазиимпульса в теории твердого тела. Вектор $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, задающий граничные условия (1.3), называется \mathbf{k} -точкой в зоне Бриллюэна. Уравнения (1.1) независимо решаются для целого набора \mathbf{k} -точек; всего решается $N_{\mathbf{k}}$ уравнений. Набор \mathbf{k} -точек называется сеткой \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна. Практические вопросы выбора сеток в зоне Бриллюэна обсуждаются в разделе 3.5.

При известных волновых функциях $\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ электронная плотность вычисляется по формуле (1.4). Числа $W(\mathbf{k})$ задают веса для различных \mathbf{k} -точек,

задание $W(\mathbf{k})$ обсуждается в разделе 3.5. Числа заполнения $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$ задаются согласно распределению Ферми-Дирака (1.5). Дополнительный коэффициент 2 учитывает вырождение по спину.

Учет конечной температуры электронов осуществляется только через зависимость $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$ от T_e в (1.5). Химический потенциал μ , входящий в распределение Ферми-Дирака, вычисляется из условия (1.6) на полное число электронов в вычислительной ячейке N_e .

Система (1.1)-(1.6) является самосогласованной. Волновые функции определяются из уравнения (1.1) с потенциалом, зависящим от электронной плотности $n(\mathbf{r})$; электронная плотность, в свою очередь, зависит от волновых функций (формула (1.4)).

На практике решение самосогласованной системы производится итерационным методом. Сначала задается некоторая пробная $n(\mathbf{r})$ (конкретная процедура не рассматривается). Затем начинается непосредственно самосогласованный цикл. При данной электронной плотности для каждой из $N_{\mathbf{k}}$ \mathbf{k} -точек независимо решаются уравнения Кона-Шэма (1.1) с граничными условиями (1.3) и условиями нормировки (1.2). Для каждой из \mathbf{k} -точек определяются N_{bands} зон с наиболее низкими энергиями. Процесс нахождения $\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и соответствующих $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$ при фиксированной $n(\mathbf{r})$ называется в VASP электронной минимизацией (electronic minimization). Электронная минимизация сама является итерационным процессом (конкретные алгоритмы не рассматриваются). После того как электронная минимизация закончена, решением уравнения (1.6) (с $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$, задаваемым (1.5)) находится новое значение химического потенциала μ . С использованием нового μ и новых волновых функций пересчитывается электронная плотность согласно формуле (1.4). «Взаимодействие» между различными \mathbf{k} -точками осуществляется только посредством уравнения (1.6) и формулы (1.4). Затем вновь повторяется электронная минимизация уже с новой $n(\mathbf{r})$. Электронные минимизации чередуются с пе-

решениями $n(\mathbf{r})$ до тех пор, пока не будет достигнута сходимость, например, по $n(\mathbf{r})$ (конкретные критерии сходимости не рассматриваются). Описанная выше итерационная процедура, состоящая из электронных минимизаций и пересчетов $n(\mathbf{r})$, называется в VASP самосогласованным циклом (self-consistent loop).

Если обозначить гамильтониан в (1.1) через $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + v(\mathbf{r})$, то уравнения Кона-Шэма (1.1) можно записать в дираковских обозначениях в виде:

$$\hat{H}|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle = \epsilon_{i,\mathbf{k}}|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle. \quad (1.9)$$

Задачу на нахождение собственных значений (1.9) можно переписать в матричной форме:

$$\langle\Psi_{j,\mathbf{k}}|\hat{H} - \epsilon_{i,\mathbf{k}}\hat{1}|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle = 0, \quad (1.10)$$

с условием нормировки (1.2), записанным в виде:

$$\langle\Psi_{i,\mathbf{k}}|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle \equiv \langle\Psi_{i,\mathbf{k}}|\hat{1}|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle = 1. \quad (1.11)$$

Задача на нахождение собственных значений в матричном виде (1.10) сводится к нахождению таких $|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle$, в которых матрица гамильтониана $\langle\Psi_{j,\mathbf{k}}|\hat{H}|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle$ была бы диагональной.

В VASP используется базис плоских волн, то есть при диагонализации матрицы гамильтониана каждая волновая функция $|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle$ представляется в виде суммы по плоским волнам:

$$|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}|\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle. \quad (1.12)$$

В координатном представлении разложение (1.12) записывается в виде:

$$\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}. \quad (1.13)$$

Здесь $c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ — коэффициенты разложения по плоским волнам.

Векторы \mathbf{G} удовлетворяют соотношениям:

$$G_x a = 2\pi m_x, \quad G_y a = 2\pi m_y, \quad G_z a = 2\pi m_z, \quad m_x, m_y, m_z \in \mathbb{Z}. \quad (1.14)$$

Разложение волновой функции в виде (1.13) является необходимым и достаточным для того, чтобы $\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ удовлетворяла граничным условиям (1.3).

При практическом расчете в разложении по плоским волнам (1.13) участвует конечное число \mathbf{G} -векторов, а именно, учитываются все \mathbf{G} -векторы такие, что:

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{G} + \mathbf{k}|^2 < E_{\text{cut}}. \quad (1.15)$$

Параметр E_{cut} называется энергией обрезания. Чем бóльшая энергия обрезания выбрана, тем бóльшее число плоских волн участвует в разложении волновой функции, и тем выше точность расчета. Конкретный выбор энергии обрезания рассматривается в разделе 3.7.

При диагонализации матрицы гамильтониана отыскиваются коэффициенты $c_{i,\mathbf{k},\mathbf{G}}$ такие, чтобы выполнялись условия (1.10)-(1.11).

В VASP используется псевдопотенциальный подход, о нем рассказывается в разделе 1.4. В рамках псевдопотенциального подхода решается обобщенная задача нахождение собственных значений (1.22)-(1.23). В теории обобщенная задача математически эквивалентна обычной задаче (1.10)-(1.11). Однако, для общего понимания метода можно считать, что решаются уравнения Кона-Шэма в виде (1.1).

Во многих работах изложение метода функционала плотности начинается со строго доказанной теоремы Хоэнберга-Кона ([44]; [45], главы 6 и 7). По мнению автора этой работы, теорема Хоэнберга-Кона мало что дает для понимания используемого метода. Поэтому в этой работе сразу излагаются уравнения Кона-Шэма; они имеют наглядный вид одноэлектронных самосогласованных уравнений Шредингера с некоторым эффективным локальным

(по действию на волновую функцию) потенциалом, сложным образом зависящим от электронной плотности.

Единственный необходимый для этой работы результат из теории Хоэнберга-Кона заключается в следующем. Электронная плотность $n(\mathbf{r})$ является величиной, которая должна достаточно достоверно определяться из МФП. «Волновые функции» же $\Psi_i(\mathbf{r})$ при этом имеют выполняют лишь техническую роль в разложении (1.4). Связь $\Psi_i(\mathbf{r})$ с многоэлектронной волновой функцией системы не гарантируется. Точно так же не ясно, как связаны «собственные значения энергии электронов» ϵ_i с реальными энергиями возбужденных состояний системы. Однако в методе, используемом в этой работе, рассматриваются переходы между этими зонами с ϵ_i , а матричные элементы переходов рассчитываются с использованием $\Psi_i(\mathbf{r})$ (раздел 1.6). Такое использование $\Psi_i(\mathbf{r})$ не является обоснованным и является основной нестрогостью используемого метода (также обсуждается в разделе 1.6).

1.3. Обменно-корреляционные функционалы

Различные обменно-корреляционные потенциалы отличаются друг от друга видом $v_{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}), \dots)$. В литературе обычно указывают вид обменно-корреляционного функционала $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, который ставит в соответствие плотности $n(\mathbf{r})$ значение обменно-корреляционной энергии E_{xc} . При необходимости $v_{xc}[n(\mathbf{r})]$ может быть выражен из $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ с помощью варьирования: $v_{xc}[n(\mathbf{r})] \equiv \frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n}$.

Существует два важнейших *класса* обменно-корреляционных функционалов: LDA и GGA. Для функционалов в приближении локальной плотности (LDA, local density approximation), $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ и $v_{xc}[n(\mathbf{r})]$ зависят лишь от самой $n(\mathbf{r})$, но не от ее производных. Для функционалов в обобщенно-градиентном приближении (GGA, generalized gradient approximation) $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ и $v_{xc}[n(\mathbf{r})]$

зависят и от $n(\mathbf{r})$, и от ее производных (в том числе высших порядков). Конкретные зависимости $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ (называемые еще параметризациями) внутри классов LDA и GGA могут быть различными.

В этой работе бóльшая часть расчетов (главы 5 и 6) произведена с функционалом LDA в параметризации Цеперли-Алдера (Ceperley-Alder, LDA-CA, [46]). Несколько пробных расчетов (раздел 3.6) произведено с функционалом GGA в параметризации Пердью и Вонга 91 (Perdew-Wang 91, GGA-PW91, [47]) и с функционалом GGA в параметризации Пердью, Бурке и Эрнцерхофа (Perdew, Burke, Ernzerhof, GGA-PBE, [48]). В разделе 3.6 эмпирически изучается влияние используемого обменно-корреляционного функционала на результаты по $\sigma_1(\omega)$. Различные обменно-корреляционные функционалы встроены в программу VASP.

Из всей информации, связанной с обменно-корреляционными функционалами, для понимания этой работы важны два факта. 1) Для функционалов, используемых в этой работе, действие $v_{xc}[n(\mathbf{r})]$ на волновую функцию оказывается локальным (раздел 1.1). 2) Для того, чтобы указать конкретный используемый функционал, недостаточно указать лишь аббревиатуру LDA или GGA. LDA и GGA оказываются лишь *классами*, включающими в себя большое число параметризаций. Для конкретного задания функционала нужно указывать параметризацию, например, LDA-CA или GGA-PBE.

1.4. Псевдопотенциальный подход

Решать уравнения Кона-Шэма в виде (1.1) является затруднительным с вычислительной точки зрения. Для описания волновых функций всех электронов необходима чрезвычайно высокая энергия обрезания E_{cut} . В особенности высокая E_{cut} необходима для описания внутренних электронов и внешних электронов вблизи ядра. В результате, решение уравнений непосредственно

в виде (1.1) (решение *полноэлектронной* задачи) возможно лишь для очень небольшого числа атомов в расчетной ячейке (зачастую одного). Однако состояния внутренних электронов и внешних электронов вблизи ядра не так сильно зависят от расположения соседних ядер. И каждый раз пересчитывать состояние этих областей с нуля не так уж и нужно. На этом и основан применяемый псевдопотенциальный подход.

В этой работе используется два класса псевдопотенциалов: ультрамягкий потенциал [49] (US, ultrasoft pseudopotential) и потенциал проекционно-присоединенных волн (PAW, projector augmented-wave). Псевдопотенциал US используется для расчетов по алюминию (глава 5), а псевдопотенциал PAW — для расчетов по пластику (глава 6). Эмпирическое исследование зависимости результатов от выбора псевдопотенциала производится в разделе 3.6. Здесь же будет обсуждаться лишь псевдопотенциал PAW. Псевдопотенциал PAW был впервые предложен Блехлом [50] и реализован в VASP авторами программы Крессе и др. Ниже будут приведены без вывода основные результаты из работы Крессе и Жубера [51]. Для сокращения записи большая часть изложения в этом разделе будет вестись для одной \mathbf{k} -точки.

В основе псевдопотенциала PAW лежат два понятия: кора и области присоединения.

Кор (core) вводится следующим образом. Считается, что волновые функции внутренних электронов (электронов кора) слабо зависят от взаимного расположения ядер. Поэтому для каждого химического элемента при генерации псевдопотенциала единожды рассчитывается электронная плотность кора $n_c(\mathbf{r})$. Расчет $n_c(\mathbf{r})$ производится с помощью решения полноэлектронной задачи в сферической ячейке. В дальнейшем, при псевдопотенциальном расчете, уже считается, что вокруг каждого ядра распределена фиксированная $n_c(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\text{at}})$. Уравнения Кона-Шэма (1.1) тогда решаются только для оставшихся внешних электронов, называемых валентными; на каждой итерации

самосогласованного цикла обновляется только плотность валентных электронов n_v . В уравнениях Кона-Шэма (1.1) полная n равняется сумме $n_c + n_v$.

Вокруг каждого ядра вводится также сферическая область присоединения Ω_{at} (augmentation region). Решение уравнений Кона-Шэма (1.1) следует искать среди $|\Psi\rangle$, которые сильно осциллируют внутри Ω_{at} . При построении псевдопотенциала класса PAW каждой такой *полноэлектронной* волновой функции $|\Psi\rangle$ ставится в соответствие *псевдоволновая* функция $|\tilde{\Psi}\rangle$, которая уже слабо осциллирует внутри Ω_{at} . Вне Ω_{at} функции $|\Psi\rangle$ и $|\tilde{\Psi}\rangle$ совпадают. Пересчет $|\tilde{\Psi}\rangle$ в $|\Psi\rangle$ осуществляется по формуле:

$$|\Psi\rangle = \left[\hat{1} + \sum_{\text{at},m} (|\phi_m\rangle - |\tilde{\phi}_m\rangle) \langle \tilde{p}_m| \right] |\tilde{\Psi}\rangle. \quad (1.16)$$

Здесь используются полноэлектронные парциальные волны $|\phi_m\rangle$, псевдопарциальные волны $|\tilde{\phi}_m\rangle$ и проекторы $\langle \tilde{p}_m|$ — эти функции строятся единожды при генерации псевдопотенциала. Псевдоволновые функции $|\tilde{\Psi}\rangle$ слабо осциллируют в пространстве; поэтому для их представления нужна меньшая энергия обрезания E_{cut} , чем для представления $|\Psi\rangle$.

В пространстве полноэлектронных волновых функций $|\Psi\rangle$ могут действовать операторы \hat{A} . Каждому такому оператору \hat{A} соответствует псевдооператор $\tilde{\hat{A}}$ в пространстве псевдоволновых функций $|\tilde{\Psi}\rangle$. Соответствие между \hat{A} и $\tilde{\hat{A}}$ задается следующим образом. Для любых $|\Psi_1\rangle$, $|\Psi_2\rangle$ и соответствующих им $|\tilde{\Psi}_1\rangle$, $|\tilde{\Psi}_2\rangle$ должно выполняться:

$$\langle \Psi_2 | \hat{A} | \Psi_1 \rangle = \langle \tilde{\Psi}_2 | \tilde{\hat{A}} | \tilde{\Psi}_1 \rangle. \quad (1.17)$$

Для локальных \hat{A} (рассматриваемых далее) соответствие между \hat{A} и $\tilde{\hat{A}}$ задается по формуле:

$$\tilde{\hat{A}} = \hat{A} + \sum_{\text{at},mn} |\tilde{p}_n\rangle (\langle \phi_n | \hat{A} | \phi_m \rangle - \langle \tilde{\phi}_n | \hat{A} | \tilde{\phi}_m \rangle) \langle \tilde{p}_m| \quad (1.18)$$

Псевдооператор для оператора $\hat{1}$ называется оператором перекрытия (overlap operator) и обозначается \hat{S} :

$$\hat{S} = \hat{1} + \sum_{at,mn} |\tilde{p}_n\rangle (\langle \phi_n | \phi_m \rangle - \langle \tilde{\phi}_n | \tilde{\phi}_m \rangle) \langle \tilde{p}_m| \quad (1.19)$$

Условие ортонормированности для псевдоволновых функций должно быть записано не просто для $\langle \tilde{\Psi}_j | \tilde{\Psi}_i \rangle$, а с оператором перекрытия: $\langle \tilde{\Psi}_j | \hat{S} | \tilde{\Psi}_i \rangle = \delta_{ji}$.

Для матричных элементов оператора ∇_α из (1.17) и (1.18) следует:

$$\langle \Psi_2 | \nabla_\alpha | \Psi_1 \rangle = \langle \tilde{\Psi}_2 | \nabla_\alpha | \tilde{\Psi}_1 \rangle + \sum_{at,mn} (\langle \phi_n | \nabla_\alpha | \phi_m \rangle - \langle \tilde{\phi}_n | \nabla_\alpha | \tilde{\phi}_m \rangle) \langle \tilde{\Psi}_2 | \tilde{p}_n \rangle \langle \tilde{p}_m | \tilde{\Psi}_1 \rangle \quad (1.20)$$

Выражение (1.20) имеет особое значение для этой работы, матричные элементы оператора ∇_α нужны при расчете динамических коэффициентов Онзагера по формуле Кубо-Гринвуда. Вопросы, связанные с пересчетом (1.20) обсуждаются в разделах 1.6 и 3.6.

Псевдогамильтониан \hat{H} имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \tilde{v}(\mathbf{r}) + \sum_{at,mn} |\tilde{p}_n\rangle D_{nm} \langle \tilde{p}_m| \quad (1.21)$$

Выражения для локальной части псевдопотенциала $\tilde{v}(\mathbf{r})$ и чисел D_{mn} строятся так (процедура опущена), чтобы: 1) $\tilde{v}(\mathbf{r})$ был более гладким, чем полнэлектронный потенциал $v(\mathbf{r})$; 2) выполнялось условие $\langle \tilde{\Psi}_2 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_1 \rangle = \langle \Psi_2 | \hat{H} | \Psi_1 \rangle$.

Но тогда получается, что решать задачу на собственные значения (1.10) с условием (1.11) это то же самое, что решать обобщенную задачу на собственные значения

$$\langle \tilde{\Psi}_j | \hat{H} - \epsilon_i \hat{S} | \tilde{\Psi}_i \rangle = 0 \quad (1.22)$$

с условием

$$\langle \tilde{\Psi}_i | \hat{S} | \tilde{\Psi}_i \rangle = 1. \quad (1.23)$$

Для простоты задача на обобщенные собственные значения записана здесь лишь для одной \mathbf{k} -точки. Именно обобщенная задача (1.22) с условием (1.23)

и решается, на самом деле, в VASP. Обобщенная задача решается также с помощью самосогласованного цикла (раздел 1.2). На каждой итерации цикла вслед за обновлением электронной плотности обновляются $\tilde{v}(\mathbf{r})$ и D_{nm} , зависящие от электронной плотности.

В чем преимущество решения для валентных электронов обобщенной задачи (1.22) перед решением обычной задачи (1.10)? Многократное увеличение производительности из-за того, что каждый раз не нужно пересчитывать состояния кора, очевидно. Также из-за того, что $|\tilde{\Psi}\rangle$ являются более гладкими, чем $|\Psi\rangle$, для их представления нужна меньшая E_{cut} , то есть меньше плоских волн. Соответственно, меньшие требования предъявляются и к памяти, и к необходимому числу операций. Более плавная $\tilde{v}(\mathbf{r})$ тоже, по-видимому, дает свои преимущества. Платой за это является необходимость учета действия нелокальной части псевдопотенциала $\sum_{\text{at},mn} |\tilde{p}_n\rangle D_{nm} \langle \tilde{p}_m|$ на псевдоволновые функции. По-видимому, достоинства более плавных $|\tilde{\Psi}\rangle$ перевешивают сложности, связанные с действием $\sum_{\text{at},mn} |\tilde{p}_n\rangle D_{nm} \langle \tilde{p}_m|$. Для того, чтобы хотя бы качественно понять причины высокой производительности псевдопотенциального расчета, нужно дополнительное исследование.

Конкретный вид псевдопотенциала зависит от множества технических деталей: размера сферы присоединения, способа построения $|\phi_m\rangle$, количества $|\phi_m\rangle$ и т.д. Именно от этих деталей зависит достоверность результатов и вычислительная производительность. Однако в этой работе для краткости эти вопросы обсуждаться не будут.

Конкретные псевдопотенциалы реализованы в виде файлов POTCAR для программы VASP. Обменно-корреляционный функционал, использованный при генерации псевдопотенциала, должен совпадать с функционалом, используемым для решения уравнений Кона-Шэма для суперячейки.

Из всего описания псевдопотенциала, приведенного выше, для этой работы важны три основные идеи. 1) При использовании псевдопотенциала PAW

решается обобщенная задача на собственные значения, которая в теории математически эквивалентна обычной задаче. 2) Если нужно рассчитать некоторую величину, зависящую от $|\Psi\rangle$, то ее можно выразить через $|\tilde{\Psi}\rangle$ с помощью соответствующих процедур пересчета. Например, $\langle\Psi_j|\nabla_\alpha|\Psi_i\rangle$, важные для расчета по формуле Кубо-Гринвуда, могут быть рассчитаны по формуле (1.20). 3) Для того, чтобы указать конкретный псевдопотенциал, недостаточно указать лишь аббревиатуру PAW. PAW является *классом*, включающим в себя большое число конкретных псевдопотенциалов. Для того, чтобы обозначить конкретный псевдопотенциал, надо задать большое число параметров: число валентных электронов, размер области присоединения, количество парциальных волн, и многие другие. Обозначить конкретный псевдопотенциал сложнее, чем обозначить конкретный обменно-корреляционный функционал. В этой работе будет приводиться лишь класс потенциала PAW (или US).

1.5. Квантовое молекулярно-динамическое моделирование

В этой работе для получения ионных конфигураций применяется метод квантовой молекулярной динамики, реализованный в программе VASP.

В начале КМД-моделирования атомы при заданной плотности помещаются в кубическую суперячейку объемом Ω . Различные варианты начальной расстановки ионов обсуждаются в разделах 3.2 и 6.2. Зависимость результатов от числа атомов в суперячейке изучается в разделе 3.3. Суперячейка бесконечно повторяет себя в пространстве. Для суперячейки задаются периодические граничные условия: если во время моделирования частица выходит из ячейки через грань, то она возвращается в ячейку через противоположную грань. Таким образом поддерживается постоянство числа частиц в ячейке, а,

следовательно, и постоянство плотности.

На каждом шаге КМД-моделирования производится расчет электронной структуры методом функционала плотности в приближении Борна-Оппенгеймера: считается, что, ввиду огромной разницы в массах между электронами и ионами, электроны мгновенно подстраиваются под текущее расположение ионов. Таким образом, динамика электронов при КМД-моделировании не рассматривается. Метод расчета электронной структуры при заданном положении ионов рассматривался в разделе 1.2: решаются уравнения Кона-Шэма (1.1)–(1.6) (говоря строже, в псевдопотенциальном подходе решается обобщенная задача на собственные значения (1.22)).

Ионы при КМД-моделировании считаются классическими. Силы, действующие на ионы со стороны электронов и других ионов рассчитываются с помощью теоремы Гельмана-Фейнмана (здесь не обсуждается, [51]). Скорости ионов изменяются не только под действием этих сил, но и из-за «сил» действующих со стороны термостата Нозе [28]. При моделировании задается температура термостата Нозе T_i . В результате действия «сил» со стороны термостата, через некоторое время после начала моделирования кинетическая энергия ионов $E_i^{\text{kin}}(t)$ начинает флуктуировать вокруг среднего значения:

$$E_i^{\text{kin}} = \frac{3}{2}(N_{\text{at}} - 1)kT_i. \quad (1.24)$$

Уравнения Ньютона, описывающие движение ионов, интегрируются с помощью алгоритма Верле.

Основной информацией, получаемой в результате КМД-моделирования являются траектории ионов $\mathbf{R}_{\text{at}}(t)$. Также на каждом шаге рассчитывается полная энергия электронов в поле ядер. В рамках МФП она равняется сумме собственных значений $2 \sum_{\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \sum_i f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) \epsilon_{i,\mathbf{k}}$ за вычетом поправок на двойной учет (подробнее об этом, например, в [44]). При этом учет энергии электронов кора требует дополнительного изучения. Сумма энергии электро-

нов из МФП и потенциальной энергии межядерного взаимодействия, рассчитанная на каждом шаге, называется в этой работе $E(t) - E_i^{\text{kin}}(t)$. При расчете потенциальной энергии межядерного взаимодействия учитывается взаимодействие данной суперячейки с ее копиями (энергия Эвальда). Величины $E(t) - E_i^{\text{kin}}(t)$ и $E_i^{\text{kin}}(t)$ выводятся программой VASP на каждом шаге КМД-моделирования. Сумма $E(t) = (E(t) - E_i^{\text{kin}}(t)) + E_i^{\text{kin}}(t)$ является полной энергией электронов и ионов для данного момента времени. Полная энергия системы $E(t)$ меняется из-за взаимодействия с термостатом Нозе.

Также на каждом шаге программой VASP выводится давление $p(t) - p_i^{\text{kin}}(t)$ (конкретная процедура расчета здесь не рассматривается, [51]). Также на каждом шаге моделирования программой выводится кинетический вклад ионов в давление $p_i^{\text{kin}}(t)$, рассчитываемый согласно:

$$p_i^{\text{kin}}(t) = \frac{2}{3\Omega} E_i^{\text{kin}}(t). \quad (1.25)$$

Понятно, что если $E_i^{\text{kin}}(t)$ из-за взаимодействия с термостатом Нозе флуктуирует вокруг (1.24), то $p_i^{\text{kin}}(t)$ флуктуирует вокруг среднего значения:

$$p_i^{\text{kin}} = \frac{N_{\text{at}} - 1}{\Omega} kT_i. \quad (1.26)$$

После некоторого числа шагов $E(t)$ выходит на равновесное значение (конкретный пример эволюции приведен в разделе 3.2). На равновесном участке $E(t)$ флуктуирует вокруг некоторого среднего значения.

Так как помимо сил Гельмана-Фейнмана на ионы действуют еще и «силы» со стороны термостата Нозе, движение ионов (и эволюцию системы) нельзя считать физическим. Поведение $E(t)$ существенно зависит от настроек термостата Нозе. Лишь после выхода системы на состояние равновесия считается, что проходимые ей ионные конфигурации и значения энергии соответствуют равновесным. В принципе, так как МФП позволяет рассчитать полную энергию электронов и ионов для данной ионной конфигурации, для

генерации равновесных конфигураций можно было бы использовать и метод Монте-Карло.

Также не несут в себе физического смысла и мгновенные значения давлений $p(t) - p_i^{\text{kin}}(t)$ и $p_i^{\text{kin}}(t)$. Считается лишь, что после выхода на равновесный участок, их средние будут совпадать с равновесными значениями для данных условий.

Равновесный участок КМД-моделирования используется для расчета термодинамических, переносных и оптических свойств.

Для расчета термодинамических величин зависимости $E(t) - E_i^{\text{kin}}(t)$, $E_i^{\text{kin}}(t)$, $p(t) - p_i^{\text{kin}}(t)$, $p_i^{\text{kin}}(t)$ усредняются по времени на равновесном участке моделирования. Для такого усреднения используется *каждый* шаг КМД-моделирования с равновесного участка. В результате усреднения получаются термодинамические величины $E - E_i^{\text{kin}}$, E_i^{kin} , $p - p_i^{\text{kin}}$, p_i^{kin} . Затем можно рассчитать полную энергию электронов и ионов $E = (E - E_i^{\text{kin}}) + E_i^{\text{kin}}$ и полное давление электронов и ионов $p = (p - p_i^{\text{kin}}) + p_i^{\text{kin}}$. В этой работе приводятся термодинамические величины E и $E - E_i^{\text{kin}}$, отнесенные к единице массы.

Если необходимо рассчитать теплоемкость, то рассчитывается $E(T)$ для набора температур вдоль некоторой изохоры ($T_i = T_e = T$). Теплоемкость $C_v(T)$ рассчитывается путем численного дифференцирования энергии dE/dT . Значение $C_v(T)$ рассчитывается с помощью полусуммы численных производных вперед и назад 1-го порядка точности. Вычисляется как $C_v = dE/dT$, так и $C_v - C_v^{\text{kin}} = d(E - E_i^{\text{kin}})/dT$. Так как в результате взаимодействия с термостатом Нозе E_i^{kin} устанавливается в (1.24), понятно, что $dE_i^{\text{kin}}/dT = \frac{3}{2}(N_{\text{at}} - 1)k$ (для всей суперячейки). В этой работе приводится теплоемкость, отнесенная, как и энергия, к единице массы.

В этой работе значения энергии, давления и теплоемкости рассчитываются для пластиков эффективного состава CH_2 (раздел 6.3).

Для расчета переносных и оптических свойств с равновесного участка

моделирования выбираются лишь *некоторые* ионные конфигурации. Расчет переносных и оптических свойств является более трудоемким, чем расчет термодинамических свойств. Поэтому он производится не для каждой ионной конфигурации, а лишь для некоторых выбранных. Процедура выбора ионных конфигураций обсуждается в разделе 3.2. Для каждой из этих конфигураций сначала производится детальный расчет зонной структуры (раздел 1.1), а затем переносные и оптические свойства вычисляются с помощью формулы Кубо-Гринвуда (разделы 1.6 и 1.9). Затем рассчитывается среднее от переносных и оптических свойств, полученных для каждой из конфигураций.

1.6. Формула Кубо-Гринвуда для расчета динамической электропроводности

Пусть на электронную подсистему действует ограниченный во времени импульс электрического поля $\mathbf{E}(t)$. Под его действием возникает ограниченный во времени импульс плотности электрического тока $\mathbf{j}(t)$. $\mathbf{E}(t)$ и $\mathbf{j}(t)$ можно записать в виде интегралов Фурье:

$$\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{E}_\omega e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}, \quad \mathbf{j}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{j}_\omega e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (1.27)$$

Комплексная динамическая электропроводность определяется как комплексный коэффициент $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ между фурье-компонентами \mathbf{E}_ω и \mathbf{j}_ω :

$$\mathbf{j}_\omega = (\sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega))\mathbf{E}_\omega. \quad (1.28)$$

Из действительности $\mathbf{E}(t)$ и $\mathbf{j}(t)$ следуют условия сопряженности для фурье-компонент:

$$\mathbf{E}_\omega = \mathbf{E}_{-\omega}^*, \quad \mathbf{j}_\omega = \mathbf{j}_{-\omega}^*, \quad (1.29)$$

и условия четности/нечетности для $\sigma_1(\omega)$ и $\sigma_2(\omega)$:

$$\sigma_1(\omega) = \sigma_1(-\omega), \quad \sigma_2(\omega) = -\sigma_2(-\omega). \quad (1.30)$$

Полная энергия, поглощенная электронами за все время, может быть записана в виде:

$$E^{\text{abs}} = \Omega \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{j}(t) \mathbf{E}(t) dt = \Omega \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma_1(\omega) |\mathbf{E}_\omega|^2 \frac{d\omega}{2\pi}. \quad (1.31)$$

Ω здесь обозначает объем рассматриваемой системы (в этой работе — объем суперячейки). Каждая из фурье-компонент \mathbf{E}_ω дает вклад в полную энергию, поглощенную за *все* время. Величина вклада каждой фурье-компоненты определяется действительной частью динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$.

Формула Кубо-Гринвуда основана на определении полной энергии, поглощенной электронами, из микроскопического рассмотрения. E^{abs} должна быть представлена в виде интеграла по $|\mathbf{E}_\omega|^2 d\omega$; из коэффициентов в таком интеграле можно тогда будет определить $\sigma_1(\omega)$. На рассмотрение, приведенное ниже, повлияли статья Мозли и Люкса [52] и книга Белоусова [53] (параграф 17.5).

Рассматривается система *дискретных* стационарных уровней с энергиями ϵ_i и соответствующими им волновыми функциями $|\Psi_i\rangle$. На систему действует возмущающий оператор

$$\hat{V}_{\text{pert}} = -(-e)E(t)\hat{x} = eE(t)\hat{x}. \quad (1.32)$$

В формуле (1.32) учтен заряд электрона $-e$. Для простоты сначала рассматривается только электрическое поле, направленное вдоль направления x .

Можно показать (похоже на [53], 17.5), что полная вероятность перехода под действием (1.32) с уровня i на уровень j за все время от $-\infty$ до $+\infty$

составляет:

$$w_{i \rightarrow j} = \frac{e^2}{\hbar^2} |\langle \Psi_j | \hat{x} | \Psi_i \rangle|^2 \left| E_{\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar}} \right|^2. \quad (1.33)$$

Формула (1.33) получена в первом порядке временной теории возмущений. Вероятность перехода $i \rightarrow j$ зависит только от фурье-компоненты E с частотой $\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar}$. Переход $i \rightarrow j$ приводит к увеличению полной энергии системы на величину:

$$E_{i \rightarrow j}^{\text{abs}} = \frac{e^2}{\hbar^2} (\epsilon_j - \epsilon_i) |\langle \Psi_j | \hat{x} | \Psi_i \rangle|^2 \left| E_{\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar}} \right|^2. \quad (1.34)$$

При статистическом рассмотрении уровни обладают числами заполнения $f(\epsilon_i)$ и $f(\epsilon_j)$. Формулу (1.34) нужно умножить на $f(\epsilon_i)(1 - f(\epsilon_j))$:

$$E_{i \rightarrow j}^{\text{abs}} = \frac{e^2}{\hbar^2} (\epsilon_j - \epsilon_i) |\langle \Psi_j | \hat{x} | \Psi_i \rangle|^2 \left| E_{\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar}} \right|^2 f(\epsilon_i)(1 - f(\epsilon_j)). \quad (1.35)$$

Полная энергия, поглощенная системой, получается суммированием по всевозможным начальным и конечным уровням:

$$E^{\text{abs}} = \frac{e^2}{\hbar^2} \sum_{ij} (\epsilon_j - \epsilon_i) |\langle \Psi_j | \hat{x} | \Psi_i \rangle|^2 \left| E_{\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar}} \right|^2 f(\epsilon_i)(1 - f(\epsilon_j)) \quad (1.36)$$

Формулу (1.36) можно переписать в более простом виде. Для этого нужно заметить, что в ней учитывается как переход $i \rightarrow j$, так и переход $j \rightarrow i$. Для таких переходов справедливы соотношения: $|\langle \Psi_j | \hat{x} | \Psi_i \rangle|^2 = |\langle \Psi_i | \hat{x} | \Psi_j \rangle|^2$, $\left| E_{\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar}} \right|^2 = \left| E_{\frac{\epsilon_i - \epsilon_j}{\hbar}} \right|^2$. Группируя в сумме члены для $i \rightarrow j$ и $j \rightarrow i$, можно получить:

$$E^{\text{abs}} = \frac{e^2}{2\hbar^2} \sum_{ij} (\epsilon_j - \epsilon_i) |\langle \Psi_j | \hat{x} | \Psi_i \rangle|^2 \left| E_{\frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar}} \right|^2 (f(\epsilon_i) - f(\epsilon_j)). \quad (1.37)$$

Формула (1.37) записана в виде суммы дискретных членов. Для того, чтобы ее представить в виде интеграла типа (1.31), нужно использовать δ -функцию:

$$E^{\text{abs}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^2}{2\hbar^2} \sum_{ij} (\epsilon_j - \epsilon_i) |\langle \Psi_j | \hat{x} | \Psi_i \rangle|^2 |E_\omega|^2 (f(\epsilon_i) - f(\epsilon_j)) \delta \left(\omega - \frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar} \right) d\omega. \quad (1.38)$$

В записи (1.38) обеспечены одинаковые вклады от частот ω и $-\omega$. Сравнение с интегралом (1.31) дает выражение для $\sigma_1(\omega)$:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi e^2}{\hbar^2 \Omega} \sum_{ij} (\epsilon_j - \epsilon_i) |\langle \Psi_j | \hat{x} | \Psi_i \rangle|^2 (f(\epsilon_i) - f(\epsilon_j)) \delta \left(\omega - \frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar} \right). \quad (1.39)$$

Выражение (1.39) является простейшей записью формулы Кубо-Гринвуда. Для того, чтобы получить формулу, используемую для расчета в этой работе, нужно учесть некоторые дополнительные моменты.

В принципе, в формуле Кубо-Гринвуда в роли $|\Psi_i\rangle$ нужно использовать *многоэлектронные* волновые функции системы взаимодействующих электронов. Проведенный выше вывод практически полностью справедлив и для этого случая. Лишь для оператора возмущения (1.32) нужно было бы ввести его многоэлектронный аналог, и работа с числами заполнения требовала бы дополнительного обсуждения. Однако в этой работе в качестве $|\Psi_i\rangle$ используются *одноэлектронные* волновые функции, получаемые при решении *полноэлектронных* уравнений Кона-Шэма (1.1). В качестве ϵ_i используются энергии зон из (1.1); в качестве $f(\epsilon_i)$ — числа заполнения, определяемые распределением Ферми (1.5). В разделе 1.2 отмечалось, что волновые функции в МФП служат лишь базисом для разложения электронной плотности. Не ясно, есть ли какая-либо связь между волновыми функциями из уравнений Кона-Шэма и многоэлектронной волновой функцией системы. Поэтому не ясно, соответствует ли $\sigma_1(\omega)$, рассчитываемая с помощью таких $|\Psi_i\rangle$, реальной $\sigma_1(\omega)$ системы. Эти сомнения были отражены в одной из первых работ [21], в которой $\sigma_1(\omega)$ рассчитывалась КМД+КГ методом. В последующих работах использование $|\Psi_i\rangle$ из (1.1) зачастую воспринималось как должное. По мнению автора этой работы, использование $|\Psi_i\rangle$ из уравнений Кона-Шэма является основной нестрогостью КМД+КГ метода.

Также в формуле Кубо-Гринвуда удобно перейти от матричных элементов \hat{x} к матричным элементам ∇_x . Это делается следующим образом. Опера-

тор скорости выражается через оператор координаты:

$$\hat{v}_x = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{x}]. \quad (1.40)$$

Дальнейший переход возможен в случае, если $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \hat{v}$, где \hat{v} — локальный потенциал. Локальность потенциала заключается в том, что действие \hat{v} на волновую функцию сводится просто к умножению на $v(\mathbf{r})$. В случае локального потенциала \hat{v}_x выражается через ∇_x :

$$\hat{v}_x = -\frac{i\hbar \nabla_x}{m_e}. \quad (1.41)$$

Тогда матричные элементы \hat{x} можно выразить через матричные элементы ∇_x :

$$\langle \Psi_j | \hat{x} | \Psi_i \rangle = -\frac{\hbar^2}{m_e} \frac{\langle \Psi_j | \nabla_x | \Psi_i \rangle}{(\epsilon_j - \epsilon_i)}. \quad (1.42)$$

Подстановка (1.42) в (1.39) позволяет записать формулу Кубо-Гринвуда в виде:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} |\langle \Psi_j | \nabla_x | \Psi_i \rangle|^2 \frac{(f(\epsilon_i) - f(\epsilon_j))}{(\epsilon_j - \epsilon_i)} \delta \left(\omega - \frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar} \right). \quad (1.43)$$

В формуле Кубо-Гринвуда (1.39), (1.43) используются полноэлектронные волновые функции $|\Psi_i\rangle$ из уравнений Кона-Шэма. $|\Psi_i\rangle$ получаются при решении уравнений Кона-Шэма с локальным потенциалом $v(\mathbf{r})$. Локальность $v(\mathbf{r})$ отмечалась в разделах 1.2 и 1.3. Поэтому для $|\Psi_i\rangle$ переход от \hat{x} к ∇_x обоснован. При расчетах в VASP используются псевдоволновые функции $|\tilde{\Psi}_i\rangle$. $\langle \tilde{\Psi}_j | \nabla_x | \tilde{\Psi}_i \rangle$ можно преобразовать в $\langle \Psi_j | \nabla_x | \Psi_i \rangle$ с помощью формулы (1.20). Сами $|\tilde{\Psi}_i\rangle$ получаются при решении обобщенной задачи на собственные значения (1.22) с нелокальным гамильтонианом $\hat{\tilde{H}}$. Это не влияет на переход от \hat{x} к ∇_x , произведенный для полноэлектронных $|\Psi_i\rangle$. Переход от \hat{x} к ∇_x удобен с вычислительной точки зрения: так как $|\tilde{\Psi}_i\rangle$ разлагаются в сумму плоских волн (раздел 1.1), $\langle \tilde{\Psi}_j | \nabla_x | \tilde{\Psi}_i \rangle$ считать удобнее, чем $\langle \tilde{\Psi}_j | \hat{x} | \tilde{\Psi}_i \rangle$. $\nabla_x | \mathbf{G} \rangle$ равняется просто $iG_x | \mathbf{G} \rangle$; $\langle \tilde{\Psi}_j | \nabla_x | \tilde{\Psi}_i \rangle$ запишется тогда в виде суммы по $|c_{i,\mathbf{G}}|^2$.

Учет спина добавляет в формулу Кубо-Гринвуда дополнительный множитель 2.

Используя «четность» δ -функции, и вынося из нее множитель $\frac{1}{\hbar}$, можно получить: $\delta\left(\omega - \frac{\epsilon_j - \epsilon_i}{\hbar}\right) = \hbar\delta(\epsilon_j - \epsilon_i - \hbar\omega)$. Тогда получается:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} |\langle \Psi_j | \nabla_x | \Psi_i \rangle|^2 \frac{(f(\epsilon_i) - f(\epsilon_j))}{(\epsilon_j - \epsilon_i)} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - \hbar\omega). \quad (1.44)$$

Расчет для отдельной ионной конфигурации по формуле (1.44) даст немного различные результаты для различных пространственных направлений ∇_α : $\alpha = (x, y, z)$. Это понятно, так как в данный момент в ячейке, состоящей из конечного числа атомов, может существовать некоторая случайная анизотропия. Однако после усреднения по ионным конфигурациям (раздел 1.1) результаты для всех α должны совпадать, так как в этой работе рассматриваются только вещества, которые в среднем изотропны. Поэтому в формуле (1.44) можно $|\langle \Psi_j | \nabla_x | \Psi_i \rangle|^2$ заменить на $\frac{1}{3} \sum_\alpha |\langle \Psi_j | \nabla_\alpha | \Psi_i \rangle|^2$. Формула Кубо-Гринвуда принимает тогда вид:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{3m_e^2 \Omega} \sum_{ij,\alpha} |\langle \Psi_j | \nabla_\alpha | \Psi_i \rangle|^2 \frac{(f(\epsilon_i) - f(\epsilon_j))}{(\epsilon_j - \epsilon_i)} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - \hbar\omega). \quad (1.45)$$

Учет нескольких \mathbf{k} -точек достигается путем суммирования с весами $W(\mathbf{k})$ вкладов каждой из них:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{3m_e^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \sum_{ij,\alpha} |\langle \Psi_{j,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{i,\mathbf{k}} \rangle|^2 \frac{(f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}}))}{(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}})} \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega) \quad (1.46)$$

Из формулы (1.46) заметно, что переходы между различными \mathbf{k} -точками не учитываются. Понять это можно следующим образом. Нужно каждую волновую функцию $\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ представить в блоховском виде $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, где $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — периодическая функция, повторяющая себя в каждой суперячейке. Далее нужно рассчитать $\frac{|\langle \Psi_{j,\mathbf{k}_2} | \nabla_\alpha | \Psi_{i,\mathbf{k}_1} \rangle|^2}{\Omega_{\text{tot}}}$. Причем $|\langle \Psi_{j,\mathbf{k}_2} | \nabla_\alpha | \Psi_{i,\mathbf{k}_1} \rangle|^2$ нужно рассчитывать не для одной суперячейки, а для большого кристалла, состоящего из

очень большого числа суперячеек. Под Ω_{tot} подразумевается полный объем кристалла. Можно показать, что чем больше ячеек в кристалле будет рассматриваться, тем ближе к нулю будет величина $\frac{|\langle \Psi_{j,\mathbf{k}_2} | \nabla_\alpha | \Psi_{i,\mathbf{k}_1} \rangle|^2}{\Omega_{\text{tot}}}$.

Также можно учесть, что $\frac{\delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega)}{(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}})} = \frac{\delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega)}{\hbar\omega}$. Тогда формула Кубо-Гринвуда принимает свой конечный вид:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m_e^2 \omega \Omega} \sum_{ij,\alpha,\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) |\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle|^2 (f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})) \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega). \quad (1.47)$$

Именно формула вида (1.47) приведена в известной статье [31] и статьях автора этой работы (например, [54]). В этой работе расчет $\sigma_1(\omega)$ производится по формуле (1.47).

Формула (1.47) пригодна для расчета $\sigma_1(\omega)$ при любых $\omega \neq 0$. При этом обеспечивается четность $\sigma_1(\omega) = \sigma_1(-\omega)$. В этой работе σ_1 рассчитывается по формуле (1.47) только для $\omega > 0$; значения при $\omega < 0$ при необходимости могут быть достроены по четности. Формула (1.47) обеспечивает $\sigma_1(\omega) \geq 0$ для всех $\omega \neq 0$.

Формула Кубо-Гринвуда имеет наглядный физический смысл. $\sigma_1(\omega)$ отвечает за поглощение энергии на частоте ω . Для того, чтобы это поглощение энергии найти, нужно учесть переходы между всевозможными состояниями i и j . Вклад в поглощение энергии на частоте ω дают только уровни, энергии которых отличаются на величину $\hbar\omega$; поэтому в (1.47) стоит δ -функция. Если заполнение начального уровня равно заполнению конечного уровня, то вероятность перехода между такими уровнями 0, поглощение энергии — также 0; поэтому в (1.47) стоит $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})$. (Примечательно, что $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})$ нужно было бы написать как для вырожденных, так и для невырожденных электронов). Квадраты матричных элементов $|\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle|^2$ отвечают за «интенсивность», присущую каждому переходу.

Если бы суперячейка была макроскопических размеров, то зоны (поня-

тие «зоны» определено в разделе 1.2) лежали бы очень близко друг к другу. δ -пики в (1.47) формировали бы практически непрерывную $\sigma_1(\omega)$. При практических расчетах зоны лежат на некотором расстоянии друг от друга, и формула Кубо-Гринвуда непосредственно в виде (1.47) дала бы лишь набор дискретных δ -пиков. Поэтому в этой работе при практических расчетах δ -функция в (1.47) уширяется с помощью гауссовой функции:

$$\delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta E} \exp\left(-\frac{(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega)^2}{2(\Delta E)^2}\right). \quad (1.48)$$

Здесь ΔE — уширение гауссовой функции. Величина уширения ΔE является важным техническим параметром; выбор ΔE обсуждается в разделе 3.4. Уширение δ -функции в виде (1.48) было предложено в работе [31].

В этой работе расчет по формуле Кубо-Гринвуда производится с помощью параллельной программы, написанной автором этой работы. Эта программа использует информацию о $|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle$ (или $\langle\Psi_{j,\mathbf{k}}|\nabla_\alpha|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle$), $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$, $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$, полученную в VASP. Матричные элементы $\langle\Psi_{j,\mathbf{k}}|\nabla_\alpha|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle$ могут рассчитываться или в этой же программе, или в VASP (расчеты матричных элементов в различных случаях обсуждаются в разделе 3.6).

Вывод формулы Кубо-Гринвуда, приведенный выше, был основан на расчете полной энергии E^{tot} , поглощенной при воздействии импульса $\mathbf{E}(t)$. Возможен и другой (более сложный) вывод: можно рассчитать в первом порядке временной теории возмущений $\mathbf{j}(t)$, возникающую под действием $\mathbf{E}(t)$. Причем, согласно (1.28), из коэффициента между \mathbf{E}_ω и \mathbf{j}_ω можно будет определить как $\sigma_1(\omega)$, так и $\sigma_2(\omega)$. Нечто похожее произведено в книге Ландау и Лифшица [55] (§ 126). Для $\sigma_1(\omega)$ получится все та же формула Кубо-Гринвуда (1.47). $\sigma_2(\omega)$, получаемая в результате такого рассмотрения, может быть выражена через $\sigma_1(\omega)$ с помощью преобразования:

$$\sigma_2(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{v.p.} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sigma_1(\nu)}{\omega - \nu} d\nu, \quad (1.49)$$

называемого преобразованием Крамерса-Кронига. *v.p.* здесь обозначает интеграл в смысле главного значения. Формула (1.49) справедлива для любых ω от $-\infty$ до $+\infty$. Интегрирование по $d\nu$ производится от $-\infty$ до $+\infty$. Формула (1.49) обеспечивает нечетность $\sigma_2(\omega)$.

Учитывая четность $\sigma_1(\omega)$, формулу (1.49) можно переписать в математически эквивалентном виде:

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} \text{v.p.} \int_0^{+\infty} \frac{\sigma_1(\nu) \omega}{\nu^2 - \omega^2} d\nu. \quad (1.50)$$

Формула (1.50) вновь справедлива для любых ω от $-\infty$ до $+\infty$; нечетность $\sigma_2(\omega)$ обеспечена; только интегрирование по $d\nu$ теперь ведется от 0 до $+\infty$. В этой работе $\sigma_1(\omega)$, рассчитанная с помощью формулы Кубо-Гринвуда (1.47), подставляется в преобразование Крамерса-Кронига (1.50); $\sigma_2(\omega)$ рассчитывается для всех $\omega > 0$. Преобразование Крамерса-Кронига производится с помощью программы, написанной автором этой работы.

1.7. Расчет оптических свойств

В этой работе комплексная динамическая электропроводность $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ рассчитывается с помощью формулы Кубо-Гринвуда и преобразования Крамерса-Кронига (раздел 1.6). Если $\sigma(\omega)$ известна, то можно вычислить оптические свойства:

комплексную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\sigma_2(\omega)}{\omega\varepsilon_0}; \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\sigma_1(\omega)}{\omega\varepsilon_0}, \quad (1.51)$$

где ε_0 — электрическая постоянная (формула дана в СИ);

комплексный показатель преломления $n(\omega) + ik(\omega)$:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}; \quad k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}; \quad (1.52)$$

отражательную способность (при нормальном падении):

$$R(\omega) = \frac{[1 - n(\omega)]^2 + k(\omega)^2}{[1 + n(\omega)]^2 + k(\omega)^2}; \quad (1.53)$$

поглощательную способность:

$$\alpha(\omega) = 2k(\omega)\frac{\omega}{c}. \quad (1.54)$$

Расчет оптических свойств производится с помощью программы, написанной автором этой работы.

1.8. Коэффициенты Онзагера

Статическая электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$ определяется следующим образом. Пусть внутри неподвижного образца существует постоянная концентрация электронов n_e и постоянная температура электронов T_e . Пусть внутри образца существует электрическое поле \mathbf{E} . Тогда статическая электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$ — это коэффициент между \mathbf{E} и возникающей плотностью электрического тока \mathbf{j} :

$$\mathbf{j} = \sigma_{1\text{DC}}\mathbf{E}. \quad (1.55)$$

Теплопроводность K определяется следующим образом. Пусть внутри неподвижного образца n_e постоянна, к образцу не приложено *внешнего* электрического поля. В образце существует градиент температуры электронов ∇T_e . Образец не подключен к электрической цепи, поэтому $\mathbf{j} = 0$. Тогда теплопроводность K — это коэффициент между ∇T_e и возникающей плотностью потока энергии, переносимой электронами \mathbf{j}_E *при условии равенства нулю плотности электрического тока*:

$$\mathbf{j}_E|_{\mathbf{j}=0} = -K\nabla T_e. \quad (1.56)$$

Для того, чтобы определить $\sigma_{1\text{DC}}$ и K , нужно понять, как на образец действуют существующие (возможно, совместно) внутри него \mathbf{E} и ∇T_e . Для

описания совместного влияния на образец \mathbf{E} и ∇T_e вводятся коэффициенты Онзагера.

Коэффициенты Онзагера описывают линейную связь между существующими внутри образца \mathbf{E} и ∇T_e и возникающими при этом \mathbf{j} и \mathbf{j}_E . Вообще говоря, в образце, помимо \mathbf{E} и ∇T_e , может существовать еще и градиент электронной плотности ∇n_e . Химический потенциал электронов μ выражается через n_e и T_e : $\mu(n_e, T_e)$. Поэтому вместо линейной зависимости \mathbf{j} и \mathbf{j}_E от \mathbf{E} , ∇T_e , ∇n_e можно определить их линейную зависимость от \mathbf{E} , ∇T_e и $\nabla \mu$. Зависимость от ∇T_e можно также выразить через зависимость от $\frac{\nabla T_e}{T_e^2}$. Тогда коэффициенты Онзагера \mathcal{L}_{mn} , $m, n = 1, 2$ определяются с помощью соотношений:

$$\mathbf{j} = \frac{\mathcal{L}_{11}}{T_e} \left(\mathbf{E} + \frac{\nabla \mu}{e} \right) - \mathcal{L}_{12} \frac{\nabla T_e}{T_e^2}, \quad (1.57)$$

$$\mathbf{j}_E + \frac{\mu}{e} \mathbf{j} = \frac{\mathcal{L}_{21}}{T_e} \left(\mathbf{E} + \frac{\nabla \mu}{e} \right) - \mathcal{L}_{22} \frac{\nabla T_e}{T_e^2}. \quad (1.58)$$

Выражения (1.57)-(1.58) обладают рядом заметных особенностей. По сравнению с наиболее общим видом линейной зависимости в них заложен обязательно одинаковый коэффициент при \mathbf{E} и $\frac{\nabla \mu}{e}$. Также коэффициенты \mathcal{L}_{21} и \mathcal{L}_{22} определены не просто для \mathbf{j}_E , а для суммы $\mathbf{j}_E + \frac{\mu}{e} \mathbf{j}$. В выражения введены дополнительные множители T_e и T_e^2 в знаменателях.

Эти особенности становятся понятными, если записать выражение для скорости производства энтропии всего образца $\frac{dS}{dt}$ ([56], формула (26.3)):

$$\frac{dS}{dt} = - \int \left[\mathbf{j} \frac{-\left(\mathbf{E} + \frac{\nabla \mu}{e} \right)}{T_e} + \left(\mathbf{j}_E + \frac{\mu}{e} \mathbf{j} \right) \frac{\nabla T_e}{T_e^2} \right] dV \quad (1.59)$$

Запись производства энтропии в виде (1.59) позволяет использовать теорию Онзагера. При этом в качестве обобщенных потоков нужно взять \mathbf{j} и $\mathbf{j}_E + \frac{\mu}{e} \mathbf{j}$, а в качестве сопряженных им обобщенных сил $\frac{-\left(\mathbf{E} + \frac{\nabla \mu}{e} \right)}{T_e}$ и $\frac{\nabla T_e}{T_e^2}$, соответственно. Коэффициенты в линейной зависимости между обобщенными силами и

обобщенными потоками и есть коэффициенты Онзагера \mathcal{L}_{mn} . Коэффициенты Онзагера определяются выражениями (1.57)–(1.58) так, чтобы они связывали собой не просто \mathbf{j} , \mathbf{j}_E с \mathbf{E} , ∇T_e , ∇n_e , а обобщенные потоки из теории Онзагера с обобщенными силами. Из теории Онзагера следует ([56], § 26), что недиагональные коэффициенты Онзагера симметричны:

$$\mathcal{L}_{12} = \mathcal{L}_{21}. \quad (1.60)$$

Если коэффициенты при \mathbf{E} , $\frac{\nabla\mu}{e}$ в (1.57)–(1.58) были бы различными, то можно было бы подобрать такие \mathbf{E} , $\frac{\nabla\mu}{e}$, ∇T_e , что формула (1.59) дала бы отрицательную скорость прироста полной энтропии тела. Пример такого случая здесь не приводится (похожие утверждения приведены в [56], § 26). Для того, чтобы скорость возрастания полной энтропии была неотрицательной, коэффициенты при \mathbf{E} и $\frac{\nabla\mu}{e}$ должны быть одинаковы.

Может показаться, что определение коэффициентов Онзагера (1.57)–(1.58) не очень наглядное, так как в нем присутствует градиент достаточно абстрактной величины $\mu(n_e, T_e)$. На самом деле это не так. При подключении к образцу вольтметр показывает величину, пропорциональную не $-\int \mathbf{E} d\mathbf{l}$, а $-\int (\mathbf{E} + \frac{\nabla\mu}{e}) d\mathbf{l}$ ([18], глава 13). Поэтому наоборот, определение коэффициентов в форме (1.57)–(1.58) связывает возникающие потоки \mathbf{j} и $\mathbf{j}_E + \frac{\mu}{e}\mathbf{j}$ с наблюдаемыми показаниями вольтметра и термометра.

Также, чтобы удалить лишние множители T_e и T_e^2 из (1.57)–(1.58), можно ввести коэффициенты Онзагера L_{mn} , $m, n = 1, 2$:

$$\mathbf{j} = L_{11} \left(\mathbf{E} + \frac{\nabla\mu}{e} \right) + L_{12}(-\nabla T_e), \quad (1.61)$$

$$\mathbf{j}_E + \frac{\mu}{e}\mathbf{j} = L_{21} \left(\mathbf{E} + \frac{\nabla\mu}{e} \right) + L_{22}(-\nabla T_e). \quad (1.62)$$

Коэффициенты L_{mn} связаны с коэффициентами \mathcal{L}_{mn} посредством соотношений:

$$L_{11} = \frac{\mathcal{L}_{11}}{T_e}, \quad L_{12} = \frac{\mathcal{L}_{12}}{T_e^2}, \quad L_{21} = \frac{\mathcal{L}_{21}}{T_e}, \quad L_{22} = \frac{\mathcal{L}_{22}}{T_e^2}. \quad (1.63)$$

Соотношение симметрии (1.60) при переходе к L_{mn} превращается в

$$L_{21} = T_e L_{12}. \quad (1.64)$$

В этой работе рассматривается лишь случай $\nabla n_e = 0$. Тем не менее, в определении (1.61)–(1.62) все равно должны быть записаны члены с $\nabla\mu$, просто теперь $\nabla\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial T_e}\right)_{n_e} \nabla T_e$.

Из сравнения (1.61)–(1.62) с определением $\sigma_{1\text{DC}}$ (1.55) следует, что $\sigma_{1\text{DC}} \equiv L_{11}$. Ситуация с K сложнее. Из (1.61) следует, что при $\mathbf{E} = 0$ и $\nabla T_e \neq 0$ в системе существует ненулевая \mathbf{j} . В действительности, плотность тока \mathbf{j} приводит к накоплению зарядов на границах образца и возникновению термоэлектрического поля $\left(\mathbf{E} + \frac{\nabla\mu}{e}\right)_{\text{th-el}}$. Термоэлектрическое поле полностью компенсирует плотность тока, возникающую из-за ∇T_e . $\left(\mathbf{E} + \frac{\nabla\mu}{e}\right)_{\text{th-el}}$ может быть найдено из условия $\mathbf{j} = 0$:

$$\left(\mathbf{E} + \frac{\nabla\mu}{e}\right)_{\text{th-el}} = -\frac{L_{12}}{L_{11}} \nabla T_e. \quad (1.65)$$

Однако возникновение дополнительного электрического поля приводит и к изменению $\mathbf{j}_E + \frac{\mu}{e}\mathbf{j}$. С помощью подстановки (1.65) в (1.62) получается:

$$\mathbf{j}_E + \frac{\mu}{e}\mathbf{j} = \mathbf{j}_E|_{\mathbf{j}=0} = -\frac{L_{21}L_{12}}{L_{11}} \nabla T_e + L_{22} \nabla T_e. \quad (1.66)$$

Здесь учтено, что при наличии термоэлектрического поля $\mathbf{j} = 0$, поэтому $\mathbf{j}_E + \frac{\mu}{e}\mathbf{j} = \mathbf{j}_E|_{\mathbf{j}=0}$. Сравнение с определением теплопроводности (1.56) дает:

$$K = L_{22} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}}. \quad (1.67)$$

В этой работе коэффициенты Онзагера L_{mn} вычисляются с помощью формулы Кубо-Гринвуда (раздел 1.9). Теплопроводность затем выражается через L_{mn} по формуле (1.67).

Можно показать: для того, чтобы скорость генерации энтропии была строго положительной, необходимо и достаточно, чтобы $L_{11} \equiv \sigma_{1\text{DC}}$, L_{22} и K были положительными.

В ряде статей автора этой работы [54, 57, 58] было приведено неверное *определение* коэффициентов Онзагера без $\frac{\nabla\mu}{e}$. Однако *результаты*, приведенные в статьях, соответствуют правильному определению (1.61)–(1.62).

Следует отметить, что согласно (1.67) теплопроводность K не равняется просто коэффициенту Онзагера L_{22} . Существует еще второе слагаемое, называемое в этой работе *термоэлектрическим членом*. В теории твердого тела для металлов при низких температурах $kT_e \leq \epsilon_F$ показано ([18], глава 13), что относительный вклад термоэлектрического члена оказывается порядка $O((kT_e/\epsilon_F)^2)$. При пренебрежении термоэлектрическим членом K равняется просто коэффициенту Онзагера L_{22} :

$$K \approx L_{22}. \quad (1.68)$$

В этой работе теплопроводность рассчитывается необязательно при низкой температуре, поэтому используется точная формула (1.67). Затем справедливость приближения (1.68) проверяется с помощью вычисления относительного вклада термоэлектрического члена в K .

Также необходимо сказать о законе Видемана-Франца. Закон был экспериментально открыт для твердых металлов при $T_i = T_e = T$. Согласно нему, отношение теплопроводности $K(T)$ к произведению $\sigma_{1\text{DC}}(T) \cdot T$ не зависит от температуры.

$$\frac{K(T)}{\sigma_{1\text{DC}}(T) \cdot T} = \text{const} = L. \quad (1.69)$$

В формуле (1.69) $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ и $K(T)$ могут зависеть от температуры (хотя как раз для твердых металлов K не зависит от температуры), а отношение L , называемое числом Лоренца, не зависит от температуры. Значения L немного отличаются для различных металлов ([18], глава 1), однако все они близки к величине $L = \frac{\pi^2 k^2}{3 e^2} = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$, называемой идеальным значением числа Лоренца.

В теории Зоммерфельда (результаты приведены в разделе 2.1) получается идеальное значение числа Лоренца для отношения $\frac{K}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e}$. В этой работе (главы 5 и 6) рассчитываются значения K , $\sigma_{1\text{DC}}$ (в том числе при $T_e > T_i$) и изучается, остается ли постоянным отношение $\frac{K(T_i, T_e)}{\sigma_{1\text{DC}}(T_i, T_e) \cdot T_e}$ при изменении T_i и T_e . Закон Видемана-Франца был открыт для низких температур, когда $K \approx L_{22}$. При высоких температурах K и L_{22} могут значительно отличаться, поэтому в этой работе исследуются оба отношения $\frac{K}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e}$ и $\frac{L_{22}}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e}$.

1.9. Формула Кубо-Гринвуда для расчета коэффициентов Онзагера

В этой работе коэффициенты Онзагера *определяются* выражением (1.61)–(1.62). *Рассчитываются* коэффициенты Онзагера по формуле Кубо-Гринвуда. Для того, чтобы ее получить, нужно рассмотреть с микроскопических позиций воздействие на систему электрического поля \mathbf{E} и градиента температуры ∇T_e и рассчитать возникающие при этом плотности потоков \mathbf{j} и $\mathbf{j}_E + \frac{e}{e} \mathbf{j}$. Здесь будет приведено лишь нестрогое рассмотрение этого вопроса. На вывод, приведенный ниже, повлияла книга Ашкрофта и Мермина [18] (глава 13).

Для определения коэффициентов Онзагера L_{11} и L_{21} , согласно (1.61)–(1.62), достаточно рассмотреть воздействие на систему постоянного электрического поля \mathbf{E} . В разделе 1.6 была выведена формула Кубо-Гринвуда для $\sigma_1(\omega)$, связывающей фурье-компоненты \mathbf{j}_ω и \mathbf{E}_ω при произвольной частоте ω . В этом разделе сначала для сокращения записи будет рассматриваться формула (1.44) для единственной \mathbf{k} -точки и без усреднения по направлениям; обобщение на несколько \mathbf{k} -точек и усреднение по направлениям будет произведено позже. В пределе нулевой частоты формула (1.44) дает

выражение для L_{11} (он же $\sigma_{1\text{DC}}$):

$$L_{11} \equiv \sigma_{1\text{DC}} = \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.70)$$

При переходе от (1.44) к (1.70) в пределе $\omega \rightarrow 0$ дробь $\frac{f(\epsilon_i) - f(\epsilon_j)}{\epsilon_j - \epsilon_i}$ заменяется на $\left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i}$. Нестрогое обозначение $\delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0)$ показывает, что рассматривается хотя и ненулевая, но очень маленькая положительная частота ω .

Плотность электрического тока может быть записана в виде (рассматривается только направление x):

$$j_x = E_x \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.71)$$

Вклад каждой зоны в полную j_x можно (нестрого) записать в виде:

$$E_x \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_j |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.72)$$

Каждый электрон переносит при движении энергию ϵ_i . Тогда вклад каждой зоны в плотность потока энергии можно записать в виде:

$$-E_x \frac{1}{e} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_j \epsilon_i |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.73)$$

При этом, в силу того, что δ -функция дает ненулевой вклад только при $\epsilon_j = \epsilon_i + 0$, неважно, на какую энергию будет умножено каждое слагаемое в сумме, на ϵ_i или на ϵ_j . Коэффициент $-e$ в знаменателе появился, так как сначала от плотности электрического тока нужно перейти к плотности потока частиц (заряд электрона $-e$). И лишь плотность потока частиц умножать на ϵ_i . Полный поток энергии тогда рассчитывается путем суммирования по всем i :

$$j_{Ex} = -E_x \frac{1}{e} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} \epsilon_i |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.74)$$

Поток $j_{Ex} + \frac{\mu}{e}j_x$ равен сумме выражений (1.71) и (1.74):

$$j_{Ex} + \frac{\mu}{e}j_x = -E_x \frac{1}{e} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} (\epsilon_i - \mu) |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.75)$$

Коэффициент между E_x и $j_{Ex} + \frac{\mu}{e}j_x$ и является коэффициентом Онзагера L_{21} (следует из определения (1.62)):

$$L_{21} = -\frac{1}{e} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} (\epsilon_i - \mu) |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.76)$$

Ситуация с коэффициентами Онзагера L_{12} и L_{22} сложнее. Автору этой работы не понятно, как с квантовомеханической точки зрения последовательно описать воздействие на систему ∇T_e (равно как и $\nabla \mu$). По-видимому, для этого нужно привлекать теорию неравновесного статистического оператора [19]. Здесь же будут приведены лишь некоторые нестрогие соображения, все-таки позволяющие получить L_{12} и L_{22} .

Определение коэффициентов Онзагера в форме (1.61)–(1.62) обеспечивает выполнение соотношения симметрии (1.64) (обсуждалось в разделе 1.8).

Тогда можно записать выражение для L_{12} :

$$L_{12} = -\frac{1}{eT_e} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} (\epsilon_i - \mu) |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.77)$$

Тогда можно утверждать следующее. Если в системе существует ∇T_e , то возникающий при этом j_x можно разделить на две части. Одна может быть записана в виде $L_{11} \frac{1}{e} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T_e} \right)_{n_e} \nabla T_e$; другая же имеет вид $-L_{12} \nabla T_e$ (следует из определения (1.61)). Вторую часть можно тогда записать в виде:

$$j_x = -(-\nabla T_e) \frac{1}{eT_e} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} (\epsilon_i - \mu) |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.78)$$

Но тогда выкладками, аналогичными (1.71)–(1.74), можно рассчитать возникающий поток $j_{Ex} + \frac{\mu}{e}j_x$. Он также будет состоять из двух частей. Одна

будет записана в виде $L_{21} \frac{1}{e} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T_e} \right)_{n_e} \nabla T_e$, другая же будет равна:

$$j_{Ex} + \frac{\mu}{e} j_x = (-\nabla T_e) \frac{1}{e^2 T_e} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \times \\ \times \sum_{ij} (\epsilon_i - \mu)^2 |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.79)$$

Сравнение с определением коэффициента Онзагера L_{22} (1.62) дает для него формулу:

$$L_{22} = \frac{1}{e^2 T_e} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} (\epsilon_i - \mu)^2 |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0) \quad (1.80)$$

Формулы для отдельных коэффициентов Онзагера можно записать в общем виде для L_{mn} , $m, n = 1, 2$:

$$L_{mn} = (-1)^{m+n} \frac{1}{e^m T_e^{n-1}} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} (\epsilon_i - \mu)^{m+n-2} \times \\ \times |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon=\epsilon_i} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - 0). \quad (1.81)$$

Формула (1.81) и есть простейший вид формулы Кубо-Гринвуда для *статических* коэффициентов Онзагера.

Из-за δ -функции в сумме (1.81) участвуют только $\epsilon_j = \epsilon_i + 0$, поэтому не важно, какой множитель будет использован: $(\epsilon_i - \mu)^{m+n-2}$, $\left(\frac{\epsilon_j + \epsilon_i}{2} - \mu \right)^{m+n-2}$ или $(\epsilon_j - \mu)^{m+n-2}$.

На практике удобно вновь вернуться к конечной частоте ω , то есть рассчитывать *динамические* коэффициенты Онзагера $L_{mn}(\omega)$, $m, n = 1, 2$. Статические L_{mn} тогда можно получить путем экстраполяции динамических $L_{mn}(\omega)$ к нулевой частоте. При этом физический смысл имеет лишь динамический коэффициент $L_{11}(\omega) \equiv \sigma_1(\omega)$. Остальные же $L_{mn}(\omega)$ в этой работе рассматриваются лишь как некоторые выражения, дающие правильные пределы (1.81)

при $\omega \rightarrow 0$. В этой работе используются выражения [33, 54]:

$$L_{mn}(\omega) = (-1)^{m+n} \frac{1}{e^m T_e^{n-1}} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{m_e^2 \Omega} \sum_{ij} \left(\frac{\epsilon_j + \epsilon_i}{2} - \mu \right)^{m+n-2} \times \\ \times |\langle \Psi_i | \nabla_x | \Psi_j \rangle|^2 \frac{(f(\epsilon_i) - f(\epsilon_j))}{(\epsilon_j - \epsilon_i)} \delta(\epsilon_j - \epsilon_i - \hbar\omega). \quad (1.82)$$

Выражения (1.82) обеспечивают условие симметрии $L_{21}(\omega) = T_e L_{12}(\omega)$ при любой ω . Для $L_{11}(\omega)$ формула (1.82) совпадает с ранее полученной формулой Кубо-Гринвуда для расчета $\sigma_1(\omega)$ (1.44).

Усреднение по пространственным направлениям $\alpha = (x, y, z)$ и учет нескольких \mathbf{k} -точек производится так же, как и для $\sigma_1(\omega)$ (раздел 1.6). В результате формула (1.81) сводится к

$$L_{mn} = (-1)^{m+n} \frac{1}{e^m T_e^{n-1}} \frac{2\pi e^2 \hbar^3}{3m_e^2 \Omega} \sum_{ij, \alpha, \mathbf{k}} W(\mathbf{k}) (\epsilon_{i, \mathbf{k}} - \mu)^{m+n-2} \times \\ \times |\langle \Psi_{i, \mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j, \mathbf{k}} \rangle|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right)_{\epsilon = \epsilon_{i, \mathbf{k}}} \delta(\epsilon_{j, \mathbf{k}} - \epsilon_{i, \mathbf{k}} - 0), \quad (1.83)$$

а формула (1.82) к

$$L_{mn}(\omega) = (-1)^{m+n} \frac{1}{e^m T_e^{n-1}} \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m_e^2 \omega \Omega} \sum_{ij, \alpha, \mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \left(\frac{\epsilon_{i, \mathbf{k}} + \epsilon_{j, \mathbf{k}}}{2} - \mu \right)^{m+n-2} \times \\ \times |\langle \Psi_{i, \mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j, \mathbf{k}} \rangle|^2 [f(\epsilon_{i, \mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j, \mathbf{k}})] \delta(\epsilon_{j, \mathbf{k}} - \epsilon_{i, \mathbf{k}} - \hbar\omega). \quad (1.84)$$

Для формулы Кубо-Гринвуда для расчета $L_{mn}(\omega)$ справедливы те же замечания по поводу использования $|\Psi_i\rangle$ из уравнений Кона-Шэма, перехода от \hat{x}_α к ∇_α , перехода от $\epsilon_j - \epsilon_i$ в знаменателе к $\hbar\omega$, что были сделаны ранее в разделе 1.6.

Формула (1.84) является конечной формулой, по которой вычисляются $L_{mn}(\omega)$ в этой работе. Расчет производится с помощью параллельной программы, написанной автором этой работы, аналогично расчету $\sigma_1(\omega)$ (раздел 1.6): программа использует информацию по $|\Psi_{i, \mathbf{k}}\rangle$ (или $\langle \Psi_{j, \mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{i, \mathbf{k}} \rangle$),

$\epsilon_{i,\mathbf{k}}$, $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$, полученную в VASP. Затем статические коэффициенты Онзагера L_{mn} получаются путем экстраполяции динамических к нулевой частоте. Конкретная процедура экстраполяции на примере $\sigma_1(\omega)$ обсуждается в разделе 3.9.

1.10. Ограничения используемого метода расчета

Часть ограничений используемого метода связана с используемыми приближениями и предположениями. Такие ограничения можно назвать **методическими**. К их числу относятся следующие ограничения.

1. Рассчитываются лишь электронные переносные свойства: электронная электропроводность и электронная теплопроводность. В диэлектриках при низких температурах (например, в пластиках) может доминировать ионная теплопроводность. Тогда результаты КМД+КГ расчета будут иметь мало общего с реальной, преимущественно ионной, теплопроводностью.

2. Ионы рассматриваются классически (без учета квантовых свойств). Это приближение может оказаться невыполненным для легких ионов при низких температурах (например, для водорода при $T \sim 1$ кК). При расчетах для пластиков при низких температурах могут возникнуть проблемы. Классическое рассмотрение ионов также не справедливо для металлов при температурах ниже дебаевской.

3. Считается, что распределение электронной плотности мгновенно подстраивается под текущее пространственное расположение ионов (приближение Борна-Оппенгеймера). Из-за использования приближения Борна-Оппенгеймера в ходе КМД-моделирования не учитывается обмен энергией между электронами и ионами. Возможно, какое-то влияние это приближение оказывает и на рассчитываемые переносные и оптические свойства.

4. При КМД-моделировании на ионы действуют фиктивные силы со

стороны термостата. Это не должно влиять на рассчитываемые переносные и оптические свойства, так как ионные конфигурации, получаемые в результате взаимодействия с термостатом, должны соответствовать равновесному состоянию. Однако, следует помнить, что временная эволюция системы в ходе КМД-моделирования не является физической.

5. При вычислении матричных элементов для формулы Кубо-Гринвуда используются $|\Psi_i\rangle$, полученные при решении уравнений Кона-Шэма. Использование таких $|\Psi_i\rangle$ является необоснованным (обсуждалось в разделах 1.2 и 1.6). Не ясно, насколько сильно использование таких $|\Psi_i\rangle$ влияет на рассчитываемые переносные и оптические свойства.

6. При моделировании нагретого вещества не учитывается излучение фотонов веществом, равновесие вещества и излучения, влияние излучения на термодинамические, переносные и оптические свойства, явления радиационного переноса. Рассмотрение таких вопросов производится в книге Никифорова, Новикова и Уварова [59].

7. Воздействие внешнего излучения на вещество рассматривается в линейном приближении. Не учитывается, что под действием внешнего излучения распределение электронов по энергиям может стать неравновесным. Для справедливости такого приближения интенсивность внешнего излучения должна быть достаточно маленькой. Не рассматривается, как увеличение температуры под действием излучения влияет на рассчитываемые свойства. Нагрев вещества под действием излучения должен рассматриваться в рамках двухтемпературной гидродинамической модели, которая является внешней по отношению к этой работе (раздел 1 обзора литературы). В этой работе рассматриваются лишь свойства вещества при заданной температуре.

8. Переменное внешнее электрическое поле считается однородным в пространстве. Не рассматривается ситуация, когда длина волны в веществе становится порядка характерного межоионного расстояния (обсуждается, напри-

мер, в работе [60]). Такое приближение становится неприменимым при слишком высоких частотах ω .

9. Рассматривается лишь действие внешних электрических полей на вещество в объеме. Приближение к объемному рассмотрению вещества достигается путем бесконечного повторения суперячейки в пространстве. Свойства вещества вблизи поверхности не учитываются. Также не учитывается, что на поверхности чистого вещества могут возникать оксидные пленки, которые существенно изменяют оптические свойства (упоминается в разделе 4.3). Впрочем, учет именно оксидных пленок — это проблема не только расчета, но и эксперимента по измерению оптических свойств (раздел 4.3).

Даже при наличии этих методических ограничений техника расчета является весьма общей и может быть, в принципе, применена в широком диапазоне плотностей и температур. Однако при практических расчетах вычислительные затруднения накладывают весьма жесткие **технические** ограничения. В принципе, технические ограничения могут быть преодолены при наличии очень мощных вычислительных ресурсов. Однако при ограниченных вычислительных ресурсах именно этими ограничениями и определяется фактическая область применимости метода. К числу технических ограничений относятся следующие.

1. При высоких T_e , вероятно, должен использоваться псевдопотенциал с большим количеством парциальных волн. Использование такого псевдопотенциала будет приводить к большому времени расчета.

2. При высоких T_e начинают возбуждаться электроны кора. Для того, чтобы расчет оставался правильным, необходимо использовать псевдопотенциал с большим числом валентных электронов. Это приводит к значительному увеличению времени расчета. В работе [61] показано, что в алюминии при температурах $T_e \gtrsim 90$ кК псевдопотенциал, учитывающий только 3 электро-

на, начинает давать неверные значения термодинамических свойств. Понятно, что тогда как минимум при $T_e \gtrsim 90$ кК (а, вероятно, и при более низких T_e) нужно использовать псевдопотенциал с 11 электронами для расчета переносных и оптических свойств алюминия.

3. В настоящее время в VASP отсутствуют псевдопотенциалы, которые учитывали бы f -электроны в таких металлах, как золото, вольфрам, тантал. Однако в работе [61] показано, что для вольфрама f -электроны начинают влиять на термодинамические свойства уже при $T_e \gtrsim 30$ кК. Получается, что неучет f -электронов накладывает для ряда металлов очень жесткое ограничение на T_e сверху.

4. С увеличением T_e при постоянной плотности увеличивается число заполненных зон. Заполненными считаются зоны с числами заполнения, большими некоторого порога (раздел 3.8). Увеличение числа зон значительно увеличивает время расчета. На данном этапе именно это техническое ограничение оказывается основным в области высоких T_e .

5. Для расчета $\sigma_1(\omega)$ нужно включать еще некоторое количество свободных зон, лежащих выше заполненных (раздел 3.8). Чем выше максимальная частота ω_{\max} , тем больше зон приходится включать. Учет большого числа зон приводит к увеличению времени расчета. На данном этапе это техническое ограничение является основным в области высоких ω .

6. При расчете $\sigma_1(\omega)$ для высоких ω нужно не только включать в расчет большее число зон. Для того, чтобы правильно рассчитать $\Psi_i(\mathbf{r})$, соответствующие верхним зонам, нужно использовать большую энергию обрезания E_{cut} . Это увеличивает время расчета.

7. Переходы с зон кора могут давать вклад в $\sigma_1(\omega)$ при высоких ω . Для того, чтобы это учесть, нужно использовать псевдопотенциал с большим числом валентных электронов. Это увеличивает время расчета.

8. При высоких плотностях ρ области присоединения начинают пере-

крываться. Это приводит к неверным результатам как для термодинамических величин, так и для переносных и оптических свойств. Для предотвращения таких ошибок нужно использовать псевдопотенциалы с меньшей областью присоединения, что увеличивает время расчета.

9. При высоких ρ могут начать перекрываться и кóры. Это приводит к неверным значениям рассчитанных свойств. Поэтому при высоких ρ нужно использовать псевдопотенциалы с бóльшим числом валентных электронов; это замедляет расчет.

10. При высоких T_i (и даже умеренных ρ) ионы, обладающие значительной кинетической энергией, могут сближаться на достаточно малые расстояния, что также приводит к перекрытию областей присоединения и кóров. Для исправления расчета нужно использовать псевдопотенциалы с малыми областями присоединения и большим числом валентных электронов. Такие расчеты будут медленными.

11. При высоких T_i ионы сильно перемещаются за время шага КМД-моделирования. Электронная структура на каждом шаге рассчитывается в самосогласованном цикле (раздел 1.2), причем в качестве начального приближения используется структура с предыдущего шага. При высоких T_i электронная структура за время шага меняется сильно и самосогласованный цикл приходится начинать практически заново. Это замедляет расчет (хотя сейчас и не является ограничивающим фактором).

12. При столь высоких температурах, что плазма становится невырожденной, рассеяние электронов происходит на дебаевских сферах. Для правильности расчета суперячейка должна быть больше (а скорее всего, и много больше) дебаевского радиуса. Дебаевский радиус растет с ростом температуры, поэтому в суперячейку нужно будет включать большое число атомов. Это будет замедлять расчет. Расчет в области невырожденной плазмы требует дополнительного внимания.

13. При низких плотностях ρ ионы находятся далеко друг друга, и в суперячейке могут существовать области с практически нулевой электронной плотностью. Вблизи же самого иона, напротив, электронная плотность велика. Переход от большой плотности к нулевой может сопровождаться большими градиентами электронной плотности. Обменно-корреляционные функционалы классов LDA и GGA дают недостоверные результаты в областях с большими градиентами. Поэтому результаты расчета переносных и оптических свойств при плотностях значительно ниже нормальной носят лишь качественный характер.

14. При низких ρ и типичном количестве атомов ($100 \div 250$) вычислительная ячейка оказывается очень большой, что сильно замедляет расчет. Поэтому приходится уменьшать число атомов, что, в свою очередь, уменьшает точность расчета.

15. При низких температурах ионов T_i вещество обычно находится в твердой фазе. В металлах ионы при этом формируют практически идеальную решетку, возмущенную лишь фононами. Именно рассеяние электронов на фононах определяет величину σ_{1DC} в металлах в твердой фазе. Если расчетная ячейка будет слишком маленькой, то многие длинноволновые фононы будут исключены из рассмотрения. Большая же ячейка приводит к чрезмерному росту времени расчета.

16. При низких температурах электронов T_e в области теплового размытия распределения Ферми находится небольшое число зон. Однако, согласно формуле Кубо-Гринвуда, именно зоны из области теплового размытия дают вклад в σ_{1DC} и K . По мнению автора, для получения точных результатов значения σ_{1DC} и K должны включать в себя большое число переходов между зонами. Число зон в области теплового размытия может быть увеличено с помощью роста числа атомов, что, в свою очередь, приводит к значительному замедлению расчета.

Учитывая описанные выше технические ограничения, в этой работе метод используется, в основном, в следующей области: температуры от нормальной до $\sim 10^5$ К, плотности от нормальной до сжатий/разрежений в несколько раз, частоты до нескольких десятков эВ. Область применимости расчета в координатах (n_e, T_e) приблизительно изображена на рис. 1 обзора литературы.

Справедливости ради, в литературе приводятся результаты и при условиях, сильно выходящих за очерченный диапазон. Рассматриваются температуры до нескольких тысяч кК, разрежения вплоть до стократных [31], сжатия вплоть до десятикратных [62], частоты вплоть до тысяч эВ [63]. Эти возможности необходимо изучать отдельно.

Глава 2

Теории и модели переносных и оптических свойств, относящиеся к этой работе

При моделировании экспериментов по фемтосекундному лазерному нагреву необходима информация о переносных и оптических свойствах вещества в двухтемпературном случае (раздел 1 обзора литературы). Одним из источников получения этих свойств может служить расчет, основанный на КМД-моделировании и формуле Кубо-Гринвуда. Такой расчет применяется в этой работе. Однако существует и большое число других моделей, позволяющих вычислить переносные и оптические свойства. В главе 5 производится сравнение результатов этой работы с некоторыми из таких моделей. В этой же главе описываются те из моделей, с которыми осуществляется сравнение в главе 5.

При моделировании фемтосекундного лазерного нагрева часто используются широкодиапазонные модели, представляющие из себя интерполяцию между низкотемпературным и высокотемпературным случаем. В этой главе рассматриваются некоторые из таких моделей: модель Анисимова (раздел 2.3), модель Иногамова-Петрова (раздел 2.4), модель Ли и Мо (раздел 2.5), модель Поварницына (раздел 2.7).

Для описания свойств вещества в высокотемпературном случае обычно используется либо теория Лоренца/Спитцера (модель Анисимова, модель Иногамова-Петрова, модель Поварницына), либо обобщения теории Лоренца/Спитцера (модель Ли и Мо, модель Апфельбаума (раздел 2.6)).

В низкотемпературном случае все рассматриваемые широкодиапазонные модели сводятся к теории Зоммерфельда (квантовому аналогу теории Друде). Расчеты, проведенные в этой работе, относятся как раз к низкотем-

пературному случаю. Поэтому в разделе 2.1 приводятся основные результаты из теории Друде: формулы для динамической электропроводности (2.2)–(2.3), статической электропроводности (2.6), теплопроводности (2.8), (2.11).

Практические расчеты по теории Друде (теории Зоммерфельда) оказываются невозможными, так как неизвестен параметр τ , входящий в формулы Друде. Сама по себе теория Друде не содержит никакой информации о параметре τ ; для определения τ используются различные феноменологические подходы (разделы 2.2-2.5, 2.7).

Модели, сводящиеся в низкотемпературном случае к теории Друде (Зоммерфельда) можно разделить на две большие группы. В первой группе $\tau(T_i) \propto T_i^{-1}$ (разделы 2.2-2.3, 2.5); во второй группе τ с ростом T_i убывает медленнее, чем $\propto T_i^{-1}$ (разделы 2.4, 2.7). Оказывается, что во второй группе выражения для τ строятся на основе КМД+КГ расчетов.

Большая часть рассматриваемых моделей применяется вне зависимости от конкретного вида металла (подчас без достаточных на то оснований), а отличие между металлами задается различными численными коэффициентами. В случаях, когда для рассмотрения важен конкретный вид металла, это отмечено в заголовке раздела.

В этой работе основное внимание уделяется переносным и оптическим свойствам веществ при нормальной плотности. В связи с этим, поведение моделей также рассматривается при нормальной плотности. Рассмотрение поведения моделей при других плотностях представляет из себя обширную задачу, выходящую за рамки этой работы.

2.1. Теория Друде

Одной из первых теорий, описывающих электропроводность и теплопроводность металлов с микроскопических позиций, является теория Друде.

Простейшее рассмотрение теории Друде приведено в книге Ашкрофта и Мермина ([18], главы 1 и 2). Более строгое рассмотрение может быть основано на кинетическом подходе (аналогично книге Лифшица и Питаевского [7], § 44); при этом нужно считать, что время релаксации τ не зависит от энергии электронов ϵ .

Результаты, получаемые для $\sigma(\omega)$ и $\sigma_{1\text{DC}}$ одинаковы и для простейшего, и для кинетического рассмотрения. Также результаты по $\sigma(\omega)$ и $\sigma_{1\text{DC}}$ не зависят от того, считаются ли электроны классическими или квантовыми. Финальное выражение для $\sigma(\omega)$ имеет вид:

$$\sigma(\omega) = \frac{\frac{n_e e^2 \tau}{m_e}}{1 - i\omega\tau}. \quad (2.1)$$

Разделение в полученном выражении действительной и мнимой части дает:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\frac{n_e e^2 \tau}{m_e}}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\sigma_{1\text{DC}}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.2)$$

$$\sigma_2(\omega) = \frac{\frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\sigma_{1\text{DC}} \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.3)$$

где введено обозначение $\sigma_{1\text{DC}} = \frac{n_e e^2 \tau}{m_e}$ для значения действительной части электропроводности при нулевой частоте (статической электропроводности).

Выражения для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, согласно формулам (1.51), имеют вид (в системе СИ):

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\sigma_{1\text{DC}} \tau}{\varepsilon_0 (1 + \omega^2 \tau^2)}; \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\sigma_{1\text{DC}} \tau}{\varepsilon_0} \frac{1}{\omega \tau (1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (2.4)$$

На рис. 2.1 представлен характерный вид кривых $\sigma_1(\omega)$, $\sigma_2(\omega)$, $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$.

На практике встречаются случаи (например, для жидкого алюминия при плотностях, близких к нормальной, глава 5), когда оптические свойства реальных веществ описываются кривыми, визуально похожими на рис. 2.1. В таком случае в этой работе говорится, что кривая $\sigma_1(\omega)$ ($\varepsilon_1(\omega)$ и т. д.)

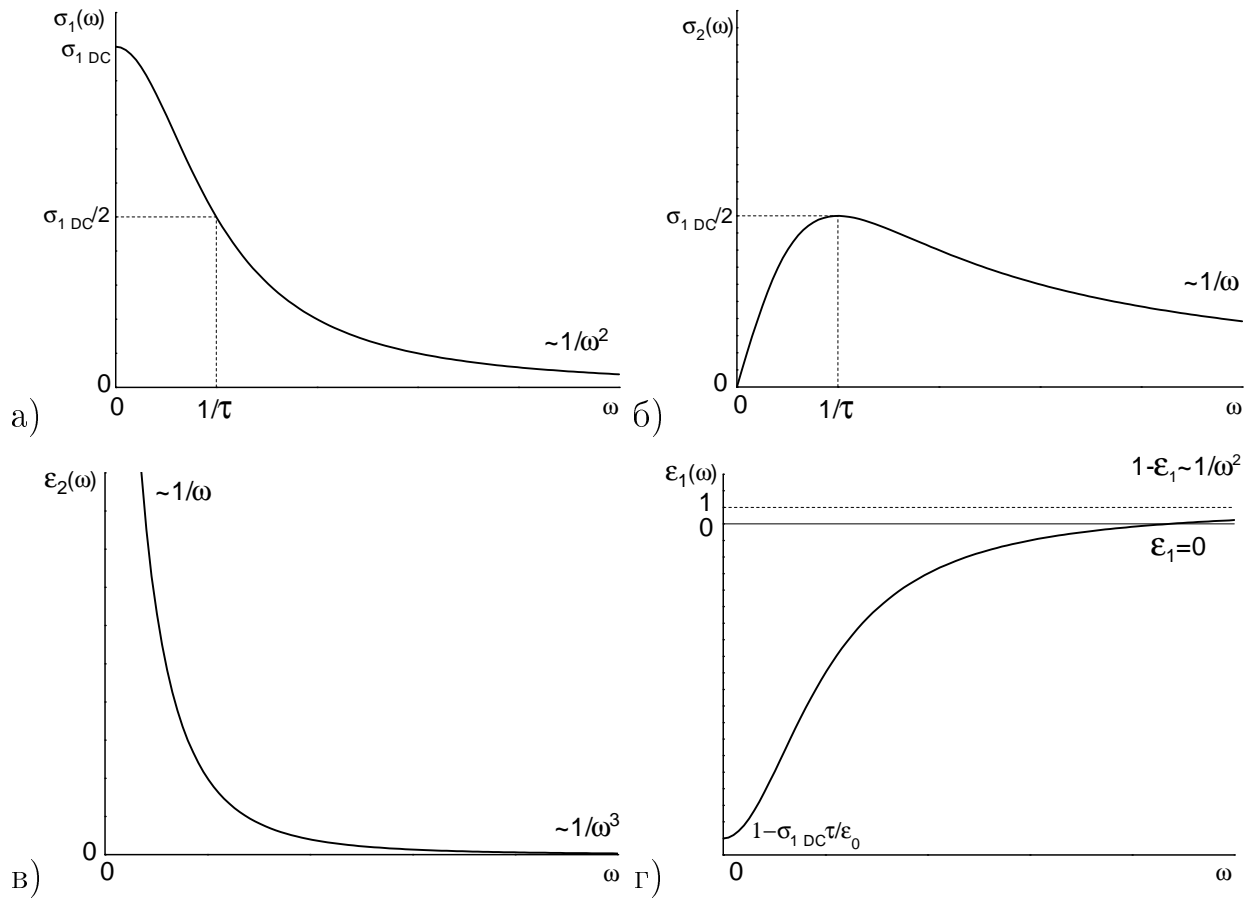


Рис. 2.1. Характерные зависимости динамической электропроводности и диэлектрической проницаемости от частоты в рамках теории Друде: а) $\sigma_1(\omega)$; б) $\sigma_2(\omega)$; в) $\epsilon_2(\omega)$; г) $\epsilon_1(\omega)$.

имеет *качественно друдевский вид*. При этом не утверждается, что такой вид кривых действительно объясняется рассмотрением, приведенным в [18] (главы 1–2) или [7] (аналогично § 44).

В других случаях (например, для пластиков, глава 6) даже визуально заметно, что кривые имеют вид, не совпадающий с рис. 2.1 (например, на $\sigma_1(\omega)$ имеются максимумы при ненулевой частоте). В таком случае в этой работе говорится, что кривые имеют *недрудевский вид*.

Для того, чтобы можно было говорить, что кривые оптических свойств имеют *количественно друдевский вид*, нужно, чтобы они не просто были похожи на изображенные на рис. 2.1, но и описывались функциональными зависимостями (2.2)–(2.4). Соответствие кривой $\sigma_1(\omega)$ зависимости (2.2) удобно

проверять путем линеаризации:

$$\frac{1}{\sigma_1(\omega)} = \frac{1}{\sigma_{1\text{DC}}} + \frac{\tau^2}{\sigma_{1\text{DC}}} \omega^2. \quad (2.5)$$

Зависимость $\sigma_1(\omega)$ можно изображать в координатах $\left(\frac{1}{\sigma_1}, \omega^2\right)$, которые в этой работе называются *друдевскими координатами*. В друдевских координатах $\sigma_1(\omega)$, подчиняющаяся зависимости (2.2), должна изображаться прямой линией. Из свободного коэффициента прямой можно определить статическую электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$, а из наклона (уже зная $\sigma_{1\text{DC}}$) — эффективное время релаксации τ . Сложности, возникающие на практике при определении $\sigma_{1\text{DC}}$ и τ в друдевских координатах, рассматриваются в разделе 3.13.

В теории Друде выражение для статической электропроводности $\sigma_{1\text{DC}}$ имеет вид:

$$\sigma_{1\text{DC}}(T_i, T_e) = \frac{n_e e^2}{m_e} \tau(T_i, T_e). \quad (2.6)$$

Если плотность вещества фиксирована и число электронов, приходящееся на один атом, не изменяется с температурой, то концентрация электронов n_e постоянна. Постоянен и множитель $\frac{n_e e^2}{m_e}$, который с точностью до постоянного множителя равен квадрату плазменной частоты ω_{pl}^2 ([18], глава 1). Но тогда зависимости $\sigma_{1\text{DC}}(T_i, T_e)$ и $\tau(T_i, T_e)$ должны быть пропорциональны друг другу. В системе СИ эта пропорциональность выражается формулой:

$$\frac{\sigma_{1\text{DC}}(T_i, T_e)}{\tau(T_i, T_e)} = \frac{n_e e^2}{m_e} = \text{const} = \omega_{\text{pl}}^2 \varepsilon_0. \quad (2.7)$$

Пропорциональность $\sigma_{1\text{DC}}(T_i, T_e)$ и $\tau(T_i, T_e)$ друг другу используется в дальнейшем (раздел 5.2) при построении эмпирической аппроксимации.

Простейшее рассмотрение теории Друде ([18], глава 1) дает выражение для теплопроводности:

$$K = \frac{1}{3} C_{ev} v^2 \tau. \quad (2.8)$$

Формула (2.8) справедлива и в классическом, и в квантовом случае. Однако в разных случаях нужно подставлять разные значения теплоемкости элек-

тронов C_{ev} и средней скорости электронов v^2 . В этой работе рассматривается лишь сильновырожденный случай $kT_e \ll \epsilon_F$. Поэтому в качестве C_{ev} нужно использовать теплоемкость идеального сильновырожденного ферми-газа:

$$C_{ev} = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3} \frac{m_e}{\hbar^2} k^2 n_e^{1/3} T_e = \frac{\pi^2}{2} n_e k \left(\frac{kT_e}{\epsilon_F}\right), \quad (2.9)$$

а в качестве v^2 — квадрат скорости Ферми:

$$v_F^2 = \frac{2\epsilon_F}{m_e} = \frac{\hbar^2}{m_e^2} (3\pi^2)^{2/3} n_e^{2/3}. \quad (2.10)$$

Подстановка (2.9) и (2.10) в (2.8) дает конечную формулу для теплопроводности:

$$K(T_i, T_e) = \frac{\pi^2}{3} \frac{n_e k^2 T_e}{m_e} \tau(T_i, T_e). \quad (2.11)$$

Выражение (2.11) может быть получено для сильновырожденного ферми-газа и в рамках кинетического подхода с постоянным τ (аналогично [7], § 44). Теория Друде для квантового случая называется еще теорией Зоммерфельда.

В формуле (2.11) есть множитель T_e ($C_{ev} \propto T_e$, $v_F^2 = \text{const}$) и некоторая сложная зависимость $\tau(T_i, T_e)$. В теории Зоммерфельда отношение $\frac{K}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e}$ оказывается постоянным:

$$L = \frac{K}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e} = \frac{\frac{\pi^2}{3} \frac{n_e \tau}{m_e} k^2 T_e}{\frac{n_e e^2 \tau}{m_e} \cdot T_e} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}. \quad (2.12)$$

Таким образом, теория Зоммерфельда обеспечивает выполнение закона Видемана-Франца (раздел 1.8) с числом Лоренца $L = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2}$.

2.2. Модель Иванова-Жигилея

Теория Друде (Зоммерфельда) дает выражения для динамической электропроводности (2.2)–(2.3), статической электропроводности (2.6) и теплопроводности (2.8), в которые входит время релаксации τ . Теория Друде не дает ни значения τ , ни зависимости $\tau(T_i, T_e)$. Из-за этого практические расчеты

электропроводности и теплопроводности по теории Друде невозможны без дополнительных предположений.

Возможным решением этой проблемы является введение феноменологических зависимостей $\tau(T_i, T_e)$.

В работе Иванова и Жигиля [64] рассматривается теплопроводность металлов в вырожденном двухтемпературном случае $T_i \leq T_e \ll \frac{\epsilon_F}{k}$. Рассмотрение основывается на теории Зоммерфельда с низкотемпературными выражениями для C_{ev} (2.9) и v^2 (2.10) (формулы для идеального ферми-газа).

В работе [64] предполагается, что $1/\tau = 1/\tau_{e-ph} + 1/\tau_{e-e}$, где τ_{e-ph} и τ_{e-e} времена электрон-фононной и электрон-электронной релаксации соответственно. Предполагаются следующие температурные зависимости этих величин: $1/\tau_{e-ph} = AT_i$ и $1/\tau_{e-e} = BT_e^2$. Подстановка в выражение для теплопроводности (2.8) дает:

$$K = \frac{1}{3} C_{ev} v_F^2 \frac{1}{AT_i + BT_e^2} = \frac{\pi^2 n_e k^2}{3 m_e} \frac{T_e}{AT_i + BT_e^2}. \quad (2.13)$$

Безусловно, работа [64] не является первой работой, где предлагается $\tau_{e-ph} \propto T_i^{-1}$ и $\tau_{e-e} \propto T_e^{-2}$. Однако для определенности в этой работе выражение (2.13) называется *моделью Иванова-Жигиля для теплопроводности*.

Зависимость $\tau_{e-ph} \propto T_i^{-1}$ обосновывают следующим образом: в металлах при T_i больше дебаевской число фононов растет $\propto T_i$. Так как число «рассеивающих центров» (фононов) растет $\propto T_i$, то $\tau_{e-ph} \propto T_i^{-1}$ ([18], глава 26). Естественно, само понятие фононов справедливо только для кристаллической фазы и малых отклонений ионов от положений равновесия. В соответствии с этим в некоторых работах (например, [65]), выражение (2.13) действительно рассматривается только для кристаллического металла в двухтемпературном случае. В работе Иванова-Жигиля [64] уже допускаются T_i незначительно выше температуры плавления (на несколько сотен К). В некоторых же работах (например, к формуле (2.13) в низкотемпературном случае сводится

модель Анисимова, раздел 2.3) выражение с $\tau_{e-ph} \propto T_i^{-1}$ используется для широкого диапазона T_i .

Зависимость $\tau_{e-e} \propto T_e^{-2}$ обычно обосновывают так: в электрон-электронном рассеянии могут участвовать только электроны, находящиеся в зоне теплового возбуждения распределения Ферми. Ширина такой зоны $\propto T_e$, а так как электрон-электронное рассеяние — «реакция» второго порядка, $\tau_{e-e} \propto T_e^{-2}$. Понятно, что такое рассуждение может быть справедливо только при достаточно низких T_e , при более высоких T_e нужно более детальное рассмотрение (раздел 2.4).

В работе Иванова-Жигилея [64] функциональная зависимость (2.13) рассматривается в общем виде, вне зависимости от вида металла. Вид металла учитывается только через численные значения коэффициентов A и B . В работе [64] приведены коэффициенты для никеля и золота. Выглядит разумным, что зонная структура металлов должна влиять на их теплопроводность. Так, в некоторых работах [65] рассчитывается $C_{ev}(T_e)$ с учетом плотности состояний, отличной от плотности состояний идеального ферми-газа. Однако в работе [64] рассматривается лишь простейшее приближение $C_{ev} \propto T_e$ для идеального ферми-газа.

Коэффициент A обычно определяется из эксперимента (например так, чтобы при этом воспроизвести K при нормальных условиях). При этом удобно пренебречь слагаемым BT_e^2 в знаменателе (2.13) (такое пренебрежение обычно оказывается обоснованным, обсуждается ниже). Коэффициент B обычно определяется из некоторого теоретического рассмотрения (например, раздел 2.4).

Численные значения коэффициентов A и B обычно оказываются такими, что в равновесном случае $T_i = T_e = T$ при $kT \ll \epsilon_F$ выполняется: $BT^2 \ll AT$. В равновесном случае из выражения (2.13) следует: $K(T) \propto \frac{T}{T} = \text{const}$. Постоянство теплопроводности при изменении температуры характерно для

металлов в твердой фазе ([66], глава IX, § 1). Однако, если $T_i \ll T_e$, то слагаемые AT_i и BT_e^2 могут оказаться сравнимыми даже при $kT_e \ll \epsilon_F$ (обсуждается в параграфах 5.3.2 и 5.3.3).

Выражения $\tau_{e-ph} \propto T_i^{-1}$ и $\tau_{e-e} \propto T_e^{-2}$ можно подставить и в выражение (2.8) для статической электропроводности:

$$\sigma_{1\text{DC}} = \frac{n_e e^2}{m_e} \frac{1}{AT_i + CT_e^2}. \quad (2.14)$$

При этом $C \leq B$. Отличие коэффициентов C и B вводится для того, чтобы учесть возможное различие во вкладах электрон-электронных столкновений в теплопроводность и электропроводность [6]. В равновесном случае при низких температурах $T_i = T_e = T \ll \epsilon_F/k$ получается зависимость $\sigma_{1\text{DC}} \propto T^{-1}$, характерная для металлов в твердой фазе ([66], глава IX, § 1). В этой работе для определенности выражение (2.14) называется *моделью Иванова-Жигилея для статической электропроводности*.

В этой работе производится КМД+КГ расчет электропроводности и теплопроводности алюминия в жидкой фазе в двухтемпературном случае. В параграфе 5.3.1 полученные данные сравниваются с функциональными зависимостями (2.13) и (2.14).

2.3. Модель Анисимова

В работе Анисимова и Ретфельд [67] предложена широкодиапазонная аналитическая модель теплопроводности металлов:

$$\begin{aligned} K &= C \cdot \frac{(t_e^2 + 0.16)^{5/4}(t_e^2 + 0.44)}{(t_e^2 + 0.092)^{1/2}} \frac{t_e}{\beta t_i + t_e^2} = \\ &= \frac{C}{\beta} \cdot \frac{(t_e^2 + 0.16)^{5/4}(t_e^2 + 0.44)}{(t_e^2 + 0.092)^{1/2}} \frac{t_e}{t_i + \frac{1}{\beta} t_e^2}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Здесь $t_e = kT_e/\epsilon_F$ и $t_i = kT_i/\epsilon_F$ — безразмерные температуры электронов и ионов, соответственно. Коэффициенты C и β определяются из экспери-

ментальных данных или теоретических рассмотрений (обсуждается ниже). В выражении (2.15) плотность ρ влияет на K посредством $\epsilon_F(\rho)$. В этой работе выражение (2.15) называется *моделью Анисимова*.

Функциональная зависимость вида (2.15) считается справедливой для всех металлов. Отличие между металлами заключается лишь в различных значениях C , β и ϵ_F .

В случае $T_e \gg \epsilon_F/k$ модель Анисимова обеспечивает правильную высокотемпературную спитцеровскую асимптотику $K \propto T_e^{5/2}$.

Однако в этой работе будет рассматриваться поведение модели Анисимова лишь при низких температурах $T_i \leq T_e \ll \epsilon_F/k$. Для алюминия при нормальной плотности (глава 5) $\epsilon_F/k = 135$ кК (при учете 3 электронов). При температурах $T_e \leq 20$ кК (глава 5) первая дробь остается практически постоянной, и выражение (2.15) упрощается до:

$$K = C \cdot \frac{0.16^{5/4} \cdot 0.44}{0.092^{1/2}} \frac{t_e}{\beta t_i + t_e^2} = \frac{C}{\beta} \cdot \frac{0.16^{5/4} \cdot 0.44}{0.092^{1/2}} \frac{t_e}{t_i + \frac{1}{\beta} t_e^2}. \quad (2.16)$$

В параграфе 5.3.2 будет показана разница между полным (2.15) и сокращенным (2.16) выражениями.

По виду формула (2.16) совпадает с моделью Иванова-Жигиля (2.13). Как и в модели Иванова-Жигиля, член $\propto t_i$ в знаменателе отвечает за электрон-фоонные (электрон-ионные) столкновения ($\tau_{e-ph} \propto T_i^{-1}$), а член $\propto t_e^2$ — за электрон-электронные ($\tau_{e-e} \propto T_e^{-2}$). Модель Анисимова используется в широком диапазоне температур T_i и T_e , в том числе, при T_i , соответствующих жидким металлам.

В работе [68] приведены значения $C = 770$ Вт \cdot м $^{-1}$ К $^{-1}$ и $\beta = 1.2$ для алюминия. Значение коэффициента C/β определяется из сравнения со справочным значением $K = 93$ Вт \cdot м $^{-1}$ К $^{-1}$ ([69], таблица 15.1) при нормальном давлении и $T_i = T_e = 1$ кК. Для определения C/β из справочных данных удобно использовать сокращенное выражение (2.16) в пренебрежении

электрон-электронными столкновениями. Для определения коэффициента β нужно привлечь дополнительную информацию. В работе [68] дано значение $\beta = 1.2$ без пояснений. В работе Иногамова-Петрова [6] (раздел 2.4) в результате расчета частоты электрон-электронных столкновений получается $\beta = 0.44$ и $C = 281 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ (отношение C/β должно быть неизменным для соответствия справочным данным при $T_i = T_e = 1 \text{ кК}$). Также в работе [6] отмечено, что при различных предположениях можно получить еще множество других значений β и C . В этой работе при использовании модели Анисимова применяются значения $C = 770 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ и $\beta = 1.2$ из работы [68].

В этой работе в параграфе 5.3.2 производится сравнение результатов КМД+КГ расчета с моделью Анисимова в ее полном (2.15) и сокращенном (2.16) видах.

2.4. Модель Иногамова-Петрова для алюминия

В работе Иногамова и Петрова [6] предложена широкодиапазонная модель теплопроводности K_{sum}^{WR} , справедливая для T_i, T_e от комнатных до $\approx 330 \text{ кК}$. Она представляет из себя интерполяцию между выражением для конденсированного состояния K_{sum}^c и плазменным выражением K_{sum}^{pl} .

Плазменное выражение берется из теории Спитцера. В области $T_i \leq T_e \leq 50 \text{ кК}$, рассматриваемой в главе 5, K_{sum}^{pl} дает незначительный вклад в K_{sum}^{WR} . Поэтому можно принять $K_{sum}^{WR} \approx K_{sum}^c$.

K_{sum}^c состоит из электрон-электронного вклада K_{e-e}^c и электрон-ионного вклада K_{e-i}^c :

$$\frac{1}{K_{sum}^c} = \frac{1}{K_{e-e}^c} + \frac{1}{K_{e-i}^c}. \quad (2.17)$$

В работе Иногамова и Петрова K_{e-e}^c рассчитывается следующим образом.

Рассматривается кинетическое уравнение с учетом квантовой статистики при различных степенях вырождения. Выкладки ведутся аналогично [7] (§ 44), но с использованием особой зависимости τ от энергии электронов ϵ . Для нахождения энергетической зависимости времени электрон-электронных столкновений $\tau_{e-e}(\epsilon)$ рассматривается рассеяние всех свободных электронов друг на друге. В качестве потенциала электрон-электронного взаимодействия используется экранированный кулоновский потенциал; длина экранировки выбрана в виде радиуса Томаса-Ферми. В большинстве подобных работ рассматривается лишь сильновырожденный случай, когда можно учитывать только столкновения между электронами с энергиями близкими к химическому потенциалу μ . В работе Иногамова и Петрова рассматриваются все электроны, в том числе, с энергиями, далекими от μ .

Из рассчитанной K_{e-e}^c формально восстанавливается интегральное время электрон-электронных столкновений τ_{e-e}^c , уже не зависящее от ϵ . τ_{e-e}^c восстанавливается по формуле Друде (2.8); в качестве $C_{ev}(T_e)$ и $\langle v^2 \rangle(T_e)$ используются выражения для идеального ферми-газа (при произвольной степени вырождения). В сильновырожденном случае C_{ev} рассчитывается по формуле (2.9), а $\langle v^2 \rangle = \frac{3}{5}v_F^2$ по формуле (2.10). При сравнении полученной τ_{e-e}^c с другими источниками нужно обращать внимание на отличие определения $\langle v^2 \rangle = \frac{3}{5}v_F^2$ от стандартного определения $\langle v^2 \rangle = v_F^2$ из теории Зоммерфельда (раздел 2.1).

В работе Иногамова и Петрова получается $\tau_{e-e}^c(T_e)$, зависящее только от T_e . При низких температурах $\tau_{e-e}^c(T_e) \propto T_e^{-2}$ (как и в модели Иванова-Жигиля, раздел 2.2). При достаточно высоких температурах $T_e \gtrsim 10$ кК, $\tau_{e-e}^c(T_e)$ с ростом T_e убывает медленнее, чем T_e^{-2} .

Основным достижением работы Иногамова и Петрова является расчет K_{e-e}^c при различных T_e (а не только при $kT_e \ll \epsilon_F$).

Произведенный в [6] расчет K_{e-e}^c справедлив для металлов, которые

можно описать в параболическом однозонном приближении. С практической точки зрения в широком диапазоне температур ($T_e \lesssim 330$ кК) такому приближению удовлетворяет алюминий, что отражено в названии этого раздела.

В работе Иногамова и Петрова описание K_{e-i}^c осуществляется путем привлечения сторонних данных по теплопроводности.

В твердой фазе подбирается такой коэффициент F в $\tau_{e-i}^c = FT_i^{-1}$, чтобы при расчете по формуле Друде (2.8) (с C_{ev} из (2.9) и $\langle v^2 \rangle = \frac{3}{5}v_F^2$ из (2.10)) получалось верное значение электропроводности при нормальных условиях. При этом, так же, как и в модели Иванова-Жигиля (раздел 2.2) $\tau_{e-i}^c \propto T_i^{-1}$. Тогда при расчете по формуле (2.8) в случае $T_i = T_e$ получается постоянная K_{e-i}^c , что характерно для металлов в твердой фазе ([66], глава IX, § 1).

В жидкой фазе используются результаты КМД+КГ расчетов теплопроводности [32] (аналогичных произведенным в данной работе). В работе Рекуль и Крокомбе [32] представлены данные по теплопроводности жидкого алюминия при $\rho = 2.35$ г/см³ и 1 кК $\leq T_i = T_e \leq 10$ кК. Согласно [32], в жидкой фазе K возрастает, в отличие от постоянной K в твердой фазе. В работе же Иногамова и Петрова предложено эмпирическое выражение:

$$\tau_{e-i}^c(T_i) = \frac{A + BT_i - \frac{C}{T_i}}{DT_i}, \quad (2.18)$$

с такими размерными коэффициентами A, B, C, D , что при расчете по формуле Друде (2.8) (с C_{ev} из (2.9) и $\langle v^2 \rangle = \frac{3}{5}v_F^2$ из (2.10)) аппроксимируются КМД+КГ данные из работы Рекуль и Крокомбе [32]. Выражение $\tau_{e-i}^c(T_i)$ зависит только от T_i . В жидкой фазе используется выражение (2.18), отличное от твердотельного выражения $\propto T_i^{-1}$: член BT_i в числителе делает убывание $\tau_{e-i}^c(T_i)$ более медленным, чем $\propto T_i^{-1}$. Благодаря этому удается описать данные [32], возрастающие с ростом T .

Фактически, в работе Иногамова и Петрова утверждается, что для правильного расчета теплопроводности K_{sum}^c к КМД+КГ данным (аппроксими-

рованными K_{e-i}^c) нужно добавлять (по закону (2.17)) дополнительный вклад от электрон-электронных столкновений K_{e-e}^c . Поэтому сравнение результатов этой работы с работой Иногамова и Петрова должно сводиться к оценке изменений, вносимых учетом K_{e-e}^c . То, что получается из такого сравнения на практике, обсуждается в параграфе 5.3.3.

2.5. Модель Ли и Мо

В работе Ли и Мо [9] предложена широкодиапазонная модель статической электропроводности и теплопроводности.

Рассмотрение Ли и Мо основано на кинетическом уравнении в τ -приближении с учетом квантовой статистики при различных степенях вырождения (аналогично [7], § 44); при этом используется особая зависимость $\tau(\epsilon)$. Параметр $\tau(\epsilon)$ отвечает за электрон-ионные столкновения, электрон-электронные столкновения в работе Ли и Мо не учитываются.

$\tau(\epsilon)$ различным образом определяется для конденсированного состояния и плазмы.

Существует два подхода для определения $\tau(\epsilon)$ в плазме.

В первом подходе для плазмы определяется потенциал Томаса-Ферми для ионов. Затем с помощью численного решения уравнения Шредингера для электронов в потенциале иона рассчитываются фазовые сдвиги, сечение рассеяния и $\tau(\epsilon)$. Из-за того, что в этом подходе используется теория Томаса-Ферми, он применим лишь для достаточно высоких температур. В этом подходе получают численные значения σ_{1DC} и K в отдельных температурных точках.

Во втором подходе для плазмы потенциал ионов считается кулоновским с верхним и нижним радиусами обрезания. Радиусы обрезания зависят от T_i и T_e ; при их выборе также учитываются эффекты вырождения и сильной

неидеальности. Во втором подходе $\sigma_{1\text{DC}}$ и K выражаются интегралами от аналитических функций.

В конденсированном состоянии электронный газ вырожденный. В сильновырожденном случае кинетический подход с τ , не зависящим от ϵ , приводит к зоммерфельдовским выражениям (2.6) и (2.11). Для расчета τ в конденсированном состоянии не годятся подходы для плазменного случая, так как необходимо учитывать когерентное рассеяние электронов на ионах. Для этой цели в работе Ли и Мо используется выражение $1/\tau(\rho, T_i) = A(\rho)T_i$, аналогичное модели Иванова-Жигилея (раздел 2.2). Для расчета коэффициента $A(\rho)$ используется некоторая не очень строгая теория, основанная на теории Займана [70], критерии плавления Линдемана и модели Томаса-Ферми. Выражение вида $1/\tau(\rho, T_i) = A(\rho)T_i$ используется и для твердой, и для жидкой фазы; формулы $A(\rho)$ для жидкой и твердой фазы отличаются постоянным коэффициентом.

В промежуточной области подходы для конденсированного состояния и плазмы некоторым образом сопрягаются (механизм интерполяции в работе [9] не представлен).

В работе Ли и Мо [9] рассматривается лишь однетемпературный случай $T_i = T_e$, однако модель может быть обобщена и на двухтемпературный случай $T_e > T_i$. Модель Ли и Мо может быть, в принципе, применена для различных металлов; в работе [9] приведены лишь результаты для алюминия.

Достоинством модели Ли и Мо является то, что она охватывает самый широкий диапазон температур ($1.1 \cdot 10^1 \div 1.1 \cdot 10^5$ кК) и плотностей ($10^{-4} \div 10^4$ г/см³).

В параграфе 5.3.4 модель Ли и Мо сравнивается с результатами КМД+КГ расчета.

2.6. Модель Апфельбаума

В области слабонеидеальной плазмы может быть применена модель Апфельбаума [10].

Модель Апфельбаума основывается на кинетическом уравнении в приближении времени релаксации с учетом квантовой статистики, степень вырождения может быть различной (аналогично [7], § 44). Учитывается зависимость времени релаксации от энергии электронов $\tau(\epsilon)$.

В отличие от модели Ли и Мо (раздел 2.5), где электрон-электронные столкновения не учитываются, в модели Апфельбаума они принимаются во внимание путем введения так называемых обобщенных коэффициентов Спитцера [10].

В модели Ли и Мо для расчета $\tau(\epsilon)$ используется некоторая средняя степень ионизации атомов. В модели Апфельбаума используется другой подход. С помощью обобщенной химической модели рассчитывается химический состав плазмы. Полное обратное время электрон-ионных столкновений рассчитывается как сумма обратных времен столкновений электронов с каждым из сортов ионов и атомов. Расчет химического состава плазмы вместо средней степени ионизации делает модель более достоверной.

Как и в модели Ли и Мо, для расчета времени столкновений электронов с каждым сортом ионов используется кулоновский потенциал с верхним и нижним радиусами обрезания. Однако, в отличие от модели Ли и Мо, при выборе радиусов обрезания не учитываются эффекты вырождения и сильной неидеальности. Поэтому модель Апфельбаума [10] можно использовать только для невырожденной (слабовырожденной) слабонеидеальной плазмы. Для алюминия при нормальной плотности (рассматривается в главе 5) модель применима лишь при $T > 100$ кК.

Модель Апфельбаума может быть применена для различных элементов,

а также смесей.

Модель Апфельбаума является высокотемпературной. В этой же работе рассматриваются достаточно низкие температуры: для алюминия при нормальной плотности расчеты проводятся при $T_i \leq T_e \leq 50$ кК (глава 5). Поэтому прямое сравнение КМД+КГ результатов, полученных в этой работе, с моделью Апфельбаума невозможно. Однако оценить, как кривые сопрягаются в промежуточной области, вполне возможно. Такая оценка проводится в параграфе 5.3.5.

2.7. Модель Поварницына для алюминия

В работе Поварницына и др. [3] предложена широкодиапазонная модель оптических свойств (диэлектрической проницаемости) и теплопроводности.

Модель Поварницына основана на интерполяции между выражением для конденсированного случая и плазменным выражением.

При температурах значительно меньше ϵ_F/k модель Поварницына сводится к выражению для конденсированного случая. В конденсированном случае выражение для диэлектрической проницаемости представляет собой формулу Друде (2.4), для теплопроводности — формулу Зоммерфельда (2.11).

Параметр τ , необходимый для формулы Друде, задается формулой:

$$\tau = \max \left(\frac{1}{AT_i + BT_e^2}, C \frac{r_0}{\sqrt{v_F^2 + kT_e/m_e}} \right). \quad (2.19)$$

При небольших T_i , T_e в формуле (2.19) больше первый аргумент, и модель Поварницына по функциональному виду сводится к модели Иванова-Жигиля (раздел 2.2). Однако, если $\frac{1}{AT_i + BT_e^2}$ становится слишком маленьким, то τ начинает определяться вторым аргументом в формуле (2.19). В условиях $T_e \ll \epsilon_F/k$ второй аргумент в (2.19) практически не зависит от температуры.

Если рассматривать равновесный случай $T_i = T_e = T$, то в случае, когда

в (2.19) больше первый аргумент, $K = \text{const}(T)$ (в пренебрежении BT^2). Постоянство K с изменением температуры характерно для металлов в твердой фазе ([66], глава IX, § 1). Когда же больше второй аргумент, $K \propto T$.

В формуле (2.19) $A = a_1 \frac{kT_i}{\hbar}$, $B = a_2 \frac{3k^2 T_e^2}{2\epsilon_F \hbar}$. Безразмерные коэффициенты a_1 , a_2 , C отличаются от единицы не более, чем на порядок. Коэффициенты для диэлектрической проницаемости и теплопроводности различны. В этом заключается недостаток модели Поварницына, так как при этом не будет получено число Лоренца $\frac{\pi^2 k^2}{3 e^2}$ (раздел 2.1). Коэффициенты в диэлектрической проницаемости подбираются для наилучшего совпадения с экспериментом (ссылки внутри [3]); в теплопроводности — для наилучшего совпадения с моделью Иногамова-Петрова. Модель Иногамова-Петрова, в свою очередь, сама строится с использованием КМД+КГ результатов (раздел 2.4).

При температурах, сравнимых с ϵ_F/k , выражение для конденсированного состояния гасится экспоненциальным образом, и плавно включается плазменное спитцеровское выражение.

Модель Поварницына, в виде, представленном выше, пригодна лишь для описания такого простого металла, как алюминий. Обычно оптические свойства других металлов настолько сложны, что их невозможно описать лишь формулой Друде (2.4). В работе Поварницына и др. [3] представлена и возможность описания более сложных металлов с помощью дополнительных добавок к формуле (2.4). Обсуждение этих возможностей, безусловно, выходит за рамки этой работы.

Модель Поварницына является широкодиапазонной: она пригодна для температур от комнатной до $\approx 10^3$ К. Учитывается и двухтемпературный случай $T_i < T_e$.

В параграфе 5.3.5 КМД+КГ результаты этой работы по теплопроводности алюминия сравниваются с моделью Поварницына.

Глава 3

Технические детали расчета

В методе расчета, используемом в этой работе, присутствует большое число технических параметров. От правильности их выбора зависит достоверность получаемых результатов. В этой главе обсуждается, какие технические параметры применяются в этой работе, и почему они выбираются именно такими.

Для достижения внутренней согласованности расчета должна быть достигнута сходимость по всем техническим параметрам. Однако, для некоторых параметров это оказывается затруднительным из-за чрезмерного времени расчета. Неполная сходимость по некоторым параметрам вносит в результат погрешность; ее оценке посвящены разделы 3.1–3.10.

Погрешность расчета оценивается для статической электропроводности σ_{1DC} жидкого алюминия при $T = 1273$ К и $\rho = 2.249$ г/см³.

В разделе 3.1 приводятся значения технических параметров, используемых при практических расчетах для этой (ρ, T) -точки. Также излагаются общие соображения об исследовании зависимости результатов от технических параметров.

В разделе 3.2 обсуждается выбор ионных конфигураций для последующего расчета переносных и оптических свойств. Статистическая погрешность расчета оценивается в 3%. Показывается, что промежуток времени между соседними выбранными конфигурациями вполне достаточен.

В разделах 3.3–3.5 обсуждается зависимость результатов от числа атомов, уширения δ -функции в формуле Кубо-Гринвуда и числа \mathbf{k} -точек. Эти технические параметры тесно связаны друг с другом, поэтому их влияние на результаты изучается совместно. В параграфе 3.5.3 приводится оценка сов-

местной погрешности, связанной с числом атомов и числом \mathbf{k} -точек: 15%.

В разделе 3.6 обсуждается зависимость результатов от псевдопотенциала и обменно-корреляционного функционала. Показывается, что вопреки подчас высказываемым предположениям, эти факторы вносят сравнительно небольшой вклад в погрешность: 5%.

В разделах 3.7–3.9 обсуждаются выбор энергии обрезания E_{cut} , выбор числа зон и процедура экстраполяции динамической электропроводности к нулевой частоте. Показывается, что эти факторы вносят исчезающе малый вклад в погрешность.

В разделе 3.10 подводятся итоги разделов 3.2–3.9. Оценивается общая погрешность расчета $\sigma_{1\text{DC}}$ жидкого алюминия при $T = 1273$ К и $\rho = 2.249$ г/см³: 23%. Основной вклад в погрешность вносит совместное влияние числа атомов и числа \mathbf{k} -точек. Для уменьшения погрешности расчета в первую очередь нужно улучшать сходимость по этим техническим параметрам.

В разделе 3.11 показывается, что если для жидкой фазы влияние числа \mathbf{k} -точек приводит к погрешности в 15%, то в твердой фазе недостаточное число \mathbf{k} -точек может привести к искажению $\sigma_1(\omega)$ в несколько раз.

В разделах 3.12–3.13 обсуждаются дополнительные технические вопросы, связанные с расчетом плотности электронных состояний и построением аппроксимации в друдевских координатах.

3.1. Исследование зависимости от технических параметров в жидкой фазе

В методе расчета, используемом в этой работе, присутствует большое число технических параметров. От правильности их выбора зависит достоверность получаемого результата. Нужно отметить, что выражение *технические параметры* ни в коем случае не эквивалентно выражению *свободные пара-*

метры. Технические параметры не подгоняются для наилучшего совпадения с какими-либо внешними (по отношению к расчету) данными по переносным и оптическим свойствам. Технические параметры улучшаются в рамках применяемого метода до тех пор, пока результат не перестанет от них зависеть. В таком случае можно говорить о достижении сходимости по техническим параметрам. Наличие такой сходимости является одним из критериев внутренней согласованности расчета. Примером технического параметра может служить плотность какой-либо из используемых вычислительных сеток.

Если же сходимость по параметрам не достигнута, то при разных их комбинациях будут получаться разные результаты. Этим в результат будет вноситься погрешность. В этой главе изучается зависимость результатов от технических параметров, и оценивается погрешность расчета. Под погрешностью расчета в этой работе подразумевается только та ее часть, которая вносится недостаточной сходимостью по техническим параметрам. Существует еще погрешность самой методики расчета, определяемая справедливостью предположений, лежащих в основе метода (раздел 1.10). Оценка этой части погрешности является гораздо более сложной и в этой работе не производится.

Систематическое исследование зависимости результатов от технических параметров и оценка погрешности расчета производится только для статической электропроводности σ_{1DC} и для одной точки на фазовой диаграмме: жидкий алюминий, $T = 1273$ К, $\rho = 2.249$ г/см³. Лишь в некоторых случаях говорится и о влиянии параметров на динамическую электропроводность $\sigma_1(\omega)$. Выбор точки связан с тем, что при близких условиях имеются результаты теплофизических измерений σ_{1DC} (раздел 4.2).

В этой работе для проведения практических расчетов при $T = 1273$ К, $\rho = 2.249$ г/см³ используется следующий набор технических параметров. В расчетной ячейке содержится 256 атомов, производится 1500 шагов КМД-

моделирования, каждый шаг по времени соответствует 2 фс. В начале моделирования ионы расставляются в узлы идеальной ГЦК решетки. При КМД-моделировании используется ультрамягкий псевдопотенциал (US) в паре с обменно-корреляционным функционалом LDA-CA. КМД-моделирование производится с одной \mathbf{k} -точкой в зоне Бриллюэна (Γ -точка), энергия обрезания составляет $E_{\text{cut}} = 100$ эВ, число зон равняется 500. Ионные конфигурации для вычисления переносных и оптических свойств выбираются через каждые 100 шагов КМД-моделирования (0.2 пс), первая конфигурация соответствует 100-му шагу моделирования (0.2 пс), всего выбирается 15 конфигураций. Детальный расчет зонной структуры производится с использованием той же пары US, LDA-CA, что и при КМД-моделировании. Зонная структура рассчитывается с одной \mathbf{k} -точкой в зоне Бриллюэна (Γ -точка), энергия обрезания составляет $E_{\text{cut}} = 200$ эВ, число зон равняется 1300. $\sigma_1(\omega)$ и $L_{mn}(\omega)$ вычисляются для частот ω от 0.005 эВ до 10 эВ с шагом по частоте в 0.005 эВ. Уширение δ -функции в формуле Кубо-Гринвуда составляет $\Delta E = 0.1$ эВ. $\sigma_{1\text{DC}}$ и L_{mn} вычисляются путем линейной экстраполяции $\sigma_1(\omega)$ и $L_{mn}(\omega)$, соответственно, к нулевой частоте.

Некоторые из указанных параметров (разделы 3.2, 3.7, 3.8) выбраны так, что возникающая погрешность вполне приемлема. Выбор других параметров, таких как число атомов и число \mathbf{k} -точек, был ограничен вычислительными ресурсами, имевшимися на момент проведения работы (раздел 3.3 и параграф 3.5.3).

В последующих разделах 3.2–3.9 исследуется зависимость $\sigma_{1\text{DC}}$ от различных технических параметров. Как осуществить такое исследование? Наиболее строго было бы провести расчеты со всевозможными техническими параметрами, и определить диапазон получающихся значений $\sigma_{1\text{DC}}$. Однако учет всех комбинаций параметров был бы чрезвычайно трудоемким.

Поэтому проводится более простое исследование. В одних случаях за-

зависимость от некоторых параметров существенно зависит от значений других параметров. Так, зависимость от числа \mathbf{k} -точек разная для различных используемых чисел атомов (параграф 3.5.3). В этом случае оценивается диапазон значений σ_{1DC} , получаемых при различных комбинациях числа \mathbf{k} -точек и числа атомов (параграф 3.5.3). В других случаях (разделы 3.2, 3.6, 3.7) зависимость от параметра исследуется при зафиксированных значениях других параметров. Затем производится (раздел 3.10) алгебраическое суммирование погрешностей, определенных для отдельных параметров. Производится именно алгебраическое, а не статистическое суммирование, так как: 1) предполагается, что воздействие каждого из параметров на результат систематическое, а не случайное; 2) производится попытка оценить максимальный диапазон, в котором может лежать значение σ_{1DC} .

Если при исследовании зависимости от некоторого технического параметра какие-то другие параметры не указаны, то их следует считать равными указанным выше.

В основном исследуется зависимость от параметров, используемых при детальном расчете зонной структуры или при расчете по формуле Кубо-Гринвуда. Зависимость от параметров, используемых при КМД-моделировании, почти не исследуется, потому что: 1) зависимость от параметров при КМД-моделировании является более слабой (продемонстрировано для E_{cut} , раздел 3.7); 2) зависимость от параметров при КМД-моделировании маскируется статистической погрешностью (обсуждается в разделе 3.2).

Результаты исследования зависимости от технических параметров обобщаются в разделе 3.10, производится оценка погрешности расчета.

Строго говоря, производимая оценка погрешности расчета справедлива только для статической электропроводности жидкого алюминия при $T = 1273$ К, $\rho = 2.249$ г/см³. Для других материалов и других точек фазовой диаграммы такое исследование нужно проводить заново. По мнению автора,

погрешность может сильно отличаться для высоких температур или сильных разрежений (подтверждение этого присутствует в разделе 4.1, рис. 4.2). Автор считает, что произведенной оценкой погрешности можно пользоваться для жидкого алюминия при плотностях, близких к нормальной, и температурах несколько выше температуры плавления.

Расчеты переносных и оптических свойств алюминия (глава 5) проведены с техническими параметрами, указанными выше. Исключение составляет число зон, которое для каждой температуры выбирается согласно процедуре, изложенной в разделе 3.8.

3.2. Ионные конфигурации

В ходе квантового молекулярно-динамического моделирования генерируются ионные конфигурации, некоторые из которых затем используются для вычисления переносных и оптических свойств (раздел 1.1).

Характерная временная зависимость полной энергии электронов и ионов $E(t)$ при КМД-моделировании жидкого алюминия представлена на рис. 3.1.

В начальный момент ионы алюминия расставляются в узлы гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. Для алюминия эта решетка соответствует основному состоянию при $T = 0$ К. При моделировании металлов удобно в начальный момент ставить ионы в узлы решетки, соответствующей 0 кК. Для веществ со сложной структурой (например, пластиков) формирование начальной конфигурации является весьма нетривиальной задачей; различные способы ее построения для пластиков обсуждаются в разделе 6.2. Случайная расстановка ионов в начальный момент имеет свои недостатки (обсуждается в разделе 6.2). Другим вариантом при моделировании металлов в жидкой фазе могла бы служить расстановка ионов в узлы решетки, неустойчивой для данного металла (например, простой кубической для алю-

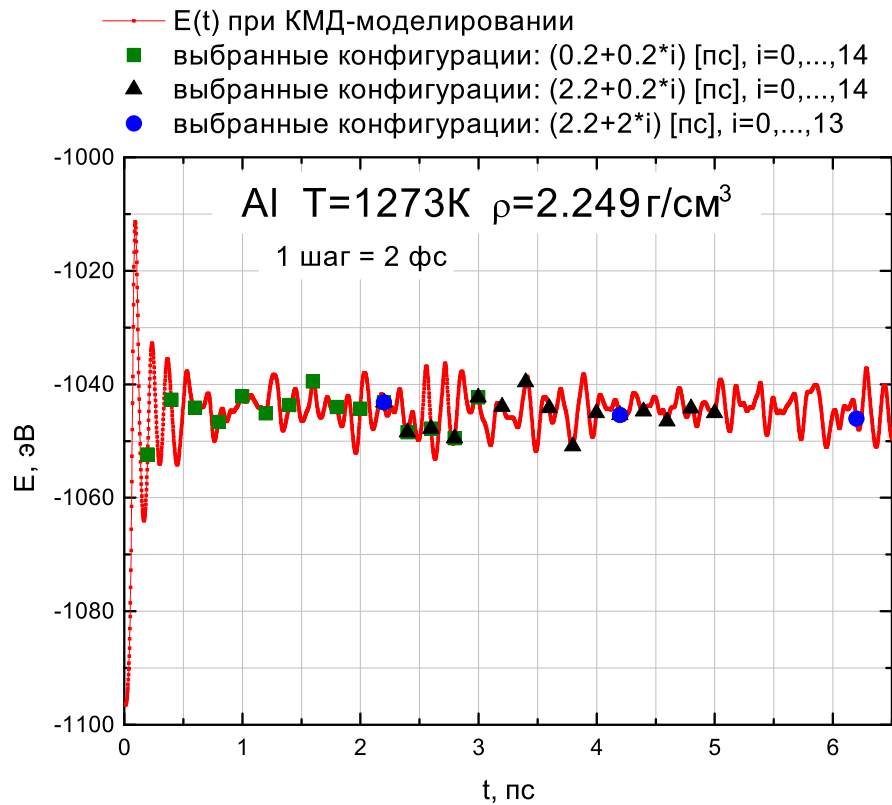


Рис. 3.1. Характерная временная зависимость энергии при КМД-моделировании жидкого алюминия. Кривая — собственно зависимость полной энергии электронов и ионов от времени $E(t)$ при КМД-моделировании. Отдельные символы — значения E для конфигураций, выбранных для расчета переносных и оптических свойств. Ионные конфигурации выбираются по формуле (3.1) с различными t_0 и Δt . ■ — $t_0 = 0.2$ пс, $\Delta t = 0.2$ пс. ▲ — $t_0 = 2.2$ пс, $\Delta t = 0.2$ пс. ● — $t_0 = 2.2$ пс, $\Delta t = 2$ пс.

миния).

Вообще говоря, влияние начальной расстановки ионов на результаты по переносным и оптическим свойствам требует дополнительного изучения. В этой работе при моделировании алюминия в начальный момент ионы всегда расставляются в узлы ГЦК решетки. Считается, что времени моделирования вполне достаточно для разупорядочивания решетки и формирования равновесных конфигураций, соответствующих данным T и ρ . Ниже содержатся косвенные подтверждения того, что такой выбор является разумным. Для жидкой фазы, безусловно, возможны и другие варианты начальной рас-

становки ионов. Для алюминия в твердой фазе, по-видимому, ГЦК-решетка является единственным возможным вариантом. Это связано с тем, что современные вычислительные ресурсы позволяют проследить эволюцию системы примерно в течение единиц-десятков пс. Поэтому если в начальный момент ионы поставить в какую-то другую конфигурацию, то за время моделирования они не успеют выстроиться в ГЦК-решетку с тепловыми возбуждениями (кристаллизация и формирование решетки являются весьма медленными процессами).

Временная зависимость энергии при КМД-моделировании (рис. 3.1) связана со взаимодействием системы с термостатом Нозе (раздел 1.5). Таким образом, зависимость $E(t)$ не имеет прямого физического смысла, а является технической — при других настройках термостата Нозе $E(t)$ была бы другой.

В этой работе для алюминия проводится 1500 шагов КМД-моделирования, каждый шаг соответствует 2 фс (раздел 3.1). Таким образом, прослеживается эволюция системы в течение 3 пс. На рис. 3.1 приведен большой участок эволюции системы, это сделано лишь в этом разделе для изучения различных вариантов выбора ионных конфигураций. На протяжении примерно 100 первых шагов решетка разупорядочивается, а энергия стремится к своему равновесному значению. Далее, на равновесном участке энергия флуктуирует вокруг своего среднего значения. Для более строгого определения того, что система пришла к равновесию, можно было бы для каждой конфигурации построить парную корреляционную функцию $g(r)$ и по ней наблюдать, как происходит разупорядочивание решетки. Однако для получения незашумленной $g(r)$ понадобилось бы проводить трудоемкое моделирование с большим числом атомов.

С равновесного участка моделирования выбираются ионные конфигурации для расчета переносных и оптических свойств. Моменты времени t_i ,

соответствующие выбираемым конфигурациям, описываются формулой:

$$t_i = t_0 + \Delta t \cdot i, \quad i = 0, \dots, N - 1. \quad (3.1)$$

Две последовательные конфигурации отстоят друг от друга на время Δt , всего выбирается N конфигураций.

В этой работе для алюминия $t_0 = 0.2$ пс, $\Delta t = 0.2$ пс, $N_{\text{conf}} = 15$ (■ на рис. 3.1). При расчете действительной части динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$ кривая $\sigma_{1_i}(\omega)$ для каждого t_i рассчитывается отдельно. Итоговая $\sigma_1(\omega)$ рассчитывается путем усреднения кривых для разных t_i :

$$\sigma_1(\omega) = \frac{1}{N_{\text{conf}}} \sum_{i=0}^{N_{\text{conf}}-1} \sigma_{1_i}(\omega). \quad (3.2)$$

Среднеквадратичное отклонение вычисленного среднего значения оценивается по формуле:

$$\Delta\sigma_{1_{\text{mean}}}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{conf}}}} \sqrt{\frac{1}{N_{\text{conf}} - 1} \sum_{i=0}^{N_{\text{conf}}-1} (\sigma_{1_i}(\omega) - \sigma_1(\omega))^2}. \quad (3.3)$$

На рис. 3.2 приведена величина $\Delta\sigma_{1_{\text{mean}}}(\omega)/\sigma_1(\omega)$ при различных частотах ω . Во всем рассматриваемом диапазоне частот значение $\Delta\sigma_{1_{\text{mean}}}/\sigma_1$ не превышает 1.6%. В этой работе при расчете погрешности оценивается диапазон, в котором может лежать значение $\sigma_1(\omega)$. Поэтому оценить статистическую погрешность в 1.6% («одна сигма») было бы недостаточно справедливо; предлагается оценка 3% («две сигмы»).

Также есть следующее соображение в пользу справедливости оценки статистической погрешности в 3%.

При моделировании в начальный момент ионы расставляются в ГЦК-решетку. Расчет является детерминированным, поэтому, казалось бы, поведение $E(t)$ в последующие моменты времени также детерминировано. На

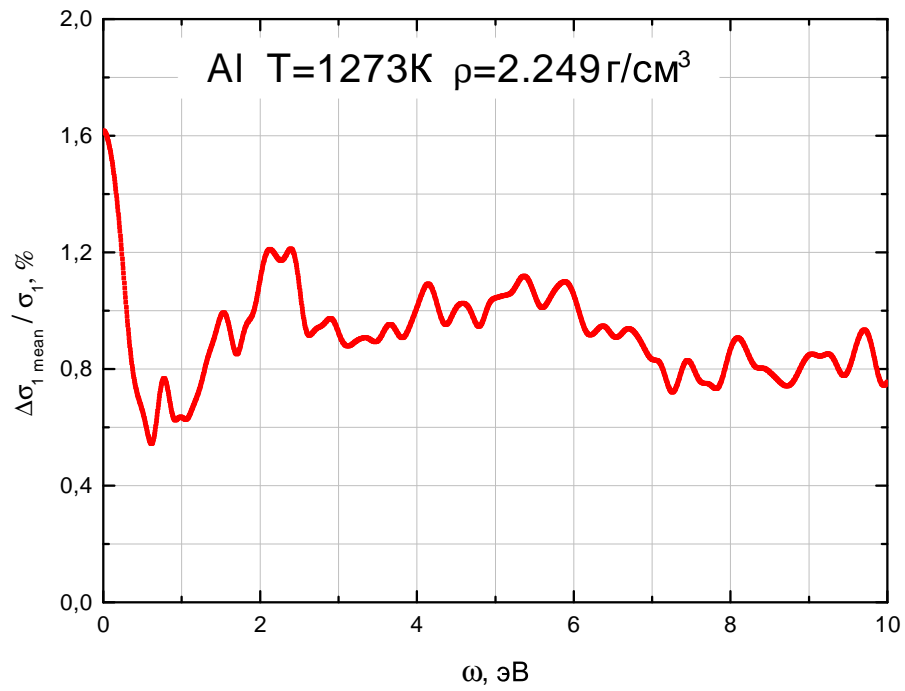


Рис. 3.2. Относительное среднеквадратичное отклонение среднего значения электропроводности $\sigma_1(\omega)$ для различных частот ω . Среднеквадратичное отклонение рассчитывается по формуле (3.3); относительное среднеквадратичное отклонение выражено в процентах.

практике, однако, оказывается, что на поведение $E(t)$ сильно влияют погрешности расчета. При запуске одной и той же версии VASP на одном и том же суперкомпьютере на одном и том же числе процессоров $E(t)$ повторяется абсолютно точно. Однако если запустить одну и ту же версию VASP на разном числе процессоров (даже на одном суперкомпьютере), то вычислительные алгоритмы КМД-моделирования будут немного отличаться; погрешности на разном числе процессоров будут также накапливаться немного по-разному. В результате $E(t)$, полученные на разном числе процессоров, сначала хорошо совпадают друг с другом; однако затем погрешности накапливаются, и кривые $E(t)$ расходятся. Среднее значение E при этом одинаковое, а конкретные положения максимумов и минимумов на $E(t)$ отличаются. Также накапливаются различия и в ионных траекториях (а именно ионные конфигурации и задают значения $\sigma_{1_i}(\omega)$). Поэтому следует понимать, что при расчете на дру-

гом числе процессоров фактически реализуется новый набор значений $\sigma_{1_i}(\omega)$. Также следует понимать, что при изменении параметров, влияющих на КМД-моделирование (например, энергии обрезания E_{cut} при КМД-моделировании) будет происходить аналогичное расхождение траекторий и реализовываться новый набор значений $\sigma_{1_i}(\omega)$. Следовательно, значения $\sigma_1(\omega)$ также будут немного различными.

Для $\rho = 2.249 \text{ г/см}^3$ и $T = 1273 \text{ К}$ проводилось следующее испытание: КМД-моделирование запускалось с одними и теми же техническими параметрами, но на разных суперкомпьютерах и на разном числе процессоров. При этом каждое новое КМД-моделирование давало новый набор ионных конфигураций, и, соответственно, новую кривую $\sigma_1(\omega)$. Отличие в значениях $\sigma_1(\omega)$ составило не более 3%. При расчете же с одним и тем же набором конфигураций, одними и теми же параметрами, но на разных суперкомпьютерах и с разным числом процессоров $\sigma_1(\omega)$ совпадали с точностью до машинной погрешности. Это подтверждает, что оценка статистической погрешности в 3% является разумной.

Также против оценки погрешности по формуле (3.3) можно высказать следующее соображение. Формула (3.3) справедлива, только если значения $\sigma_{1_i}(\omega)$ независимы. Из рис. 3.1 не очевидно, что конфигурации, следующие через $\Delta t = 0.2 \text{ пс}$, независимы. Например, могут быть выдвинуты возражения, что независимыми являются лишь такие конфигурации, промежуток Δt между которыми включает в себя много осцилляций кривой $E(t)$. $\Delta t = 0.2 \text{ пс}$, очевидно, не удовлетворяет такому критерию.

Прежде всего, даже если некоторые из близлежащих конфигураций зависимы, то это не изменит среднего значения $\sigma_1(\omega)$, получаемого для очень большого числа N_{conf} . Однако, действительно, если близлежащие конфигурации зависимы, то для того, чтобы декларировать достижение 3%-ной статистической погрешности, нужно будет взять N_{conf} гораздо большее, чем

15.

Для наиболее строгого исследования независимости $\sigma_{1_i}(\omega)$ нужно было бы рассчитать динамическую электропроводность для всех ионных конфигураций и исследовать уменьшение автокорреляционной зависимости «электропроводность–электропроводность» за время Δt . По мнению автора, такое исследование возможно с вычислительной точки зрения, однако весьма трудоемко.

Поэтому в этой работе вопрос независимости конфигураций был исследован по-другому. Было произведено длительное КМД-моделирование для 15000 шагов, что соответствует эволюции системы в течение 30 пс. На рис. 3.1 показан лишь небольшой участок (6.5 пс) такого моделирования. Далее выбирались ионные конфигурации, отстоящие друг от друга на различные Δt : 0.2 пс, 0.4 пс, 0.8 пс, 1.6 пс, 2 пс. Примеры выбранных конфигураций для $\Delta t = 0.2$ пс и $\Delta t = 2$ пс приведены на рис. 3.1. Очевидно, что на промежутке $\Delta t = 2$ пс лежит значительное число осцилляций $E(t)$. Также обычно $t_0 = 0.2$ пс, можно возразить, что к этому времени решетка еще недостаточно хорошо разупорядочилась, а энергия еще недостаточно хорошо вышла на равновесное значение. Поэтому при выборе ионных конфигураций использовалось $t_0 = 2.2$ пс (рис. 3.1). Для всех Δt были выбраны 15 ионных конфигураций (лишь для $\Delta t = 2$ пс $N_{\text{conf}} = 14$).

Результаты такого исследования приведены на рис. 3.3.

На рис. 3.3а представлена зависимость получаемых значений $\sigma_{1_{\text{DC}}}$ от промежутка между соседними выбираемыми конфигурациями Δt . Также проведена некоторая линия отсчета, ее конкретное положение не существенно; она нужна только для того, чтобы наглядно изобразить коридор в $\pm 1\%$ и $\pm 2\%$. Для $\Delta t = 0.2$ пс изображены две точки: для обычного $t_0 = 0.2$ пс и $t_0 = 2.2$ пс. Различие между ними не более статистической погрешности 3%. Различие может быть связано с двумя факторами: 1) выбраны новые ионные

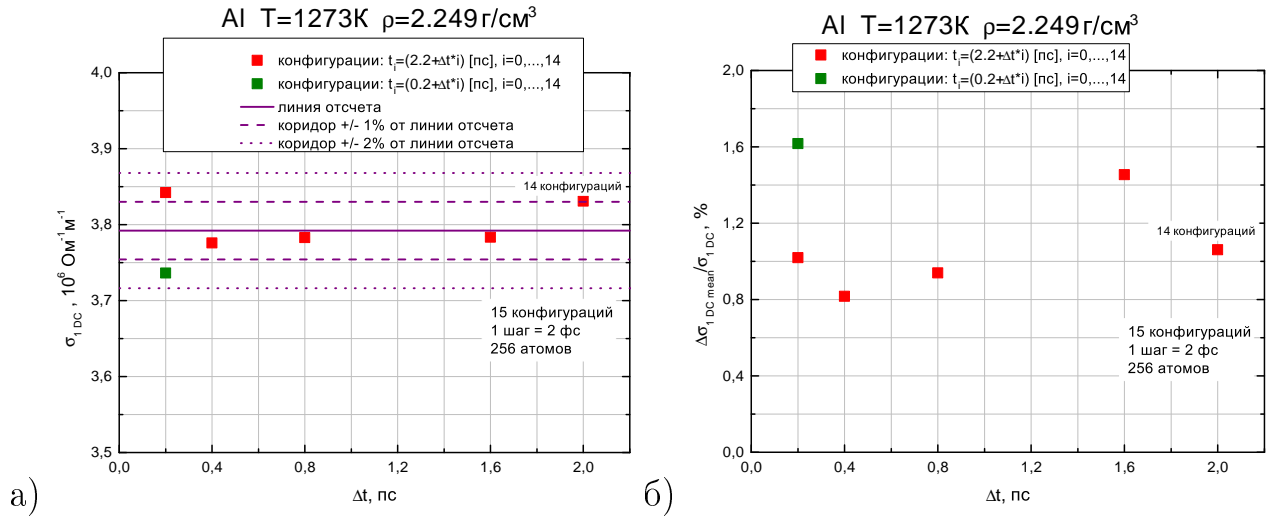


Рис. 3.3. Влияние различных способов выбора ионных конфигураций на результат. Ионные конфигурации выбираются по формуле (3.1) с различными t_0 и Δt . ■ — $t_0 = 0.2$ пс, $\Delta t = 0.2$ пс. ■ — $t_0 = 2.2$ пс, Δt отложено по оси абсцисс. (а) Среднее значение σ_{1DC} . Сплошная линия — некоторая линия отсчета, штриховая линия — коридор $\pm 1\%$, пунктирная линия — коридор $\pm 2\%$. (б) Относительное среднеквадратичное отклонение $\Delta\sigma_{1DC_{\text{mean}}}/\sigma_{1DC}$. Среднеквадратичное отклонение рассчитывалось по формуле (3.3).

конфигурации (обсуждается выше); 2) при $t_0 = 0.2$ пс, система, возможно, еще не пришла к равновесию. То, что отличие находится как раз в пределах 3%, говорит в пользу того, что влияние второго фактора невелико. Значения σ_{1DC} , полученные для всех Δt , отличаются друг от друга не более, чем на те же 3%. Это является косвенным свидетельством того, что оценка погрешности по формуле (3.3), полученная в предположении независимости σ_{1DC_i} , является справедливой.

Еще более важными являются результаты по зависимости $\Delta\sigma_{1DC_{\text{mean}}}/\sigma_{1DC}$ от Δt (рис. 3.3б). Вновь для $\Delta t = 0.2$ пс изображены две точки: для $t_0 = 0.2$ пс и $t_0 = 2.2$ пс. Отличие между ними, как и в случае среднего значения, может быть объяснено двумя факторами: 1) $\Delta\sigma_{1DC_{\text{mean}}}/\sigma_{1DC}$ сама является случайной величиной и зависит от конфигураций, используемых для ее расчета; 2) при $t_0 = 0.2$ пс, система, возможно еще не пришла к равновесию. То, что значение

при $\Delta t = 0.2$ пс, $t_0 = 0.2$ пс не сильно выбивается из значений, полученных при других Δt , $t_0 = 2.2$ пс, говорит в пользу того, что второй фактор несущественен. Значения $\Delta\sigma_{1\text{DCmean}}/\sigma_{1\text{DC}}$ для всех Δt не сильно отличаются друг от друга, не наблюдается какого-либо их систематического изменения с ростом Δt . Это свидетельствует в пользу того, что и при $\Delta t = 0.2$ пс значения $\sigma_{1\text{DC}_i}$ можно считать независимыми.

Недостатком такого исследования является то, что при расчете различных точек с рис. 3.3 некоторые конфигурации совпадали. Это заметно из рис. 3.1. Идеально было бы провести это исследование так, чтобы наборы конфигураций для различных точек с рис. 3.3 не пересекались бы.

Из обсуждения выбора ионных конфигураций, проведенного в этом разделе, можно сделать следующие выводы. Статистическую погрешность расчета $\sigma_1(\omega)$ (если определить ее как «две сигмы») можно оценить в 3%. Выбор ионных конфигураций, начиная уже с $t_0 = 0.2$ пс и с промежутком всего лишь $\Delta t = 0.2$ пс является вполне приемлемым.

3.3. Зависимость от числа атомов

Изменение числа атомов в суперячейке оказывает сильное влияние на рассчитываемые переносные и оптические свойства.

При моделировании алюминия в начальный момент задается кубическая суперячейка, состоящая из элементарных ГЦК-ячеек (раздел 3.2). Элементарная ГЦК-ячейка состоит из 4 атомов. Поэтому всего в суперячейке может быть $4n^3$ атомов, $n \in \mathbb{Z}$. В этой работе использовались ячейки с числами атомов 32, 108, 256, 500, 864, 1372.

Зависимость от числа атомов тесно связана с зависимостью от уширения δ -функции в формуле Кубо-Гринвуда ΔE и зависимостью от числа \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна. Последние две зависимости обсуждаются в двух последу-

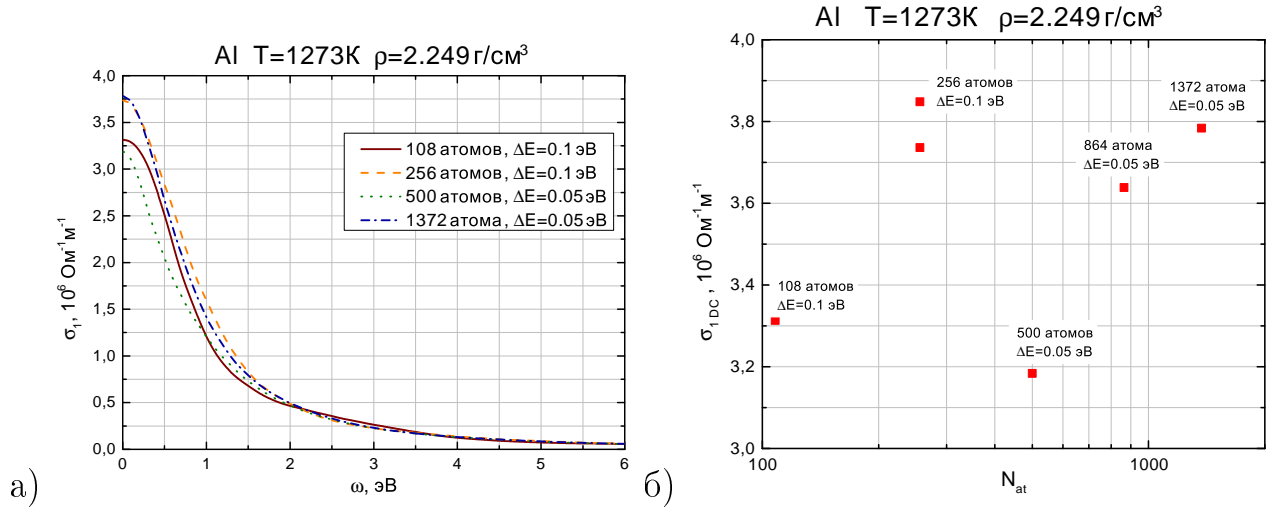


Рис. 3.4. Зависимость результатов по электропроводности от числа атомов. Число атомов лежит в пределах от 108 до 1372. 1 \mathbf{k} -точка в зоне Бриллюэна. (а) Действительная часть динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$. (б) Статическая электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$.

ющих разделах (3.4 и 3.5, соответственно). В этом же разделе зависимость от числа атомов изучается при фиксированном числе \mathbf{k} -точек — одной (Γ -точке). Для чисел атомов 108 и 256 использовалось $\Delta E = 0.1$ эВ, для чисел атомов 500, 864 и 1372 — $\Delta E = 0.05$ эВ. Для каждого фиксированного числа атомов ΔE выбиралось отдельно (процедура описана в разделе 3.4).

Зависимость результатов от числа атомов представлена на рис. 3.4.

На рис. 3.4а показана зависимость $\sigma_1(\omega)$ от используемого числа атомов. Эта зависимость существенна. При увеличении числа атомов со 108 до 256 σ_1 при частотах, близких к нулевой, увеличивается в 1.13 раз; при $\omega \approx 1$ эВ — увеличивается в 1.3 раза. При увеличении числа атомов с 256 до 500 σ_1 при частотах, близких к нулевой, уменьшается в 1.17 раз; при $\omega \approx 0.6$ эВ — уменьшается в 1.4 раза.

Столь же неутешительной выглядит и зависимость $\sigma_{1\text{DC}}$ от числа атомов (рис. 3.4б). С изменением этого параметра $\sigma_{1\text{DC}}$ изменяется сильно и немонотонным образом. Две точки для 256 атомов соответствуют КМД-моделированиям, проведенным на двух различных суперкомпьютерах; согласно изло-

женному в разделе 3.2, из-за накопления погрешности эти точки могут отличаться друг от друга на величину статистической погрешности. Точки для 256 атомов с рис. 3.4б отличаются друг от друга примерно на 3%. Число атомов представлено в логарифмическом масштабе. При изучении сходимости по параметрам разумно, если они изменяются не *на* какую-либо величину, а *во* сколько-то раз (в 2 или в 10). В логарифмическом масштабе по числу атомов сходимости не наблюдается, напротив, зависимость $\sigma_{1DC}(N_{at})$ является осциллирующей.

В этой работе основные результаты по алюминию (глава 5) были получены с 256 атомами в вычислительной ячейке. На момент получения этих результатов (2012 год) автору был доступен лишь суперкомпьютер ОИВТ РАН; расчет с 256 атомами на нем был весьма трудоемким. К этому времени в большинстве работ других авторов по алюминию использовалось не более 108 атомов. У автора имелись лишь результаты со 108 и 256 атомами. Из этих двух чисел атомов выглядело разумным считать финальными данные с бóльшим числом атомов — 256, что и было сделано. Использование 256 атомов могло приводить к тому, что результаты расчета удалялись от расчетов других авторов и экспериментальных данных (обсуждается в разделе 4.1, рис. 4.2). Подчас можно услышать мнение, что расчет нужно проводить со 108 атомами, так как в этом случае совпадение с экспериментом лучше. Учитывая сильную зависимость от числа атомов (рис. 3.4б), автор не считает такую логику правильной. Можно использовать любое число атомов, а если при каком-то числе атомов наблюдается хорошее совпадение с экспериментом (например, с точностью до 1%), то, помня о рис. 3.4б, такое совпадение следует считать случайным.

Уже после получения основных результатов по алюминию автору был предоставлен доступ к суперкомпьютеру РФЯЦ-ВНИИЭФ. На нем оказалось возможным провести расчеты с бóльшим числом атомов (вплоть до 1372). Од-

нако такие расчеты были произведены только для исследования сходимости по числу атомов при $\rho = 2.249 \text{ г/см}^3$ и $T = 1273 \text{ К}$. Для моделирования с 1372 атомами в практически интересных случаях (например T до 20 кК, глава 5), не хватит даже ресурсов суперкомпьютера РФЯЦ-ВНИИЭФ. Причем, судя по рис. 3.4б, использование большого числа атомов не приводит к каким-то заметным преимуществам.

Поэтому в этой работе за точку отсчета принимались данные, полученные для 256 атомов (раздел 3.1), а данные для большего числа атомов использовались для оценки погрешности. Исходя из рис. 3.4б, можно сказать: по сравнению со значением для 256 атомов, изменение числа атомов может привести к уменьшению $\sigma_{1\text{DC}}$ на 15%, или к увеличению на 1%.

3.4. Зависимость от уширения δ -функции

Весьма важной является зависимость рассчитанных переносных и оптических свойств (в особенности значений при $\omega \rightarrow 0$) от уширения ΔE δ -функции в формуле Кубо-Гринвуда (1.48). На рис. 3.5а приведена характерная зависимость $\sigma_1(\omega)$ от уширения δ -функции при низких частотах.

В реальном веществе число атомов настолько огромно, а зоны лежат друг к другу так близко, что удобно рассматривать переходы в непрерывном спектре. При этом формируется гладкая кривая динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$. При численном же расчете число атомов невелико, и зоны являются дискретными. Переход между каждыми двумя зонами дает свой вклад в виде δ -пика в динамическую электропроводность. Для того, чтобы получить гладкую кривую, каждый пик размазывается до ширины ΔE . Если уширение невелико (например, 0.02 эВ на рис. 3.5а), то переходы между отдельными зонами все еще заметны, и на кривой $\sigma_1(\omega)$ присутствуют осцилляции. Если же уширение ΔE взять слишком большим (например, 0.2 эВ на

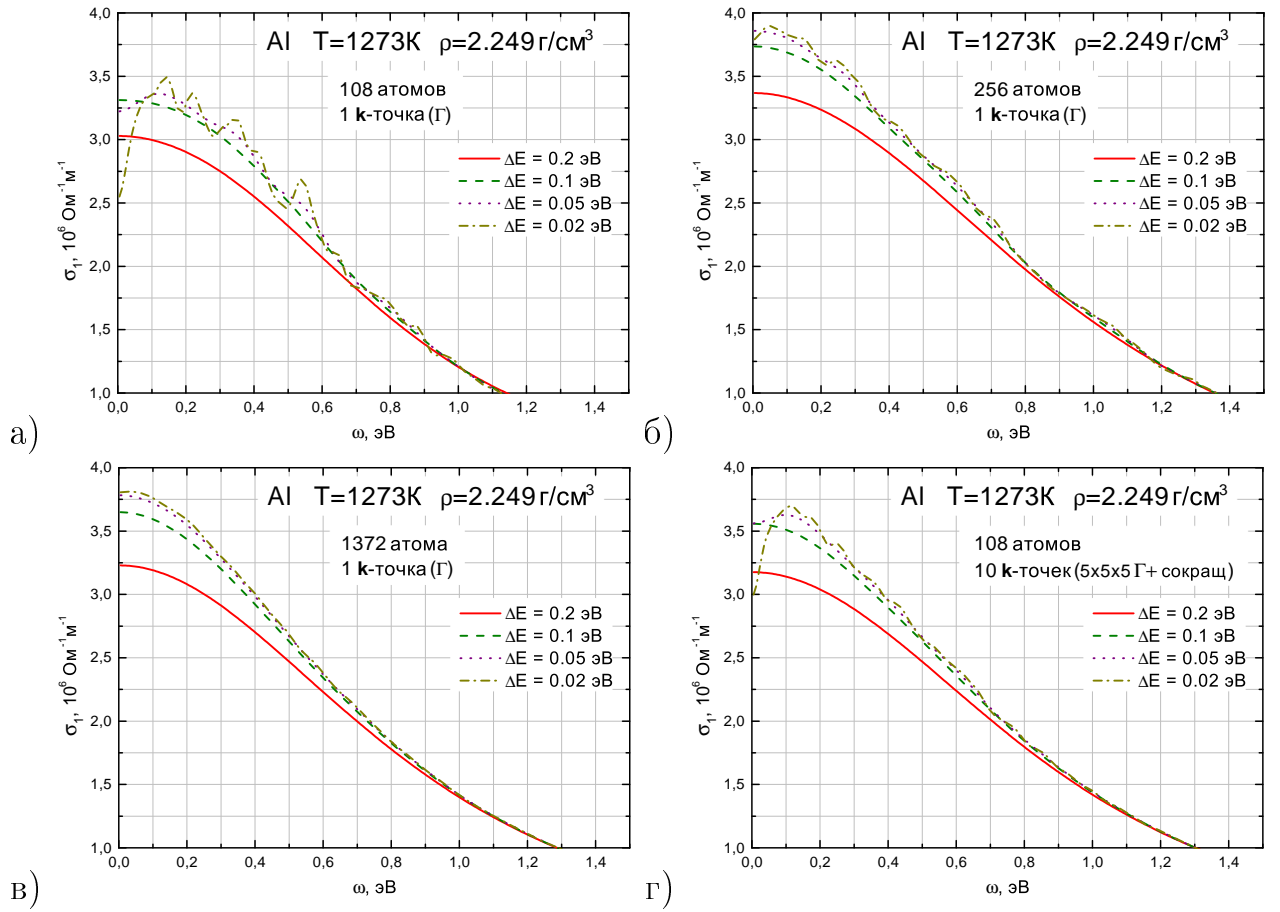


Рис. 3.5. Зависимость динамической электропроводности от уширения ΔE в формуле Кубо-Гринвуда. (а) 108 атомов, 1 \mathbf{k} -точка (Γ -точка). (б) 256 атомов, 1 \mathbf{k} -точка (Γ -точка). (в) 1372 атома, 1 \mathbf{k} -точка (Γ -точка). (г) 108 атомов, сокращенная сетка $5 \times 5 \times 5 \Gamma+$ (обсуждается в параграфе 3.5.3).

рис. 3.5а), то в каждую точку на кривой $\sigma_1(\omega)$ дает свой вклад слишком большое число переходов, что приводит к сглаживанию физической зависимости от частоты.

По мнению автора, сходимость по уширению ΔE должна быть устроена следующим образом: сначала, при уменьшении уширения, пропадает чрезмерное сглаживание физической зависимости $\sigma_1(\omega)$. Затем, при некотором значении ΔE дальнейшее уменьшение перестает влиять на динамическую электропроводность, и для некоторого диапазона ΔE получаются очень близкие (к примеру, менее 1 % отличия) кривые $\sigma_1(\omega)$. За итоговую можно взять

кривую, соответствующую любому ΔE из этого диапазона. И только при совсем маленьких ΔE наблюдается появление осцилляций.

В соответствии с написанным ранее (раздел 3.3), при переходе от некоторого значения уширения к меньшему, производится изменение ΔE в разы (примерно в 2 раза).

Рис. 3.5а соответствует результатам для 108 атомов. При достаточно высоких частотах (например, $\omega \approx 1$ эВ) действительно наблюдается картина, похожая на описанную выше. Однако при низких частотах осцилляции появляются с уменьшением ΔE ранее, чем σ_1 выходит на постоянное значение. Строго говоря, для случая на рис. 3.5а нельзя говорить о сходимости по ΔE : неизвестно, насколько еще физическая зависимость могла бы избавиться от чрезмерного сглаживания, а уже появляются осцилляции. Тем не менее, для получения результата какое-то ΔE взять все-таки нужно. В таких случаях автор этой работы брал минимальное значение ΔE такое, чтобы не возникало ни осцилляций, ни нефизического «загиба» при низких частотах. Из рис. 3.5а можно выбрать значение $\Delta E = 0.1$ эВ.

Сходимость по уширению δ -функции может быть улучшена путем увеличения числа атомов. При увеличении числа атомов число зон, приходящееся на интервал энергий электронов ϵ , возрастает. Тогда становится возможным взять меньшее значение ΔE так, чтобы, с одной стороны, физическая зависимость не сглаживалась, а с другой, осцилляции не появлялись. Подтверждением может служить рис. 3.5б (256 атомов). Здесь при большем числе атомов для тех же значений уширения, что и на рис. 3.5а, получаются более гладкие кривые. Тем не менее, и при 256 атомах нельзя говорить о достижении сходимости по ΔE : при переходе от $\Delta E = 0.1$ эВ к $\Delta E = 0.05$ эВ еще наблюдается некоторое (хотя и небольшое, 3%) изменение σ_1 при низких частотах. А уже при уменьшении ΔE еще в 2 раза, до 0.02 эВ, появляются осцилляции. Здесь было бы правильно для получения результата использо-

вать $\Delta E = 0.05$ эВ. Однако, когда автору были доступны результаты только для 108 и 256 атомов (раздел 3.3), для сравнения было удобно в обоих случаях использовать $\Delta E = 0.1$ эВ. Поэтому для 256 атомов также закрепилось значение $\Delta E = 0.1$ эВ (раздел 3.1).

О достижении сходимости по ΔE можно говорить при 1372 атомах (рис. 3.5в). Видно, что при уменьшении ΔE от 0.2 эВ до 0.05 эВ σ_1 при низких частотах изменяется, а при переходе от $\Delta E = 0.05$ эВ к $\Delta E = 0.02$ эВ — уже слабо (изменение около 1%). Это и является реализацией механизма сходимости по ΔE , описанного выше. Здесь за финальный результат можно взять любую из кривых для $\Delta E = 0.05$ эВ или $\Delta E = 0.02$ эВ (хотя кривая при $\Delta E = 0.02$ эВ все равно недостаточно гладкая). Если же взять $\Delta E = 0.1$ эВ, то это приведет к сглаживанию физической зависимости и добавлению погрешности (по сравнению с $\Delta E = 0.05$ эВ) в 4%.

При расчетах с 256 атомами используется $\Delta E = 0.1$ эВ. Это приводит к чрезмерному сглаживанию физической зависимости. Основываясь на результатах для 1372 атомов, можно оценить вносимую этим погрешность в 4%.

3.5. Зависимость от числа k -точек в жидкой фазе

В этой работе уравнения Кона-Шэма (раздел 1.2) решаются для суперячейки с большим числом атомов. Если бы число атомов в суперячейке было макроскопическим, то в качестве граничных условий для уравнений Кона-Шэма вместо (1.3) можно было бы записать:

$$\Psi(0, y, z) = \Psi(a, y, z); \quad \Psi(x, 0, z) = \Psi(x, a, z); \quad \Psi(x, y, 0) = \Psi(x, y, a). \quad (3.4)$$

Граничные условия в форме (3.4) называются граничными условиями Борна-Кармана ([18], глава 8). Именно такой подход используется в физике твердого

тела для записи граничных условий для макроскопического кристалла.

Граничные условия (1.3) сводятся к условиям Борна-Кармана (3.4) при $k_x = k_y = k_z = 0$, то есть $\mathbf{k} = 0$. Точка $\mathbf{k} = 0$ называется также Γ -точкой. Следует подчеркнуть, что в этой работе Γ -точка задает условия (3.4) для *суперячейки* с большим числом атомов ($108 \div 1372$).

Размеры макроскопического образца много больше характерной длины волны де Бройля электрона в кристалле. Поэтому даже при использовании единственной Γ -точки учитываемые длины волн образуют очень плотную сетку в пространстве длин волн.

Граничные условия для макроскопического образца можно записать в виде (1.3) и для любой другой (но единственной) \mathbf{k} -точки. Такие граничные условия также учитывали бы огромное число длин волн электронов. Эти длины волн образовывали бы настолько же плотную сетку, как и в случае условий Борна-Кармана (3.4).

На практике же число атомов в суперячейке отнюдь не макроскопическое ($108 \div 1372$), а размер суперячейки не такой уж и большой (сторона — максимум единицы нанометров). Поэтому если учитывать только одну \mathbf{k} -точку (частный случай — только Γ -точку), то учитываются лишь весьма немногие длины волн электронов. Многие другие длины волн не включаются в расчет; но их вклад мог бы существенно изменить рассчитываемую $\sigma_1(\omega)$. Для того, чтобы даже для маленькой суперячейки учесть побольше длин волн электронов, и прибегают к расчетам со многими \mathbf{k} -точками.

3.5.1. Сетки \mathbf{k} -точек

Зоной Бриллюэна для кубической суперячейки со стороной a является куб со стороной $\frac{2\pi}{a}$. Центр кубической зоны Бриллюэна — Γ -точка с координатами $(0, 0, 0)$. Координаты других \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна удобно

выражать через безразмерный вектор \mathbf{b} :

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{a}\mathbf{b}. \quad (3.5)$$

Если где-либо в этой работе (например, в параграфе 3.5.2) координаты \mathbf{k} -точек записаны в безразмерном виде, то это именно вектор \mathbf{b} , а не \mathbf{k} .

В этой работе рассматриваются равномерные сетки \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна, основанные на сетках Монкхорста-Пака [71]. Рассматривается два вида сеток — с Γ -точкой (обозначение « $\Gamma+$ ») и без Γ -точки (обозначение « $\Gamma-$ »).

Сетки с Γ -точкой задаются формулами:

$$b_x = \frac{n_x}{n_{\mathbf{k}}}; \quad b_y = \frac{n_y}{n_{\mathbf{k}}}; \quad b_z = \frac{n_z}{n_{\mathbf{k}}}, \quad (3.6)$$

где n_x , n_y и n_z независимо пробегают все целые значения из диапазона:

$$-\frac{n_{\mathbf{k}}}{2} < n_x, n_y, n_z \leq \frac{n_{\mathbf{k}}}{2}. \quad (3.7)$$

Натуральное число $n_{\mathbf{k}} \geq 1$ здесь называется размером сетки \mathbf{k} -точек. Сетка с Γ -точкой размера $n_{\mathbf{k}}$ обозначается « $n_{\mathbf{k}} \times n_{\mathbf{k}} \times n_{\mathbf{k}} \Gamma+$ ».

При $n_{\mathbf{k}} = 1$ сетка $\Gamma+$ сводится просто к Γ -точке. И для четных, и для нечетных $n_{\mathbf{k}}$ Γ -точка включается в сетку. Для нечетных $n_{\mathbf{k}}$ сетка $\Gamma+$ является симметричной относительно Γ -точки. При четных $n_{\mathbf{k}}$ ситуация немного сложнее: n_x , n_y и n_z , равные $n_{\mathbf{k}}/2$, рассматриваются, а равные $-n_{\mathbf{k}}/2$ — нет. Из-за этого может показаться, что сетка $\Gamma+$ является несимметричной относительно Γ -точки при четных $n_{\mathbf{k}}$. Однако здесь необходимо вспомнить, что в зоне Бриллюэна координата -0.5 совпадает с координатой $+0.5$. Поэтому сетка $\Gamma+$ является симметричной относительно Γ -точки и при четных $n_{\mathbf{k}}$ тоже.

Сетки без Γ -точки определяются формулами:

$$b_x = \frac{n_x - \frac{1}{2}}{n_{\mathbf{k}}}; \quad b_y = \frac{n_y - \frac{1}{2}}{n_{\mathbf{k}}}; \quad b_z = \frac{n_z - \frac{1}{2}}{n_{\mathbf{k}}}, \quad (3.8)$$

где n_x , n_y и n_z независимо пробегают все целые значения в диапазоне:

$$-\frac{n_{\mathbf{k}}}{2} < n_x, n_y, n_z \leq \frac{n_{\mathbf{k}}}{2}. \quad (3.9)$$

Сетки без Γ -точки определяются только для натуральных $n_{\mathbf{k}} \geq 2$. Сетка без Γ -точки размера $n_{\mathbf{k}}$ обозначается « $n_{\mathbf{k}} \times n_{\mathbf{k}} \times n_{\mathbf{k}} \Gamma-$ ».

Ни при четных, ни при нечетных $n_{\mathbf{k}}$ Γ -точка не включена в сетку $\Gamma-$. Если учесть, что в зоне Бриллюэна координаты -0.5 и $+0.5$ совпадают, то можно проверить, что и для четных, и для нечетных $n_{\mathbf{k}}$ сетка $\Gamma-$ симметрична относительно Γ -точки.

И сетка $\Gamma+$, и сетка $\Gamma-$ размера $n_{\mathbf{k}}$ содержат $N_{\mathbf{k}} = n_{\mathbf{k}}^3$ \mathbf{k} -точек. Веса $W(\mathbf{k})$ всех \mathbf{k} -точек для сетки размера $n_{\mathbf{k}}$ устанавливаются одинаковыми и равными $1/N_{\mathbf{k}} = 1/n_{\mathbf{k}}^3$.

Сетка $\Gamma-$ размера $n_{\mathbf{k}}$ смещена относительно сетки $\Gamma+$ того же размера на вектор $\mathbf{b} = \left(-\frac{1}{2n_{\mathbf{k}}}, -\frac{1}{2n_{\mathbf{k}}}, -\frac{1}{2n_{\mathbf{k}}}\right)$. При больших $n_{\mathbf{k}}$ обе сетки густые и смещены друг относительно друга на небольшой вектор. Поэтому выглядит разумным, что расчеты с ними при больших $n_{\mathbf{k}}$ должны давать близкие результаты.

3.5.2. Сокращение числа \mathbf{k} -точек

В этой работе также применяется сокращение числа \mathbf{k} -точек из соображений симметрии. Такое сокращение позволяет проводить расчеты для большого числа атомов и ионных конфигураций и использовать при этом достаточно густые сетки \mathbf{k} -точек. Похожая процедура упоминаются в работе [34]. Однако в работе [34] описание настолько краткое, что практически невозможно понять, какая именно сетка в итоге используется. Процедура сокращения числа \mathbf{k} -точек, изложенная ниже, была впервые предложена автором этой работы.

Прежде всего, \mathbf{k} -точки с координатами, отличающимися только знаками, сводятся в одну. Например, \mathbf{k} -точки $(-0.4, -0.2, 0.2)$ и $(0.4, 0.2, 0.2)$ сводятся в одну точку $(0.4, 0.2, 0.2)$ с весом, равным сумме весов исходных

	Полная	Сокращенная
$1 \times 1 \times 1 \Gamma+$	1	1
$2 \times 2 \times 2 \Gamma+$	8	4
$2 \times 2 \times 2 \Gamma-$	8	1
$3 \times 3 \times 3 \Gamma+$	27	4
$3 \times 3 \times 3 \Gamma-$	27	4
$4 \times 4 \times 4 \Gamma+$	64	10
$4 \times 4 \times 4 \Gamma-$	64	4
$5 \times 5 \times 5 \Gamma+$	125	10
$5 \times 5 \times 5 \Gamma-$	125	10

Таблица 3.1. Число \mathbf{k} -точек $N_{\mathbf{k}}$ для сеток различного размера: результаты процедуры сокращения числа \mathbf{k} -точек.

\mathbf{k} -точек.

Также \mathbf{k} -точки, отличающиеся лишь порядком координат, сводятся в одну. Например, \mathbf{k} -точки $(0.4, 0.2, 0.2)$ и $(0.2, 0.4, 0.2)$ сводятся в одну точку $(0.4, 0.2, 0.2)$ с весом, равным сумме весов исходных \mathbf{k} -точек.

Сокращение числа \mathbf{k} -точек производится как для сеток $\Gamma+$, так и для сеток $\Gamma-$. О том, насколько существенно сокращается число \mathbf{k} -точек, можно судить по таблице 3.1.

В качестве нестроого обоснования такой процедуры сокращения числа \mathbf{k} -точек можно предложить утверждение о том, что в жидкости (при большом числе атомов в суперячейке) нет выделенного направления. В этой же работе справедливость предложенной процедуры проверяется численно: сравниваются результаты, полученные для полных и сокращенных сеток (рис. 3.6).

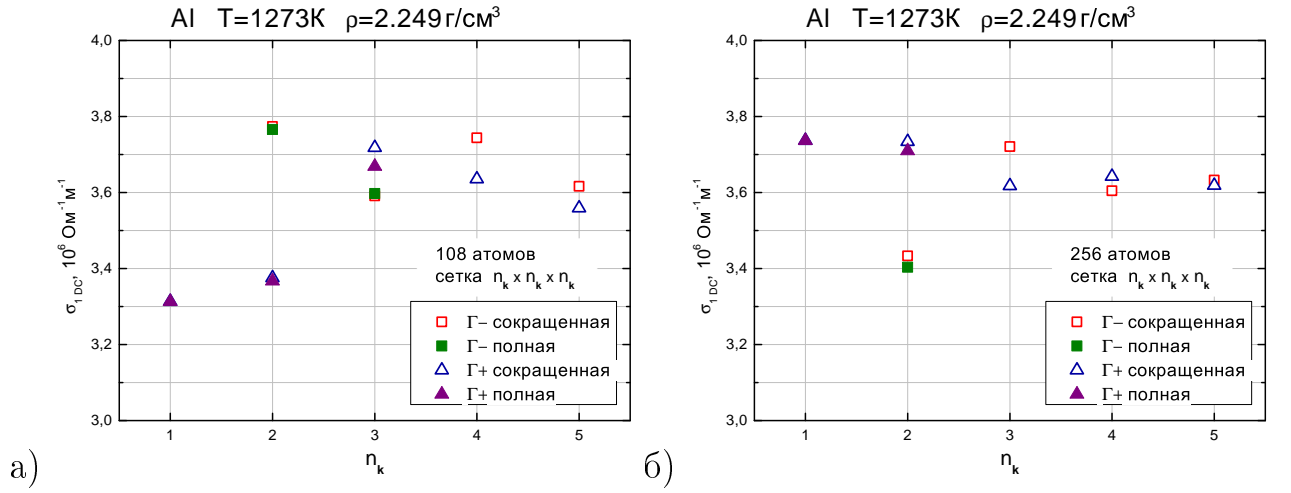


Рис. 3.6. Зависимость σ_{1DC} от размера сетки \mathbf{k} -точек $n_{\mathbf{k}}$. $\Delta E = 0.1$ эВ. Полные сетки: \blacktriangle — сетка $\Gamma+$ (3.6); \blacksquare — сетка $\Gamma-$ (3.8). Сокращенные сетки (параграф 3.5.2): \triangle — сетка $\Gamma+$; \square — сетка $\Gamma-$. (а) 108 атомов. (б) 256 атомов.

3.5.3. Результаты расчетов

Результаты по зависимости от числа \mathbf{k} -точек представлены на рис. 3.6. Зависимость от числа \mathbf{k} -точек исследовалась для расчетов со 108 атомами (рис. 3.6а) и с 256 атомами (рис. 3.6б). Во всех расчетах используется уширение δ -функции в формуле Кубо-Гринвуда $\Delta E = 0.1$ эВ.

Прежде всего, было проверено, что сокращение числа \mathbf{k} -точек (параграф 3.5.2) не приводит к существенному снижению точности расчета. Сопоставление полного и сокращенного варианта проводилось для сеток $2 \times 2 \times 2 \Gamma+$, $2 \times 2 \times 2 \Gamma-$ (для 108 и 256 атомов) и для сеток $3 \times 3 \times 3 \Gamma+$, $3 \times 3 \times 3 \Gamma-$ (108 атомов). Изменение σ_{1DC} при переходе от полной сетки к сокращенной составляет не более 1.3% (наблюдается для 108 атомов и сетки $3 \times 3 \times 3 \Gamma+$), изменение $\sigma_1(\omega)$ во всем диапазоне $0.005 \text{ эВ} \leq \omega \leq 10 \text{ эВ}$ — не более 2.2%. Таким образом подтверждается, что предложенная процедура сокращения числа \mathbf{k} -точек вносит не очень большую погрешность, и ее можно использовать при исследовании зависимости результатов от размера сетки $n_{\mathbf{k}}$.

Также из рис. 3.6 видно, что различие между сетками $\Gamma+$ и $\Gamma-$ становится все меньше по мере роста размера $n_{\mathbf{k}}$. Это подтверждает ожидания, приведенные в параграфе 3.5.1.

Для 108 атомов (рис. 3.6а) трудно говорить о достижении сходимости с ростом $n_{\mathbf{k}}$. Для 256 атомов (рис. 3.6б) с ростом $n_{\mathbf{k}}$ наблюдается поведение, похожее на сходимость. Изменения $\sigma_{1\text{DC}}$ с ростом $n_{\mathbf{k}}$ меньше, чем изменения с ростом числа атомов (рис. 3.4б).

По мнению автора, изменения $\sigma_{1\text{DC}}$ с ростом числа атомов N_{at} (рис. 3.4б) сильно связаны с изменениями с ростом числа \mathbf{k} -точек. Нестрого это можно объяснить следующим образом. При увеличении N_{at} , но использовании только Γ -точки в расчете начинают учитываться длины волн, которые при меньшем N_{at} могли бы быть учтены с помощью увеличения числа \mathbf{k} -точек.

Подтверждением этого может послужить следующий произведенный расчет. В результате КМД-моделирования ячейки со 108 атомами были получены ионные конфигурации для расчета переносных и оптических свойств. Далее для каждой из таких конфигураций была сформирована кубическая ячейка из $108 \cdot 2^3 = 864$ атомов, состоящая из повторенных 8 раз ячеек из 108 атомов. Естественно, такие конфигурации не сформировались бы при КМД-моделировании ячейки с 864 атомами. $\sigma_{1\text{DC}}$, полученная после усреднения по таким конфигурациям ($3.36689 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$) с точностью до 0.002% совпадает с $\sigma_{1\text{DC}}$, полученной для 108 атомов с полной сеткой $2 \times 2 \times 2 \Gamma+$ ($3.36682 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$); отличие во всем рассматриваемом диапазоне частот составляет не более 0.014%. Это можно понять (нестрогое объяснение), так как каждая плоская волна, соответствующая сетке $2 \times 2 \times 2 \Gamma+$ для маленькой ячейки является плоской волной, соответствующей Γ -точке для ячейки с в 2 раза большими линейными размерами. Если же провести полное КМД-моделирование с 864 атомами, разрешив ионам полностью разупорядочиться, то получается значение $\sigma_{1\text{DC}}$, отличающееся на 8% ($3.63817 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{ м}^{-1}$).

При переходе от 108 атомов к 256 ситуация сложнее. Линейные размеры ячейки изменяются в дробное число раз, и невозможно указать такую сетку \mathbf{k} -точек для ячейки из 108 атомов, которая соответствовала бы Γ -точке для ячейки из 256 атомов. Однако, по аналогии с приведенным выше переходом от 108 атомов к 864, можно качественно понять, что есть два эффекта. Первый связан с тем, что при переходе к большей ячейке с Γ -точкой, в расчет включаются длины волн, которые соответствуют сложным сеткам \mathbf{k} -точек для меньшей ячейки. Вторым эффектом связан с тем, что и ионы в большей ячейке расположены по-другому, рассматриваются другие коллективные возмущения жидкости. При переходе к макроскопическому кристаллу получается то, что обсуждалось ранее (введение к разделу 3.5): очень густую сетку \mathbf{k} -точек для маленькой ячейки можно учесть условиями Борна-Кармана (Γ -точка) для макроскопического образца.

Получается, что в зависимости $\sigma_{1DC}(N_{at})$ (рис. 3.4б) есть зависимость не только собственно от N_{at} , но и эффект от включения других длин волн электронов (связанный с другими сетками \mathbf{k} -точек). Тогда, по мнению автора, зависимость от N_{at} следовало бы изучать другим образом. Сначала нужно достигнуть сходимости по числу \mathbf{k} -точек для каждого из рассматриваемых N_{at} (хотя бы как на рис. 3.6б), а уже затем наносить на график зависимость $\sigma_{1DC}(N_{at})$. Вероятно, тогда изменения σ_{1DC} при варьировании N_{at} будут не такими сильными, как на рис. 3.6б.

Число атомов N_{at} в расчете и учитываемые длины волн (которые связаны с используемой сеткой \mathbf{k} -точек) являются связанными параметрами расчета. Поэтому нужно не алгебраически складывать погрешности от изменения N_{at} и числа \mathbf{k} -точек, а оценить диапазон σ_{1DC} , который покрывается при всевозможных N_{at} и $n_{\mathbf{k}}$ (раздел 3.1). Для чисел атомов $108 \div 256$ и $n_{\mathbf{k}}$ от 1 до 5 такая оценка диапазона уже проведена. К сожалению, пока не хватает аналогичных данных для чисел атомов $500 \div 1372$.

Погрешность оценивается относительно значения $\sigma_{1_{\text{DC}}}$ для 256 атомов и Γ -точки. Аналогично изложенному в разделе 3.3, для точки отсчета используются именно эти параметры, так как они были предельно доступными на момент проведения расчетов из главы 5. Совместное изменение числа атомов и \mathbf{k} -точек может привести к увеличению $\sigma_{1_{\text{DC}}}$ на 1% (достигается при 1372 атомах и Γ -точке) или к уменьшению на 15% (достигается при 500 атомах и Γ -точке).

В заключение необходимо сказать о влиянии числа \mathbf{k} -точек на сходимость по уширению ΔE . На рис. 3.5г приведены $\sigma_1(\omega)$ при 108 атомах, сокращенной сетке $5 \times 5 \times 5 \Gamma+$ и различных ΔE . Эти зависимости мало чем отличаются от зависимостей для соответствующих ΔE при 108 атомах и Γ -точке (рис. 3.5а). Это можно понять следующим образом. $\sigma_{1,\mathbf{k}}(\omega)$ для каждой \mathbf{k} -точки считается независимо, переходы между зонами с разными \mathbf{k} не учитываются (раздел 1.6). Для каждой отдельной \mathbf{k} -точки «густота» зон примерно такая же, как и для Γ -точки. Поэтому каждая отдельная $\sigma_{1,\mathbf{k}}(\omega)$ имеет такой же нефизический загиб при низких частотах, как и при расчете только с Γ -точкой (рис. 3.5а). Взвешенная сумма кривых с загибами при низких частотах дает, в свою очередь, также загиб при низких частотах на суммарной $\sigma_1(\omega)$. Поэтому помочь с улучшением сходимости по ΔE может только увеличение числа атомов. Выводы о том, что увеличение числа \mathbf{k} -точек не улучшает сходимости по ΔE , делались и ранее [72].

3.6. Зависимость от псевдопотенциала и обменно-корреляционного функционала

Псевдопотенциал и обменно-корреляционный функционал, используемые для расчета переносных и оптических свойств, являются важными техническими параметрами. Для того, чтобы методика расчета была внутренне

согласованной, результаты должны слабо зависеть от выбора этих технических параметров. Необходимые теоретические сведения об обменно-корреляционных функционалах приведены в разделе 1.3, о псевдопотенциалах — в разделе 1.4.

При КМД-моделировании жидкого алюминия используется ультрамягкий псевдопотенциал (US) в паре с обменно-корреляционным функционалом LDA-CA.

Выбор псевдопотенциала для детального расчета зонной структуры является более сложным вопросом. Основная трудность здесь связана с пересчетом псевдоматричных элементов оператора скорости $\langle \tilde{\Psi}_i | \nabla_\alpha | \tilde{\Psi}_j \rangle$ в полные электронные матричные элементы $\langle \Psi_i | \nabla_\alpha | \Psi_j \rangle$ (обсуждалось в разделе 1.4). В формулу Кубо-Гринвуда (1.47) должны подставляться именно полные электронные матричные элементы (раздел 1.6).

Для псевдопотенциала US пересчет псевдоматричных элементов в полные электронные не реализован в рамках пакета VASP. Поэтому для US матричные элементы рассчитываются из псевдоволновых функций $|\tilde{\Psi}_i\rangle$, содержащихся в файле WAVECAR. Расчет $\langle \tilde{\Psi}_i | \nabla_\alpha | \tilde{\Psi}_j \rangle$ производится с помощью параллельной программы, написанной автором этой работы. Из-за того, что программа параллельная, можно сравнительно эффективно использовать ресурсы суперкомпьютеров. Затем эти псевдоматричные элементы используются для расчета переносных и оптических свойств по формуле Кубо-Гринвуда.

В качестве обоснования использования псевдопотенциала US и псевдоматричных элементов можно привести два аргумента. Первый аргумент — $|\tilde{\Psi}_i\rangle$, полученные для US, удовлетворяют условию ортонормированности:

$$\langle \tilde{\Psi}_j | \tilde{\Psi}_i \rangle = \delta_{ji}. \quad (3.10)$$

Далеко не для каждого псевдопотенциала класса US такое условие ортонормированности выполняется. И то, что $|\tilde{\Psi}_i\rangle$ ему удовлетворяют, дает надежду

и на то, что рассчитанные с помощью них $\langle \tilde{\Psi}_i | \nabla_\alpha | \tilde{\Psi}_j \rangle$ тоже неплохи. Второй аргумент — результаты, полученные с использованием US и псевдоматричных элементов, находятся в хорошем согласии (ниже) с более строгим расчетом, основанным на полноэлектронных матричных элементах для псевдопотенциала PAW. Таким образом, вопрос о допустимости использования псевдопотенциала US был решен эмпирически.

Из-за того, что для других реализаций псевдопотенциала US условие (3.10) не выполняется, в этой работе US используется только для алюминия, но не для других материалов. По этой же причине даже для алюминия US используется только в паре с обменно-корреляционным функционалом LDA-SA.

Альтернативным подходом является использование псевдопотенциалов класса PAW (обсуждались в разделе 1.4). В рамках пакета VASP для псевдопотенциалов PAW реализован переход (1.20) от $\langle \tilde{\Psi}_i | \nabla_\alpha | \tilde{\Psi}_j \rangle$ к $\langle \Psi_i | \nabla_\alpha | \Psi_j \rangle$ (файл `optics.f90`). Однако до самого недавнего времени у автора были серьезные проблемы с распараллеливанием этого участка кода, из-за чего расчет был медленным. Из-за проблем с распараллеливанием для PAW в этой работе для алюминия и использовался US, несмотря на проблемы с псевдоматричными элементами, указанные выше. Для других материалов (например, пластиков, раздел 6.2) в этой работе уже использовались только псевдопотенциалы класса PAW.

При работе с PAW полноэлектронные матричные элементы $\langle \Psi_i | \nabla_\alpha | \Psi_j \rangle$, рассчитанные в `optics.f90`, затем подставляются в формулу Кубо-Гринвуда (1.47). При этом автором этой работы было устранено существовавшее в `optics.f90` нефизическое разделение на «валентные зоны» и «зоны проводимости»: теперь в `optics.f90` выводятся $\langle \Psi_i | \nabla_\alpha | \Psi_j \rangle$ для всевозможных пар i, j .

Псевдопотенциалы PAW успешно комбинировались с различными обменно-корреляционными функционалами: LDA-SA, GGA-PW91, GGA-PBE.

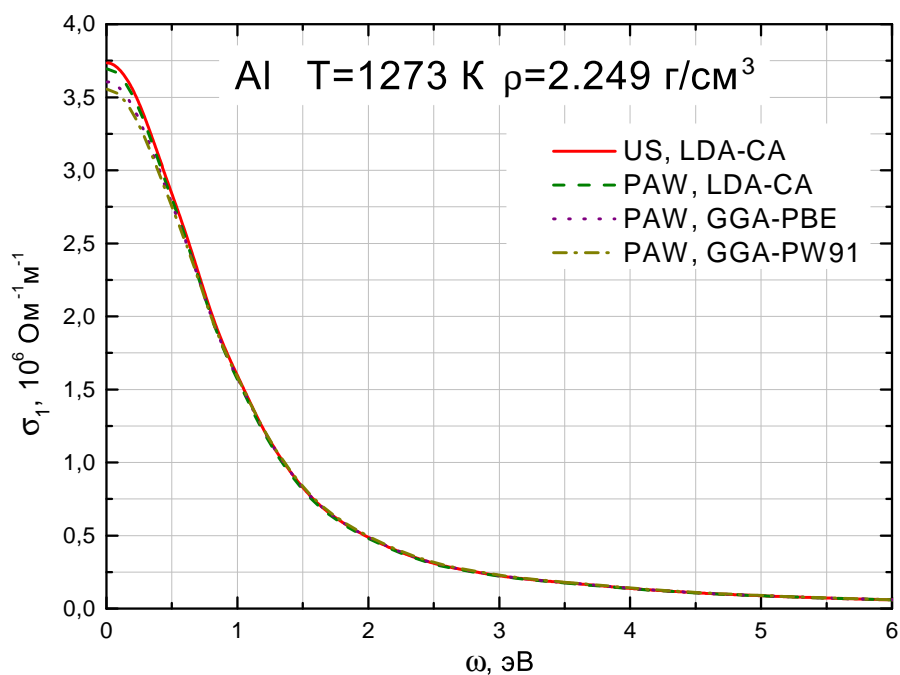


Рис. 3.7. Зависимость $\sigma_1(\omega)$ от используемого при детальном расчете зонной структуры псевдопотенциала и обменно-корреляционного функционала.

Различные обменно-корреляционные функционалы кратко обсуждались в разделе 1.3.

Результаты применения различных псевдопотенциалов и обменно-корреляционных функционалов во время детального расчета зонной структуры приведены на рис. 3.7. Во время КМД-моделирования при этом неизменно использовалась пара US, LDA-CA.

Из рис. 3.7 видно, что замена пары US, LDA-CA на другие псевдопотенциалы и обменно-корреляционные функционалы не приводит к большому изменению результатов. При всех частотах $0.005 \text{ эВ} \leq \omega \leq 10 \text{ эВ}$ изменения в $\sigma_1(\omega)$ составляют не более 5%. Максимальное изменение в σ_{1DC} (уменьшение на 5%) наблюдается при замене пары US, LDA-CA на пару PAW, GGA-PW91. Также результаты по σ_{1DC} для различных псевдопотенциалов и обменно-корреляционных функционалов сведены в таблицу 3.2.

Небольшая разница между результатами для разных псевдопотенциалов

Псевдопотенциал	Обм.-корр. функционал	σ_{1DC} , $10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$
US	LDA-CA	3.736
PAW	LDA-CA	3.695
PAW	GGA-PBE	3.605
PAW	GGA-PW91	3.555

Таблица 3.2. Значения статической электропроводности для различных псевдопотенциалов и обменно-корреляционных функционалов.

и обменно-корреляционных функционалов обосновывает методику расчета. Также этим подтверждается, что, несмотря на обозначенные выше трудности с псевдоматричными элементами, при детальном расчете зонной структуры может быть использован псевдопотенциал US.

3.7. Сходимость по энергии обрезания

В каждом файле POTCAR, задающем псевдопотенциал, его авторами указывается рекомендуемый диапазон энергий обрезания E_{cut} . Для пары US, LDA-CA, используемой при моделировании жидкого алюминия, такой диапазон $150 \text{ эВ} \leq E_{\text{cut}} \leq 250 \text{ эВ}$. Лучше всего в расчетах использовать энергию обрезания из этого диапазона.

Однако в этой работе при КМД-моделировании для ускорения расчета была использована сниженная энергия обрезания — 100 эВ. При детальном расчете зонной структуры уже применялась E_{cut} из рекомендуемого диапазона — 200 эВ (раздел 3.1).

Для того, чтобы проверить допустимость снижения E_{cut} во время КМД-моделирования, был произведен следующий расчет. E_{cut} во время КМД-моделирования была увеличена до 200 эВ (E_{cut} при детальном расчете зонной

структуры оставалась той же — 200 эВ). Это привело к изменению $\sigma_1(\omega)$ не более, чем на 3% во всем рассматриваемом диапазоне частот $0.005 \text{ эВ} \leq \omega \leq 10 \text{ эВ}$. 3% находится в пределах оценки статистической погрешности. При изменении E_{cut} при КМД-моделировании из-за накопления погрешности (обсуждается в разделе 3.2) реализуются новые ионные траектории. Поэтому изменение результатов обусловлено не только собственно изменением E_{cut} , но и статистической погрешностью. Причем так как изменение не больше статистической погрешности, о влиянии собственно E_{cut} нельзя сказать ничего определенного. Понятно только, что это влияние невелико. Зависимость от E_{cut} при КМД-моделировании не будет учитываться при оценке суммарной погрешности (раздел 3.10).

Однако не всегда можно снижать E_{cut} при КМД-моделировании. При моделировании серебра в жидкой фазе (не входит в эту работу) со сниженной энергией обрезания в вычислительной ячейке образовывалась нефизическая полость, чего не происходило при выборе E_{cut} из рекомендуемого диапазона.

Также исследовалась зависимость от E_{cut} при детальном расчете зонной структуры. Использовались значения E_{cut} : 100 эВ, 200 эВ и 400 эВ. E_{cut} при КМД-моделировании оставалась фиксированной на 100 эВ. Результаты такого исследования приведены на рис. 3.8.

Из рис. 3.8 видно, что заниженное (по сравнению с рекомендуемым диапазоном) значение $E_{\text{cut}} = 100 \text{ эВ}$ приводит к значительному, до 13%, искажению результатов. Повышение же E_{cut} с 200 эВ до 400 эВ приводит к незначительному (менее 1%) изменению $\sigma_1(\omega)$ во всем рассматриваемом диапазоне частот. Поэтому значение $E_{\text{cut}} = 200 \text{ эВ}$ из рекомендуемого диапазона действительно является оптимальным для детального расчета зонной структуры.

Однако может существовать ситуация, когда все-таки нужно поставить E_{cut} больше рекомендованного для данного псевдопотенциала. Если нужно

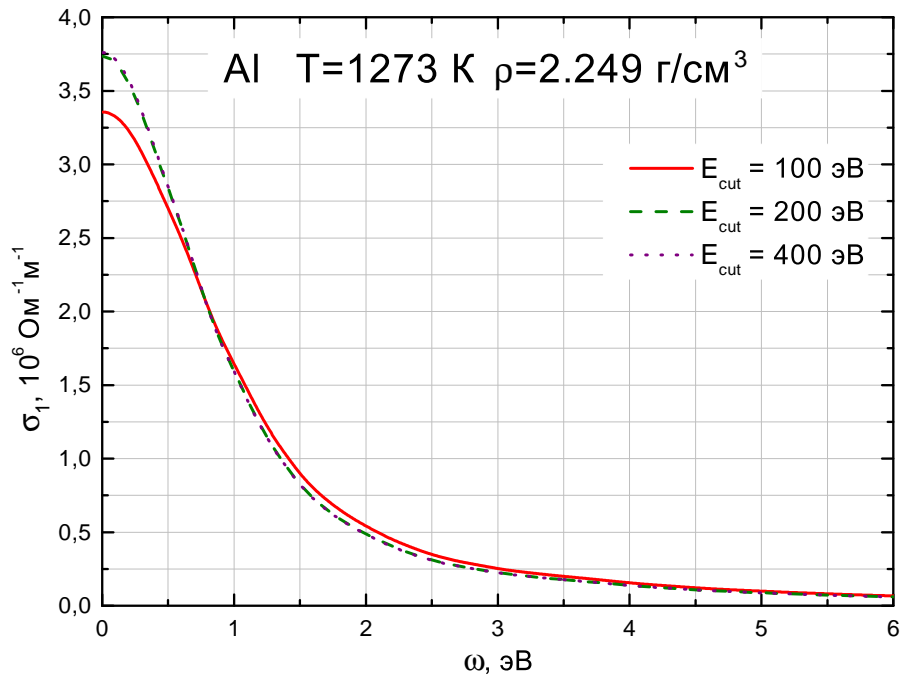


Рис. 3.8. Сходимость $\sigma_1(\omega)$ по энергии обрезания E_{cut} , используемой при детальном расчете зонной структуры.

рассчитать $\sigma_1(\omega)$ для очень высоких ω , то нужно учитывать переходы на высоколежащие зоны. Волновые функции, соответствующие этим высоколежащим зонам, имеют в своем разложении плоские волны с высокой энергией. И для того, чтобы эти волновые функции рассчитать правильно, нужно поставить высокую энергию обрезания E_{cut} .

3.8. Выбор числа зон

При расчете электронной структуры важно выбрать достаточно большое число зон. Под зоной здесь подразумевается собственное значение энергии ϵ_i и соответствующая ему волновая функция $|\Psi_i\rangle$, получаемые при решении уравнений Кона-Шэма (обсуждается в разделе 1.2).

В ходе КМД-моделирования важно, чтобы были учтены все зоны со значительными числами заполнения. Если некоторые такие зоны будут про-

игнорированы, то не будет учтен их вклад в электронную плотность, и молекулярные траектории будут рассчитаны неточно. Это, в свою очередь, может привести к неверным ионным конфигурациями, а затем и неверным значениям переносных и оптических свойств. В этой работе заполненными считаются зоны с числами заполнения не менее $f_{\min} = 5 \cdot 10^{-6}$ (стандартная точность VASP при выводе чисел заполнения). На рис. 3.9 штриховой линией изображена зависимость номера зоны от энергии электронов $n_{\text{bands}}(\epsilon)$. По-другому можно интерпретировать $n_{\text{bands}}(\epsilon)$ как число зон с энергиями меньшими или равными ϵ . Сплошной линией изображена зависимость чисел заполнения от энергии $f(\epsilon)$, рассчитываемая с помощью распределения Ферми-Дирака. Энергия электронов отсчитывается от химического потенциала. $n_{\text{bands}}(\epsilon)$ и $f(\epsilon)$ изображены для конкретной ионной конфигурации. Числа заполнения становятся меньше f_{\min} при $\epsilon - \mu \approx 1.43$ эВ, что соответствует (при округлении до сотен) 500 зонам.

Детальный расчет зонной структуры для последующего вычисления динамической электропроводности требует большего числа зон. В данной работе $\sigma_1(\omega)$ для жидкого алюминия рассчитывается при частотах до $\omega_{\max} = 10$ эВ. Из формулы Кубо-Гринвуда (1.47) следует, что в значение $\sigma_1(\omega_{\max})$ дают вклад, в том числе, переходы на зоны, лежащие на $\hbar\omega_{\max}$ выше самых верхних заполненных зон. Из-за уширения δ -функции к этой величине надо прибавить еще величину порядка $3\Delta E$. Для случая, изображенного на рис. 3.9, нужно учитывать зоны с энергиями вплоть до $\epsilon - \mu \approx 1.43 + 10 + 0.3 \approx 11.7$ эВ, что соответствует 1300 зонам.

Процедура выбора числа зон в изложенном выше виде дает весьма точные результаты. Дальнейшее увеличение числа зон при детальном расчете зонной структуры приводит к изменениям результата на уровне машинной точности. В разделе 6.4 на примере расчета других авторов показывается, к чему приводит учет недостаточного числа зон. Однако из-за того, что запол-

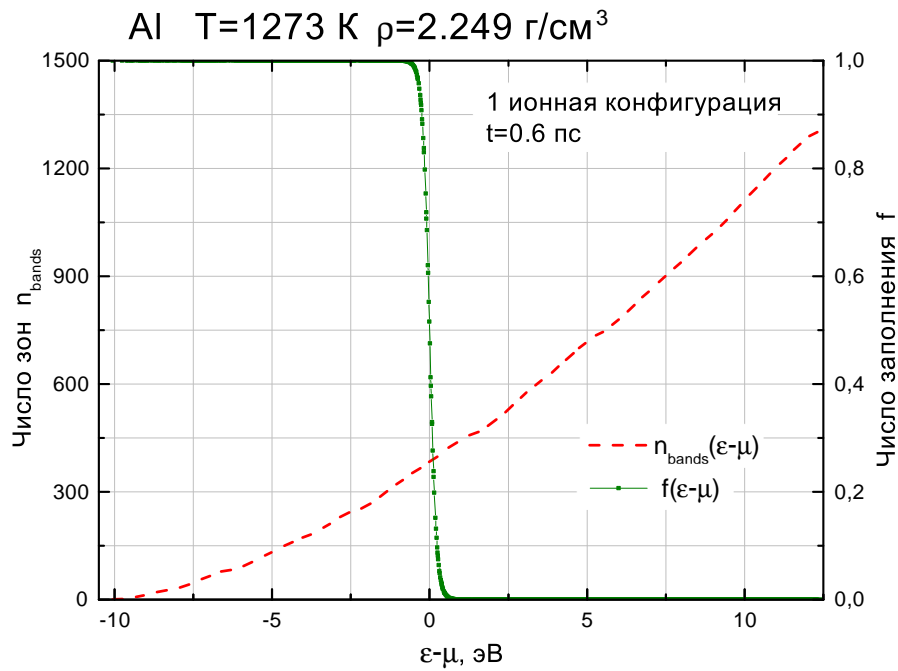


Рис. 3.9. Штриховая линия — зависимость номера зоны от энергии электронов $n_{\text{bands}}(\epsilon-\mu)$. Сплошная линия с точками — числа заполнения $f(\epsilon-\mu)$, задаваемые распределением Ферми-Дирака. Кривые приведены для 1 ионной конфигурации. Энергия электронов отсчитывается от химического потенциала μ . Точки на кривой $f(\epsilon-\mu)$ соответствуют дискретным зонам.

ненными считаются все зоны с числами заполнения больше $f_{\text{min}} = 5 \cdot 10^{-6}$, при высоких T_e приходится учитывать очень много зон. Поэтому в дальнейшем автор этой работы рассматривает возможность увеличения f_{min} с целью ускорения расчета. Однако, увеличивая f_{min} , необходимо будет тщательно изучать, какая этим вносится погрешность.

3.9. Экстраполяция к нулевой частоте

Для определения статических значений электропроводности и коэффициентов Онзагера необходима экстраполяция их динамических выражений к нулевой частоте.

Иллюстрация метода экстраполяции, используемого в этой работе, пред-

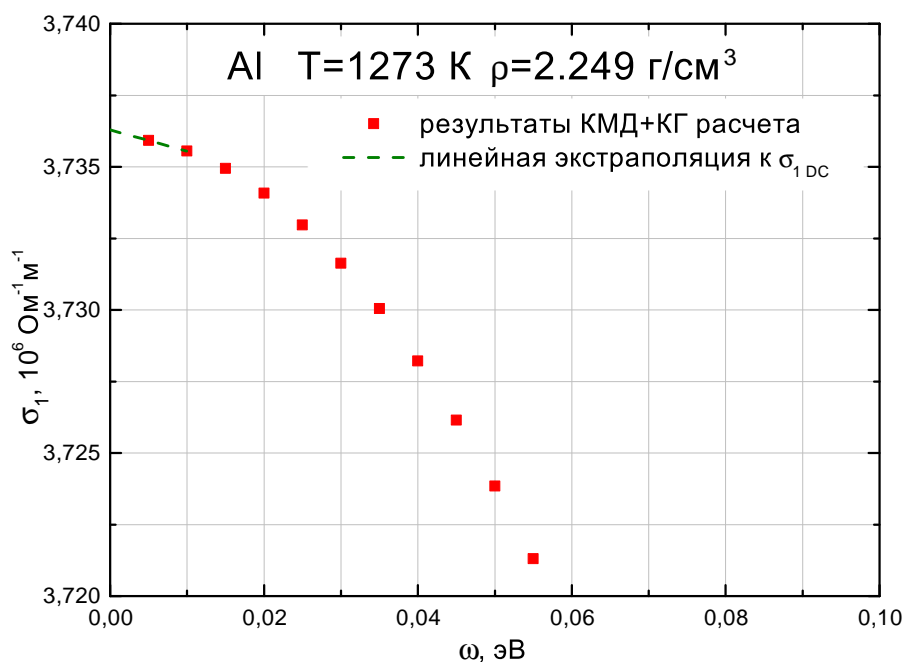


Рис. 3.10. Экстраполяция динамической электропроводности к нулевой частоте. ■ — значения $\sigma_1(\omega)$, полученные в КМД+КГ расчете. Штриховая линия — собственно экстраполяция к нулевой частоте.

ставлена на рис. 3.10. $\sigma_1(\omega)$ рассчитывается на достаточно плотной сетке по частоте (в данной работе через каждые 0.005 эВ). При правильном подборе уширения δ -функции ΔE и достаточном числе атомов $\sigma_1(\omega)$ при малых частотах плавно меняется с частотой. Производится линейная экстраполяция к σ_{1DC} по двум точкам с частотами, наиболее близкими к нулевой. Погрешность экстраполяции при этом оказывается ничтожно малой, а погрешность σ_{1DC} определяется погрешностью динамических значений, используемых для экстраполяции.

3.10. Погрешность расчета в жидкой фазе

В предыдущих разделах 3.2–3.9 было исследовано влияние основных параметров расчета на результаты. Теперь с использованием полученных данных будет произведена оценка погрешности расчета σ_{1DC} жидкого алюминия

при $T = 1273$ К и $\rho = 2.249$ г/см³. За точку отсчета принимается значение $\sigma_{1\text{DC}}$, рассчитанное с техническими параметрами, указанными в разделе 3.1.

Наибольший вклад в погрешность вносит изменение числа атомов и числа \mathbf{k} -точек. В параграфе 3.5.3 была произведена совместная оценка погрешности от изменения числа атомов и числа \mathbf{k} -точек. Эти факторы могут привести либо к уменьшению $\sigma_{1\text{DC}}$ на 15%, либо к увеличению на 1%.

Изменение псевдопотенциала и обменно-корреляционного функционала может привести к уменьшению $\sigma_{1\text{DC}}$ до 5%.

Выбор завышенного уширения δ -функции ΔE вносит погрешность +4%.

Статистическая погрешность составляет $\pm 3\%$.

Погрешности, связанные с E_{cut} , выбором числа зон при детальном расчете зонной структуры и экстраполяцией к нулевой частоте, оказываются пренебрежимо малыми.

Так как перечисленные параметры изменялись независимо, то суммарная погрешность будет оценена путем алгебраического сложения отдельных погрешностей (обсуждается в разделе 3.1). Таким образом оценивается диапазон, в котором может находиться значение $\sigma_{1\text{DC}}$, которое получилось бы при достижении сходимости по всем техническим параметрам. Факторы, увеличивающие значение $\sigma_{1\text{DC}}$, дают результирующую погрешность $1\% + 4\% + 3\% = 8\%$. Факторы, уменьшающие значение $\sigma_{1\text{DC}}$, дают результирующую погрешность $15\% + 5\% + 3\% = 23\%$.

Для увеличения точности расчета нужно, прежде всего, заниматься факторами, дающими наибольший вклад в погрешность. Такими факторами являются зависимости от числа атомов и числа \mathbf{k} -точек. Метод дальнейшего исследования этих зависимостей предложен в параграфе 3.5.3.

3.11. Зависимость от числа \mathbf{k} -точек в твердой фазе

В параграфе 3.5.3 было показано, что в жидкой фазе изменение числа \mathbf{k} -точек может приводить к изменению $\sigma_{1\text{DC}}$ на величину до 15%. В твердой фазе ситуация намного хуже: при некоторых ω недостаточно густая сетка \mathbf{k} -точек может приводить к искажению $\sigma_1(\omega)$ в несколько раз.

В этом разделе влияние числа \mathbf{k} -точек на $\sigma_1(\omega)$ будет продемонстрировано для твердого алюминия при нормальных условиях $T = 273 \text{ K}$, $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$.

Для алюминия в твердой фазе проводились лишь некоторые предварительные расчеты, поэтому технические параметры были хуже, чем для жидкой фазы (раздел 3.1). В суперячейке было 108 атомов. КМД-моделирование проводилось с шагом 2 фс. При КМД-моделировании использовались псевдопотенциал US, обменно-корреляционный функционал LDA-SA, $E_{\text{cut}} = 100 \text{ эВ}$, 1 \mathbf{k} -точка (Γ -точка). Для расчета зонной структуры выбиралась одна ионная конфигурация, соответствующая $t = 0.6 \text{ пс}$. Детальный расчет зонной структуры проводился со следующими параметрами: псевдопотенциал US, обменно-корреляционный функционал LDA-SA, $E_{\text{cut}} = 100 \text{ эВ}$. $\sigma_1(\omega)$ рассчитывалась для частот ω от 0.02 эВ до 10 эВ с шагом 0.02 эВ. Уширение δ -функции в формуле Кубо-Гринвуда составляло $\Delta E = 0.02 \text{ эВ}$.

Исследовалась зависимость результатов от сетки \mathbf{k} -точек, используемой при детальном расчете зонной структуры. Использовались сетки $\Gamma+$ (параграф 3.5.1) и процедура сокращения числа \mathbf{k} -точек (параграф 3.5.2). Зависимость рассчитанных кривых $\sigma_1(\omega)$ от используемой сетки \mathbf{k} -точек представлена на рис. 3.11.

При использовании только одной \mathbf{k} -точки (Γ -точки) высота пика при $\omega \approx 1.5 \text{ эВ}$, характерного для алюминия, оказывается завышенной в разы. Лишь при очень плотных сетках ($21 \times 21 \times 21 \Gamma+$, сокращенная) наблюдается

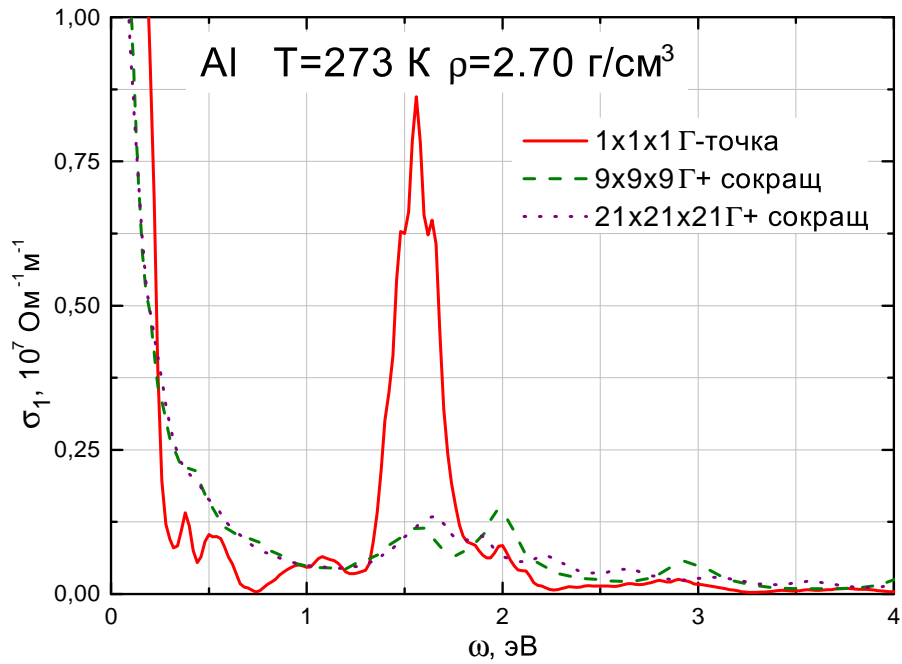


Рис. 3.11. Зависимость динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$ в твердой фазе от числа \mathbf{k} -точек. Алюминий, нормальные условия. Сетки $\Gamma+$ введены в параграфе 3.5.1; процедура сокращения числа \mathbf{k} -точек описана в параграфе 3.5.2.

нечто похожее на сходимость $\sigma_1(\omega)$ по числу \mathbf{k} -точек.

Наличие осцилляций на кривых $\sigma_1(\omega)$ объясняется следующим образом. Кривая $\sigma_1(\omega)$ формируется как сумма кривых $\sigma_{1,\mathbf{k}}(\omega)$ для отдельных \mathbf{k} -точек, взятых с весами $W(\mathbf{k})$ (формула 1.46). На кривых $\sigma_{1,\mathbf{k}}(\omega)$ присутствуют достаточно резкие пики, на рис. 3.11 приведен пример такой кривой для Γ -точки. Пики для разных \mathbf{k} -точек находятся при разных частотах. При увеличении числа \mathbf{k} -точек полное число пиков увеличивается, а вклад каждого пика (и, соответственно, его высота на суммарной кривой), уменьшается. Кривая $\sigma_1(\omega)$ покрывается частыми осцилляциями с небольшой амплитудой. При дальнейшем увеличении числа \mathbf{k} -точек должна сформироваться гладкая кривая.

На настоящий момент в твердой фазе не была получена сходимость σ_{1DC} по числу \mathbf{k} -точек. Также при расчете в твердой фазе зависимость σ_{1DC} от числа атомов является еще более сильной, чем в жидкой фазе (раздел 3.3).

В дальнейшем, безусловно, изучение сходимости результатов в твердой фазе по числу атомов и числу \mathbf{k} -точек должно быть продолжено.

3.12. Расчет плотности электронных состояний (ПЭС)

Плотность электронных состояний $g(\epsilon)$ для данной суперячейки определяется как производная $dn_{\text{bands}}/d\epsilon$. Функция $n_{\text{bands}}(\epsilon)$ определяется, как число зон с энергиями, меньшими или равными ϵ (раздел 3.8). $n_{\text{bands}}(\epsilon)$ является результатом работы пакета VASP (файл OUTCAR); ее характерный вид приведен на рис. 3.9. В этом разделе будет рассматриваться случай только одной \mathbf{k} -точки в зоне Бриллюэна (Γ -точки).

Если кривую $n_{\text{bands}}(\epsilon)$ продифференцировать с помощью схемы первого или второго порядка, то производная оказывается очень зашумленной. По мнению автора, хорошим методом расчета $g(\epsilon)$ может служить следующий.

Для совокупности дискретных зон $g(\epsilon)$ представляется в виде суммы δ -функций:

$$g(\epsilon) = \sum_{i=1}^{N_{\text{bands}}} \delta(\epsilon - \epsilon_i). \quad (3.11)$$

Для получения непрерывной $g(\epsilon)$ необходимо уширить δ -функции подобно тому, как это было сделано для $\sigma_1(\omega)$ (формула (1.48)). В случае $g(\epsilon)$ для уширения также может использоваться гауссова функция:

$$\delta(\epsilon - \epsilon_i) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta E_{\text{DOS}}} \exp\left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_i)^2}{2(\Delta E_{\text{DOS}})^2}\right). \quad (3.12)$$

Однако в этой работе при расчете ПЭС используется не гауссово уширение, а более простой метод. Вся область изменения ϵ разбивается на интервалы шириной ΔE_{rect} . Рассчитывается число зон, попадающее в каждый из таких интервалов (оно определяется с помощью построения гистограммы в программе Origin). Число зон в каждом из интервалов делится на ΔE_{rect} .

Полученное значение $g(\epsilon)$ ставится в соответствие ϵ из середины интервала. Вырождение по спину не учитывается: каждая зона учитывается 1 раз.

Такой метод фактически тоже сводится к формуле (3.11), только $g(\epsilon)$ рассчитывается в дискретных ϵ , отстоящих друг от друга на ΔE_{rect} . И для уширения используется не гауссова функция, а «прямоугольник» с шириной ΔE_{rect} :

$$\delta(\epsilon - \epsilon_i) \rightarrow \frac{1}{\Delta E_{\text{rect}}} \Pi \left(\frac{\epsilon - \epsilon_i}{\Delta E_{\text{rect}}} \right), \quad (3.13)$$

где

$$\Pi(x) = \begin{cases} 1, & |x| \leq \frac{1}{2}; \\ 0, & |x| > \frac{1}{2}. \end{cases} \quad (3.14)$$

Ширина интервалов ΔE_{rect} должна определяться из тех же соображений, что и уширение ΔE при расчете $\sigma_1(\omega)$ (раздел 3.4). ΔE_{rect} должна быть достаточно малой, чтобы физическая зависимость $g(\epsilon)$ не сглаживалась, а на кривой $g(\epsilon)$ было достаточное число точек. ΔE_{rect} не должна быть слишком малой, чтобы зависимость $g(\epsilon)$ не была зашумлена.

Рассчитываются не просто значения $g(\epsilon)$, а $g(\epsilon)/\Omega$, где Ω — объем суперячейки. Для данного материала при фиксированной плотности и температуре $g(\epsilon)/\Omega$ при каждом ϵ остается практически постоянной (за исключением некоторых флуктуаций) при изменении объема Ω . Поэтому если рассчитывать именно $g(\epsilon)/\Omega$, то можно сравнивать ПЭС, рассчитанные для различного числа атомов.

ПЭС рассчитывается для одной ионной конфигурации, выбранной с равновесного участка КМД-моделирования.

В этой работе описанным методом рассчитывается ПЭС для пластиков эффективного состава CH_2 (раздел 6.5).

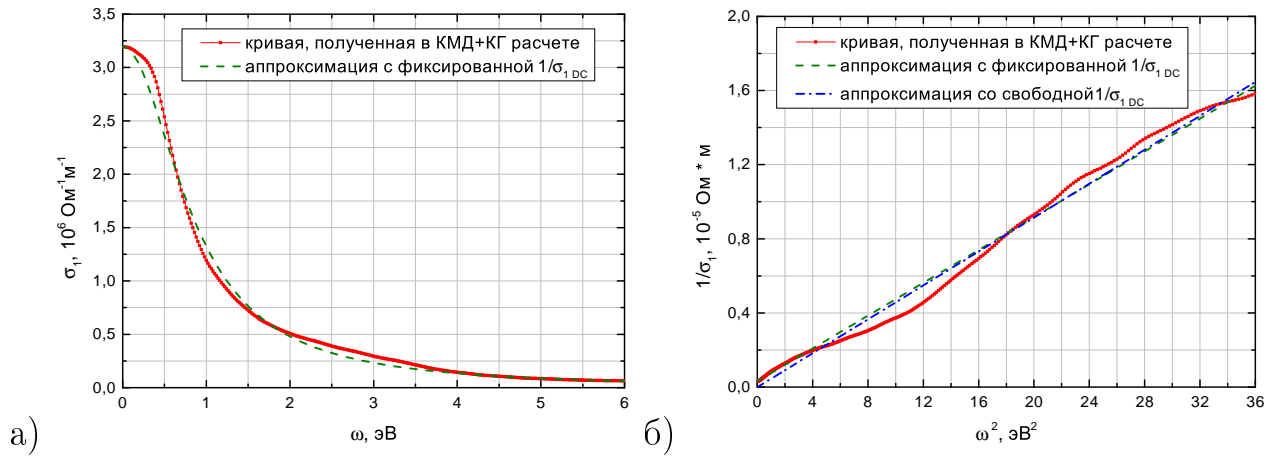


Рис. 3.12. Аппроксимация зависимости $\sigma_1(\omega)$, полученной в КМД+КГ расчете, формулой Друде (2.2). Сплошная линия — зависимость, полученная в КМД+КГ расчете. Штриховая линия — аппроксимация, полученная путем подгонки в друдевских координатах наклона прямой (при фиксированном свободном коэффициенте). (а) Координаты (σ_1, ω) . (б) Друдевские координаты $(\frac{1}{\sigma_1}, \omega^2)$. Штрихпунктирная линия — аппроксимация, полученная путем подгонки в друдевских координатах и наклона, и свободного коэффициента прямой.

3.13. Построение аппроксимации в друдевских координатах

В ходе расчетов по КМД+КГ методике может получиться кривая $\sigma_1(\omega)$, имеющая качественно друдевский вид (пример изображен сплошной линией на рис. 3.12а). Для практического применения (например, при гидродинамическом моделировании) удобно представить данные не в виде табличной зависимости $\sigma_1(\omega)$, а в виде аналитической формулы. Так как кривая имеет качественно друдевский вид, выглядит разумным аппроксимировать ее формулой Друде (2.2).

Теоретический процесс аппроксимации формулой Друде описан в разделе 2.1. Для аппроксимации формулой Друде:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\frac{n_e e^2 \tau}{m_e}}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\sigma_{1DC}}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

ее нужно линеаризовать:

$$\frac{1}{\sigma_1(\omega)} = \frac{1}{\sigma_{1\text{DC}}} + \frac{\tau^2}{\sigma_{1\text{DC}}} \omega^2.$$

Расчетную зависимость $\sigma_1(\omega)$ нужно представить в друдевских координатах $\left(\frac{1}{\sigma_1}, \omega^2\right)$ и приблизить ее прямой. Из свободного коэффициента прямой можно определить статическую электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$, а из наклона (уже зная $\sigma_{1\text{DC}}$) — эффективное время релаксации τ .

Однако на практике может оказаться, что кривая, имеющая качественно друдевский вид, в координатах $\left(\frac{1}{\sigma_1}, \omega^2\right)$ демонстрирует некоторые отличия от прямой (сплошная кривая, рис. 3.12б). Такие отличия от прямой могут приводить к сложности в построении аппроксимации по формуле Друде. Так, если зависимость, полученную в КМД+КГ расчете, приблизить прямой, подгоняя и наклон, и свободный коэффициент, то свободный коэффициент может получиться и отрицательным (штрихпунктирная прямая, рис. 3.12б). Это происходит из-за того, что в друдевских координатах значения $1/\sigma_{1\text{DC}}$ малы; и даже малые погрешности при больших ω могут сдвинуть аппроксимирующую прямую настолько, чтобы свободный коэффициент получился ошибочным.

Тем не менее, зависимость, полученную в КМД+КГ расчете, все-таки можно приблизить формулой Друде. Для этого нужно сначала $\sigma_{1\text{DC}}$ определить путем линейной экстраполяции кривой $\sigma_1(\omega)$ к нулевой частоте (процедура описана в разделе 3.9). А затем зависимость приближать прямой в друдевских координатах, зафиксировав свободный коэффициент $1/\sigma_{1\text{DC}}$ и подгоняя только наклон. Наклон при этом получается близким к получаемому при подгонке сразу двух параметров. В результате получается сравнительно неплохая аппроксимация КМД+КГ зависимости (рис. 3.12а, штриховая кривая). Такой метод приближения формулой Друде (2.2) будет использоваться в дальнейшем при построении эмпирической аппроксимации (раздел 5.2).

3.14. Основные результаты третьей главы

В третьей главе были получены следующие результаты:

1. Было произведено исследование зависимости рассчитанной статической электропроводности σ_{1DC} от технических параметров расчета. Исследование проводилось для жидкого алюминия при $T = 1273$ К и $\rho = 2.249$ г/см³.
2. Была произведена оценка погрешности расчета σ_{1DC} . Погрешность составила 23%. Погрешность вызвана недостаточной сходимостью по некоторым техническим параметрам.
3. Основной вклад в погрешность (15%) вносит зависимость от числа атомов и числа \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна. Для уменьшения погрешности расчета нужно, в первую очередь, улучшать сходимость по этим параметрам.
4. Вопреки высказываемым подчас предположениям, выбор псевдопотенциала и обменно-корреляционного функционала вносит сравнительно небольшую погрешность — 5%.

Результаты главы опубликованы в статье в рецензируемом издании [54] и сборниках тезисов.

Глава 4

Верификация расчета

Прежде чем приступать к практическим расчетам, необходимо проверить, может ли эта работа повторить результаты других авторов, полученные аналогичным методом. Также необходимо выяснить, насколько хорошо результаты этой работы согласуются со справочными и экспериментальными данными. В этой главе как раз и производятся такие сравнения для алюминия.

В разделе 4.1 результаты этой работы сравниваются с расчетами других авторов аналогичным методом. Сопоставление главным образом производится для плотного алюминия при температурах $1 \div 10$ кК. Показывается, что данные других авторов могут быть воспроизведены с отклонением не более 13% для $\sigma_1(\omega)$ и σ_{1DC} , и с отклонением $12 \div 23\%$ для K . Различия при низких температурах (1 кК) может быть объяснено сильной зависимостью результатов расчета от числа атомов и числа \mathbf{k} -точек.

В разделах 4.2–4.3 производится сравнение результатов этой работы со справочными и экспериментальными данными. Сопоставление осуществляется для алюминия при достаточно низких температурах (не выше 1550 К) и давлениях, близких к $p = 1$ бар.

В разделе 4.2 производится сравнение результатов по статической электропроводности σ_{1DC} с экспериментами при $p = 1$ бар и $T_m \lesssim T \lesssim 1500$ К. Текущие расчетные значения отличаются от экспериментальных на 11%. Разброс экспериментальных значений составляет 18%, погрешность расчета — 23%. Основной вклад в погрешность расчета вносит зависимость от числа атомов и числа \mathbf{k} -точек. Некоторые расчеты других авторов аналогичным методом дают хорошее совпадение с экспериментом даже при небольшом числе

атомов. В разделе 4.2 показывается, что такое совпадение является случайным. Экспериментальное значение производной $d\sigma_{1DC}/dT$ воспроизводится в этой работе, погрешность ее расчета при этом составляет не меньше коэффициента 1.4.

В разделе 4.3 производится сравнение с экспериментальными данными по оптическим свойствам.

В жидкой фазе сравнение проводится с отдельным экспериментом при $T = 1550$ К, $p = 0.4$ бар. Отличие расчетных данных по $\sigma_1(\omega)$ от экспериментальных описывается коэффициентом $1.3 \div 1.65$.

Хотя расчеты этой работы для твердой фазы носят лишь предварительный характер, производится и сравнение со справочными данными для нормальных условий (раздел 4.3). Главная сложность расчетов в твердой фазе — недостаточно хорошая сходимость по числу \mathbf{k} -точек и числу атомов.

Представляется, что основное направление улучшения расчета при низких температурах — увеличение числа атомов и числа \mathbf{k} -точек.

4.1. Сравнение с расчетами других авторов

Было произведено сравнение результатов по $\sigma_1(\omega)$ с известной работой Дежарли и др. [31]. $\sigma_1(\omega)$ была рассчитана для двух точек на фазовой диаграмме, приведенных в [31]: $\rho = 0.5$ г/см³, $T = 20$ кК и $\rho = 1$ г/см³, $T = 10$ кК.

Для тех параметров моделирования, значения которых указаны в работе [31], использовались близкие значения (таблица 4.1). Следует отметить, что расчет производился с тем же числом атомов, тем же числом \mathbf{k} -точек, с теми же псевдопотенциалом и обменно-корреляционным функционалом и тем же вычислительным пакетом, что и в работе [31].

Таблица 4.1. Технические параметры, использованные в этой работе, в сравнении с параметрами из работы [31].

Параметр	Эта работа	Дежарли и др. [31]
Число атомов для $\rho = 0.5 \text{ г/см}^3$, $T = 20 \text{ кК}$	32	32
Число атомов для $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, $T = 10 \text{ кК}$	108	108
Шагов моделирования	1500	не указано
Шаг КМД-моделирования	2 фс	не указано
Псевдопотенциал при КМД	US	US
Обм.-корр. функционал при КМД	LDA-CA	LDA-?
k -точек при КМД	1 (Г-точка)	1 (Г-точка)
E_{cut} при КМД	100 эВ	129 эВ
Ионных конфигураций для расчета $\sigma_1(\omega)$	15	10 ÷ 20
Δt между соседними конфигурациями	0.2 пс	~ 0.05 ÷ 0.1 пс
Псевдопотенциал при детальном расчете зонной структуры	PAW	PAW
Обм.-корр. функционал при расчете зонной структуры	GGA-PW91 / GGA-PBE	GGA-PW91
E_{cut} при детальном расчете зонной структуры	200 эВ	180 эВ
k -точек при детальном расчете зонной структуры	1 (Г-точка)	1 (Г-точка)
Число зон	см. раздел 3.8	не ясно

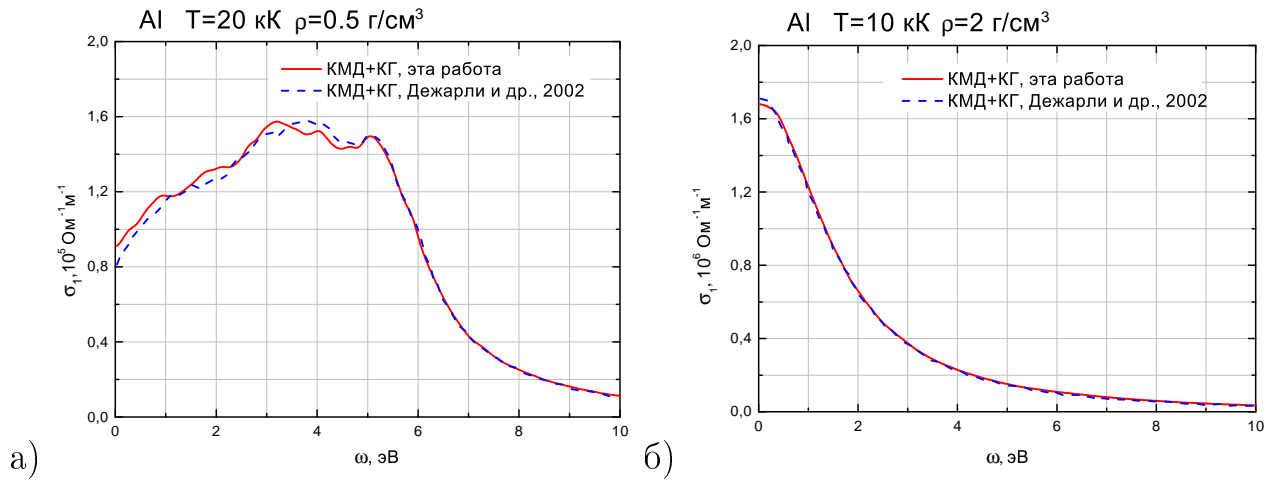


Рис. 4.1. Сравнение кривых $\sigma_1(\omega)$, полученных в этой работе, с результатами Дежарли и др. [31]. Сплошная линия — результаты этой работы; штриховая линия — результаты Дежарли и др. [31]. (а) $\rho = 0.5 \text{ г/см}^3$, $T = 20 \text{ кК}$. (б) $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, $T = 10 \text{ кК}$.

Параметр	Эта работа	Дежарли и др. [31]
Уширение δ -функции ΔE	$\Delta E = 0.1 \text{ эВ}$, см. раздел 3.4	не указано
Вычислительный пакет (КМД и расчет зонной структуры)	VASP	VASP
Формула Кубо-Гринвуда для расчета $\sigma_1(\omega)$	(1.47)	(1.47)

Результаты сравнения с работой [31] приведены на рис. 4.1. Визуально кривые $\sigma_1(\omega)$, полученные в этой работе, с хорошей точностью совпадают с кривыми из [31].

Если говорить о количественном сравнении, то для $\rho = 0.5 \text{ г/см}^3$, $T = 20 \text{ кК}$ (рис. 4.1а) максимальное расхождение (13%) наблюдается для низких частот. При $1 \text{ эВ} \leq \omega \leq 10 \text{ эВ}$ отличие составляет не более 4%.

Для $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, $T = 10 \text{ кК}$ (рис. 4.1б) при $0.02 \text{ эВ} \leq \omega \leq 3 \text{ эВ}$ отличие составляет не более 3%. При $6 \text{ эВ} \leq \omega \leq 10 \text{ эВ}$ расхождение составляет $8 \div 12\%$.

Также было произведено сравнение результатов по σ_{1DC} и K с известной работой Рекуль и Крокомбе [32]. В работе [32] приведены значения $\sigma_{1DC}(T)$ и $K(T)$ при $1 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ и $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$. Плотность 2.35 г/см^3 соответствует давлению в 1 бар при $T = 1 \text{ кК}$.

При расчете использовались технические параметры, указанные в разделе 3.1; они же будут использоваться и в дальнейшем при расчете свойств двухтемпературного алюминия (глава 5). Используемые технические параметры во многом не совпадают с приведенными в работе [32] (таблица 4.2).

Таблица 4.2. Технические параметры, использованные в этой работе, в сравнении с параметрами из работы [32].

Параметр	Эта работа	Рекуль, Крокомбе [32]
Число атомов	256	108
Время КМД-эволюции системы	3 пс (1500 шагов)	1 пс (?)
Шаг КМД-моделирования	2 фс	не указано
Псевдопотенциал при КМД	US	PAW
Обм.-корр. функционал при КМД	LDA-SA	GGA-PW91
\mathbf{k} -точек при КМД	1 (Γ -точка)	1 (Γ -точка)
E_{cut} при КМД	100 эВ	300 эВ
Заполненными считаются зоны с числами заполнения больше	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-6}
Вычислит. пакет (КМД)	VASP	VASP
Ионных конфигураций для расчета σ_{1DC} и K	15	не указано

Параметр	Эта работа	Рекуль, Крокомбе [32]
Шагов между соседними конфигурациями	100 (0.2 пс)	не указано
Псевдопотенциал при расчете зонной структуры	PAW	TM (Trouillers-Martins)
Обм.-корр. функционал при расчете зонной структуры	LDA-CA	GGA-PBE
E_{cut} при расчете зонной структуры	200 эВ	165 эВ
k -точек при расчете зонной структуры	1 (Γ -точка)	сетка $2 \times 2 \times 2$
Уширение δ -функции ΔE	0.07 ÷ 0.1 эВ, см. раздел 3.4	не указано
Вычислительный пакет (расчет зонной структуры)	VASP	ABINIT
Экстраполяция к нулевой частоте	линейная, см. раздел 3.9	по формуле Друде (?)

Результаты сравнения с работой Рекуль и Крокомбе [32] приведены на рис. 4.2. Визуально можно отметить, что качественно результаты совпадают. Однако присутствует некоторое количественное расхождение.

Количественное сравнение данных дает следующие результаты. Для $\sigma_{1\text{DC}}$ (рис. 4.2а) в диапазоне $2 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ результаты этой работы превышают результаты [32] на $9 \div 11\%$. При $T = 1 \text{ кК}$ такое превышение составляет 7% .

Для K (рис. 4.2б) в диапазоне $1.5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ результаты этой работы превышают результаты [32] на $12 \div 19\%$. При $T = 1 \text{ кК}$ превышение

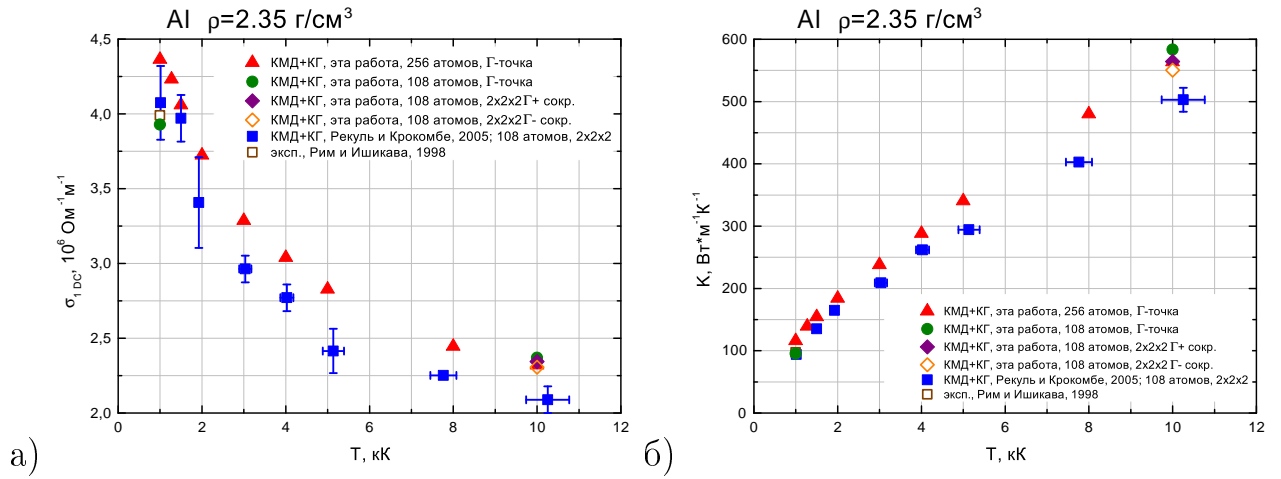


Рис. 4.2. Сравнение переносных свойств, полученных в этой работе, с результатами работы Рекуль и Крокомбе [32]. Результаты этой работы, КМД+КГ: \blacktriangle — 256 атомов, Γ -точка; \bullet — 108 атомов, Γ -точка; \blacklozenge — 108 атомов, сетка \mathbf{k} -точек $2 \times 2 \times 2$ $\Gamma+$ сокращенная; \blacklozenge — 108 атомов, сетка \mathbf{k} -точек $2 \times 2 \times 2$ $\Gamma-$ сокращенная. \blacksquare — [32], КМД+КГ, 108 атомов, сетка \mathbf{k} -точек $2 \times 2 \times 2$. \square — эксперимент Рима и Ишикавы, [73]. (а) Статическая электропроводность σ_{DC} . (б) Теплопроводность K .

составляет 23%.

В главе 3 была исследована зависимость результатов от технических параметров при $T = 1273$ К и $\rho = 2.249$ г/см³. Было выяснено, что максимальный вклад (15%) в погрешность вносит совместное влияние числа атомов и числа \mathbf{k} -точек (параграф 3.5.3 и раздел 3.10). Это наводит на мысль проверить, не вызвано ли расхождение с [32] разными используемыми числами атомов и \mathbf{k} -точек при детальном расчете зонной структуры (таблица 4.2).

При $T = 1$ кК уменьшение числа атомов до 108 (при Γ -точке) приводит к уменьшению σ_{DC} в 1.11 раз, а K — в 1.21 раз (рис. 4.2). В результате совпадение с [32] при $T = 1$ кК становится гораздо лучше.

Ситуация при высоких температурах сложнее. При $T = 10$ кК помимо расчета с 256 атомами и Γ -точкой были произведены расчеты: со 108 атомами и Γ -точкой, 108 атомами и сокращенной сеткой $2 \times 2 \times 2$ $\Gamma+$, 108 атомами и сокращенной сеткой $2 \times 2 \times 2$ $\Gamma-$. Сетки $\Gamma+$ и $\Gamma-$ обсуждались в пара-

графе 3.5.1, а процедура сокращения числа \mathbf{k} -точек — в параграфе 3.5.2. Результаты приведены на рис. 4.2. Различия от использования различного числа атомов и различного числа \mathbf{k} -точек составляют 3% для $\sigma_{1\text{DC}}$ (против 15% при $T = 1273$ К, $\rho = 2.249$ г/см³, параграф 3.5.3), и 6% для K . Эти изменения меньше отличия от работы [32], и, соответственно, не способны объяснить имеющееся расхождение.

В работе Рекуль и Крокомбе [32] существует еще ряд параметров, отличающихся от этой работы (таблица 4.2). В работе [32] используется псевдопотенциал Труйе-Мартинса (Trouiller-Martins), не поддерживаемый в пакете VASP. Расчеты же пакетом ABINIT, используемым в [32], в этой работе не проводились. Соответственно, расхождение, вызванное разницей в используемых псевдопотенциалах и вычислительных пакетах, не оценивалось.

В работе [32] утверждается, что $\sigma_{1\text{DC}}$ рассчитываются из $\sigma_1(\omega)$ путем экстраполяции к нулевой частоте по формуле Друде. Однако в этой работе (раздел 3.13) было показано, что такая процедура сопряжена с большими погрешностями. Рассчитываемое значение $\sigma_{1\text{DC}}$ может существенно зависеть от диапазона частот, используемого для аппроксимации по формуле Друде. Поэтому процедура экстраполяции к нулевой частоте может служить источником погрешности, приводящей к расхождению с этой работой.

На рис. 4.2 приведена экспериментальная точка [73]. Сравнение с ней будет обсуждаться далее (раздел 4.2).

В работе [32] приведены зависимости рассчитанного числа Лоренца от температуры. В этой работе были также рассчитаны числа Лоренца, результаты сравнения приведены на рис. 4.3.

При $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ результаты этой работы с хорошей точностью (погрешность не более 1%) совпадают с идеальным числом Лоренца. Совпадение наблюдается для расчетов как с 256 атомами, так и со 108. Столь же хорошее совпадение (погрешность не более 2%) наблюдается и в работе [32].

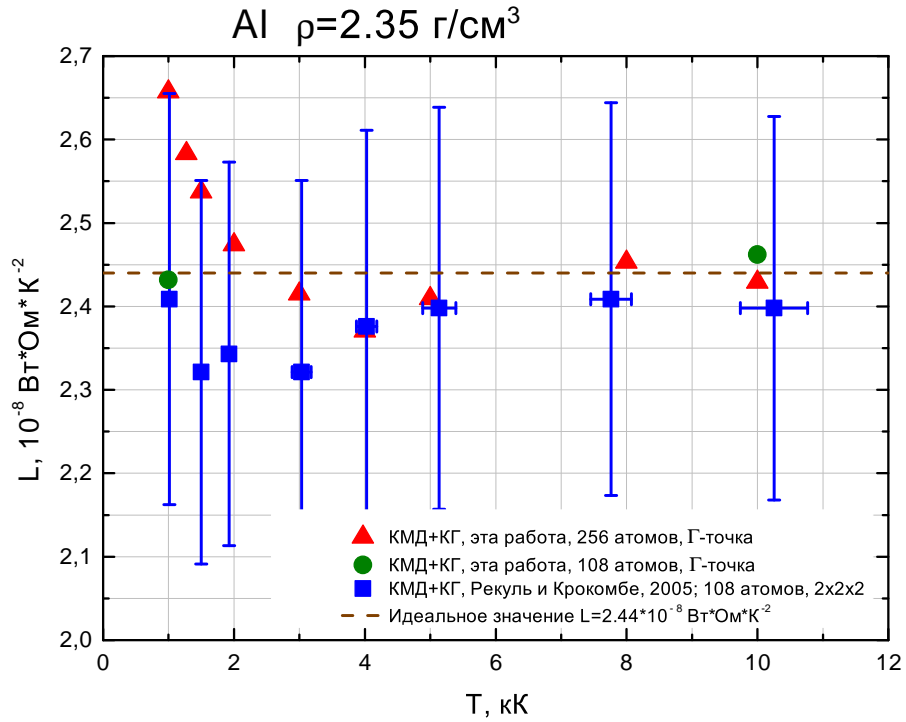


Рис. 4.3. Сравнение чисел Лоренца, рассчитанных в этой работе, с работой Рекуль и Крокомбе [32] и идеальным значением числа Лоренца. \blacktriangle — эта работа, 256 атомов, Γ -точка; \bullet — эта работа, 108 атомов, Γ -точка. \blacksquare — [32], КМД+КГ, 108 атомов, сетка \mathbf{k} -точек $2 \times 2 \times 2$. Штриховая линия — идеальное значение числа Лоренца $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$.

При низких температурах $1 \text{ кК} \leq T \leq 2 \text{ кК}$ результаты этой работы, рассчитанные с 256 атомами, систематически превышают (на величину до 8%) идеальное число Лоренца. Результаты работы [32] ниже идеального числа Лоренца на величину до 5%. Причины расхождения с работой [32] обсуждались выше для $\sigma_{1\text{DC}}$ и K , и для низких температур могут быть объяснены различием в используемом числе атомов. Действительно, для $T = 1 \text{ кК}$ число Лоренца, рассчитанное со 108 атомами, гораздо ближе и к результату из работы [32], и к идеальному значению (рис. 4.3). Однако, по мнению автора, это не значит, что расчеты со 108 атомами лучше, чем с 256. Хорошее совпадение с идеальным числом Лоренца для 108 атомов является случайным. В действительности, нужно достигнуть сходимости по числу атомов и числу \mathbf{k} -точек, и только после этого можно будет говорить о хорошем или плохом

совпадении с идеальным числом Лоренца.

4.2. Сравнение с экспериментальными данными по статической электропроводности

После того, как было показано, что эта работа может повторить результаты других авторов (раздел 4.1), было произведено сравнение с экспериментом. Зависимость результатов этой работы от технических параметров была лучше всего исследована для жидкой фазы (глава 3), поэтому сравнение с экспериментом также в основном проводилось для жидкой фазы.

Прежде всего, было произведено сравнение с экспериментальными и справочными данными по $\sigma_{1\text{DC}}$ для жидкого алюминия при нормальном давлении $p = 1$ бар. Результаты сравнения приведены на рис. 4.4. Справочные и экспериментальные данные на рис. 4.4 взяты из справочника [69], обзора [74] и экспериментальных работ [73, 75].

В справочнике «Физические величины» ([69], таблица 21.6) приведены данные по $\sigma_{1\text{DC}}$ жидкого алюминия при $973 \text{ K} \leq T \leq 1473 \text{ K}$. Значения заимствованы из более раннего и недоступного справочника Ландольта-Бёрнштайна [76]. Эти данные отмечены на рис. 4.4 символами \blacklozenge .

В обзоре Десаи и др. [74] произведено обобщение большого числа экспериментальных работ и предложены рекомендованные значения $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ при $1 \text{ K} \leq T \leq 2000 \text{ K}$. На рис. 4.4 сплошной линией изображен фрагмент данных Десаи и др. для $933 \text{ K} = T_m \leq T \leq 1500 \text{ K}$, где $T_m = 933 \text{ K}$ — температура плавления алюминия.

В экспериментальной работе Рима и Ишикавы [73] заряженный образец удерживался в электростатическом левитаторе. Нагрев и плавление образца осуществлялись с помощью излучения мощной дуговой лампы. Эксперимент проводился в вакууме (точнее, при давлении паров образца). Температура

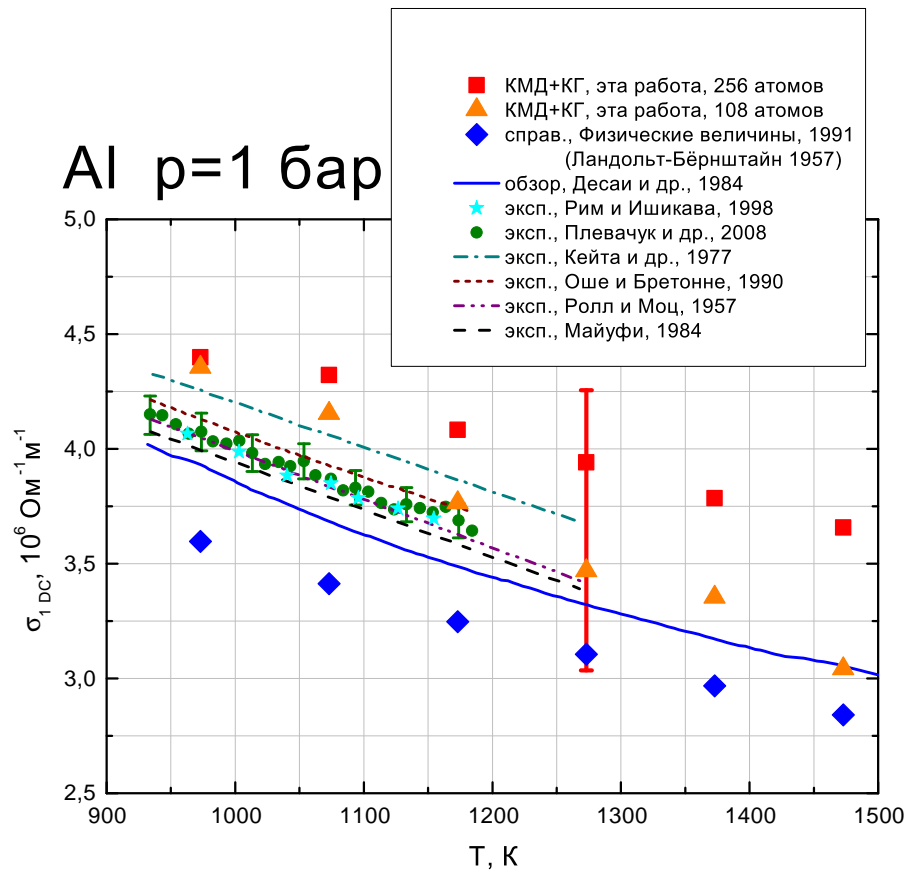



Рис. 4.4. Сравнение КМД+КГ результатов этой работы по статической электропроводности со справочными и экспериментальными данными. Алюминий, $p = 1$ бар (см. пояснение в тексте). ◆ — справочник «Физические величины» [69]. Сплошная линия — обзор Десаи и др. [74]. Экспериментальные данные: ★ — эксперимент Рима и Ишикавы [73]; ● — эксперимент Плевачука и др. [75]; штриховая, штрихпунктирная, пунктирная, штрихпунктирная с двумя точками линии — другие эксперименты согласно данным, приведенным в работе [75]. КМД+КГ расчеты, эта работа: ■ — 256 атомов; ▲ — 108 атомов. Различные вклады в погрешность для 256 атомов описаны в разделе 3.10.



образца определялась пирометрическим методом. Создавалось вращающееся магнитное поле, по угловой скорости вращения образца в этом поле определялась электропроводность. В эксперименте измерялось не абсолютное значение σ_{1DC} , а значение, отнесенное к величине σ_{1DC} при температуре плавления T_m . $\sigma_{1DC}(T_m)$ была заимствована авторами [73] из недоступной экспериментальной работы [77] (через книгу [78], таблица 8.1 и статью [79]). На рис. 4.4

результаты Рима и Ишикавы отмечены символами  .

В экспериментальной работе Плевачука и др. [75] в атмосфере аргона осуществлялся тигельный нагрев жидкого алюминия и его сплавов. Температура образца измерялась с помощью термопары, расположенной рядом с образцом. Электропроводность σ_{1DC} измерялась контактным методом по четырехточечной схеме. На рис. 4.4 результаты Плевачука и др. для $T_m \leq T \leq 1200$ К изображены символами  . Результаты других экспериментов с рис. 4.4 также взяты из статьи Плевачука и др. [75]. Оригинальные статьи находятся в недоступных изданиях (среди них и упомянутая ранее [77]), поэтому результаты этих экспериментов приводятся в том виде, в котором они изложены в работе [75].

В различных рассматриваемых справочных и экспериментальных работах эксперименты проводятся при несколько отличающихся давлениях. Считается, что разные давления не должны привести к большим изменениям плотности и электропроводности. На рис. 4.4 все справочные и экспериментальные результаты отнесены к нормальному давлению $p = 1$ бар.

Для проведения КМД+КГ расчета необходимо задать значения плотности алюминия $\rho(T)$ при нормальном давлении. Эти значения были рассчитаны с помощью справочника [80] (стр. 4-126). По температуре плавления $T_m = 933$ К, плотности при температуре плавления $\rho = 2.375$ г/см³ и $d\rho/dT = -0.000233$ г/(см³ · К) были определены значения плотности ρ при 973 К $\leq T \leq 1473$ К.

Результаты КМД+КГ расчета этой работы изображены на рис. 4.4 символами  (256 атомов) и  (108 атомов). КМД+КГ расчеты проводились с техническими параметрами, указанными в разделе 3.1. Результаты, полученные с 256 атомами, считаются финальными на текущий момент.

На КМД+КГ кривой для 256 атомов (рис. 4.4) при $T = 1273$ К присутствуют усы погрешностей. Относительные величины погрешности состав-

ляют $-23\%/ + 8\%$ (раздел 3.10). Оценка погрешности из раздела 3.10 была получена для $T = 1273$ К, $\rho = 2.249$ г/см³; плотность при $p = 1$ бар и $T = 1273$ К, рассчитанная с помощью [80], составляет 2.296 г/см³. Тем не менее, значения погрешности из раздела 3.10 переносятся и на нормальную изобару.

Можно выделить две величины, связанные с электропроводностью на нормальной изобаре: собственно σ_{1DC} и ее температурную производную $d\sigma_{1DC}/dT$.

Расхождение в σ_{1DC} между различными справочными и экспериментальными кривыми составляет до 18% (оценка производилась в диапазоне $973 \div 1273$ К). Погрешность КМД+КГ расчета составляет 23%. Экспериментальные и справочные кривые находятся в пределах погрешности расчета. Величина отличия расчетных значений от экспериментальных зависит от того, какую из экспериментальных кривых выбрать. Можно взять, например, работу Плевачука и др. [75], так как вблизи нее наиболее «густо» лежат другие экспериментальные кривые. Тогда текущие расчетные значения отличаются от экспериментальных примерно на 11%. Основной вклад в погрешность расчета вносит зависимость от числа атомов и числа **k**-точек (раздел 3.10). Это видно и из рис. 4.4, где изображены результаты КМД+КГ расчета для 108 атомов. Для уменьшения погрешности расчета нужно прежде всего улучшать сходимость по числу атомов и числу **k**-точек. После уменьшения погрешности можно будет более определенно говорить о совпадении/несовпадении с экспериментом.

Для определения $d\sigma_{1DC}/dT$ по экспериментальным, справочным и расчетным данным проводились прямые методом наименьших квадратов. Значения наклонов таких прямых для различных экспериментов и расчета сведены в таблицу 4.3. Также в таблице приведены диапазоны температур, в которых проводились прямые.

Максимальное расхождение между значениями $d\sigma_{1DC}/dT$, полученными для различных справочных и экспериментальных зависимостей в диапазоне $933 \div 1200$ К, описывается коэффициентом 1.26.

Таблица 4.3. Значения $d\sigma_{1DC}/dT$ для различных экспериментов и расчета этой работы.

Работа	Диапазон температур, К	$d\sigma_{1DC}/dT$, $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{М}^{-1}\text{К}^{-1}$
Физические величины [69]	973 ÷ 1173	-1.752
Физические величины [69]	1173 ÷ 1473	-1.356
Обзор Десаи и др. [74]	933 ÷ 1200	-2.206
Обзор Десаи и др. [74]	1200 ÷ 1500	-1.417
Эксп. Майуфи	933 ÷ 1265	-2.054
Эксп. Ролл и Моц [77]	933 ÷ 1265	-2.106
Эксп. Плевачук и др. [75]	933 ÷ 1185	-1.940
Эксп. Рим и Ишикава [73]	963 ÷ 1160	-1.946
Эксп. Оше и Бретонне	933 ÷ 1265	-1.959
Эксп. Кейта и др.	933 ÷ 1265	-1.942
Расчет этой работы, 256 атомов	1173 ÷ 1473	-1.429
Расчет этой работы, 108 атомов	1173 ÷ 1473	-2.286

При определении $d\sigma_{1DC}/dT$ из КМД+КГ расчета, прежде всего нужно сказать, что результаты, полученные для 973 К и 1073 К, непригодны для получения этой производной. При переходе к этим двум температурным точкам от более высоких температур на расчетных зависимостях наблюдаются изломы. Они наводят на мысль о том, что моделирование вблизи температуры плавления приводит к высокой погрешности и требует дополнительного изучения. Поэтому расчетное значение $d\sigma_{1DC}/dT$ будет определяться для диа-

пазона температур $1173 \div 1473$ К.

Погрешность расчета (23%) больше величины, на которую изменяется $\sigma_{1\text{DC}}$ в рассматриваемом диапазоне температур (уменьшение в 1.12 раз при переходе от 1173 К к 1473 К для расчетной кривой с 256 атомами). Поэтому может сложиться впечатление, что производную $d\sigma_{1\text{DC}}/dT$ вообще нельзя получить из имеющихся расчетных данных. Однако это не так. При переходе от одной температуры к другой $\sigma_{1\text{DC}}$ отнюдь не принимает случайные значения с разбросом 23%. Основной вклад в погрешность вносит зависимость от числа атомов (видно из рис. 4.4). При уменьшении числа атомов с 256 до 108 $\sigma_{1\text{DC}}$ убывает на большúю, но *регулярно зависящую от температуры* величину ($8 \div 20\%$).

По мнению автора, нерегулярные изменения $\sigma_{1\text{DC}}$ при переходе от одной температуры к другой обусловлены статистической погрешностью, связанной с использованием новых ионных конфигураций (раздел 3.2). Величина этой погрешности $\Delta\sigma_{1\text{DC}}$ составляет 1.6% (раздел 3.2). Если прямая методом наименьших квадратов проводится по точкам, каждая из которых обладает случайной погрешностью $\Delta\sigma_{1\text{DC}}$, то и наклон будет обладать случайной погрешностью (выкладки опущены):

$$\Delta(d\sigma_{1\text{DC}}/dT) = \frac{\Delta\sigma_{1\text{DC}}}{\Delta T} f(N_T). \quad (4.1)$$

Здесь ΔT — изменение температуры между соседними точками (сетка по температуре равномерная). Коэффициент $f(N_T)$ зависит только от числа точек N_T , используемых для проведения прямой методом наименьших квадратов: $f(2) = \sqrt{2}$, $f(3) = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $f(4) = \frac{1}{\sqrt{5}}$. Относительная погрешность определения наклона тогда равна:

$$\frac{\Delta(d\sigma_{1\text{DC}}/dT)}{|d\sigma_{1\text{DC}}/dT|} = \frac{\Delta\sigma_{1\text{DC}}}{|d\sigma_{1\text{DC}}/dT| \cdot \Delta T} f(N_T) = \frac{\frac{\Delta\sigma_{1\text{DC}}}{\sigma_{1\text{DC}}}}{\frac{|d\sigma_{1\text{DC}}/dT| \cdot \Delta T}{\sigma_{1\text{DC}}}} f(N_T). \quad (4.2)$$

Выражение (4.2) достаточно удобно. Нужно относительную статистическую погрешность каждой из точек разделить на относительное изменение электропроводности между соседними точками; получившуюся величину умножить еще на дополнительный фактор $f(N_T)$. Относительная статистическая погрешность расчета σ_{1DC} составляет 1.6% (раздел 3.2). Для оценки $d\sigma_{1DC}/dT \approx -1.5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ (близко к значению для 256 атомов из таблицы 4.3), $\Delta T = 100 \text{ К}$, $\sigma_{1DC} = 3.941 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Тогда относительное изменение электропроводности при переходе к соседней температурной точке составляет 3.8%. По формуле (4.2) $\frac{1.6\%}{3.8\%} \frac{1}{\sqrt{5}} \approx 19\%$. 19% — среднеквадратичное отклонение величины $d\sigma_{1DC}/dT$; если взять «две сигмы» (как это делалось в разделе 3.2), то получается 38%. Таким образом, для 256 атомов статистическая погрешность все-таки позволяет (хотя и с большой погрешностью) рассчитать σ_{1DC} .

При переходе от 256 атомов к 108 $d\sigma_{1DC}/dT$ увеличивается в 1.6 раз. Это значение больше полученной выше статистической погрешности в 38%. Этому факту может быть несколько объяснений. Оценка статистической погрешности $\Delta\sigma_{1DC}$ в 1.6% была получена для 256 атомов (раздел 3.2). Сходная оценка для 108 атомов дает величину в 3.8%. Для статистической погрешности $2 \cdot \Delta(d\sigma_{1DC}/dT)$ («две сигмы») это дает величину в 90% и фактически делает невозможным расчет $d\sigma_{1DC}/dT$ для 108 атомов. Это видно и из рис. 4.4: зависимость для 256 атомов имеет меньшие нерегулярные изменения, чем для 108 атомов. Кроме того, может существовать и зависимость $d\sigma_{1DC}/dT$ от числа атомов.

Для улучшения точности расчета $d\sigma_{1DC}/dT$ автор предлагает следующее. Если расчет производится с маленьким числом атомов, то нужно брать больше ионных конфигураций для уменьшения статистической погрешности. Если расчет производится с большим числом атомов, то статистическая погрешность становится не столь существенной. Также необходимо улучшать

сходимость по числу атомов и числу \mathbf{k} -точек, чтобы уменьшить возможную зависимость $d\sigma_{1\text{DC}}/dT$ от числа атомов.

В качестве текущего значения $d\sigma_{1\text{DC}}/dT$ можно взять величину $-1.429 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ (таблица 4.3, 256 атомов, $1173 \div 1473 \text{ К}$). Эта величина близка (отличие не более 5%) к значениям, полученным для этого же диапазона температур из справочника [69] и обзора [74]. Следует понимать, однако, что такое хорошее совпадение во многом является случайным. Реальная погрешность расчета $d\sigma_{1\text{DC}}/dT$ составляет не менее коэффициента 1.4 (округленные 38%). Различные эксперименты тоже могут давать разную величину $d\sigma_{1\text{DC}}/dT$ (отличие до коэффициента 1.26).

Из справочных и экспериментальных данных, изображенных на рис. 4.4, видно, что на нормальной изобаре $\sigma_{1\text{DC}}$ не подчиняется закону $1/T$. Для данных Плевачука и др. [75] увеличение температуры в 1.27 раз (с 934 К до 1184 К) приводит к уменьшению $\sigma_{1\text{DC}}$ не в 1.27 раз, а только в 1.14 раз. Для данных из справочника «Физические величины» увеличение температуры в 1.51 раз (с 973 К до 1473 К), приводит к уменьшению $\sigma_{1\text{DC}}$ только в 1.27 раз. С ростом температуры $\sigma_{1\text{DC}}$ убывает медленнее, чем $1/T$. Подобные результаты для алюминия были получены в этой работе КМД+КГ методом и при более высоких температурах (параграф 5.3.6).

Результаты Рима и Ишикавы [73] по $\sigma_{1\text{DC}}$ и K при $T = 1 \text{ кК}$ были также нанесены на рис. 4.2. Значения именно для $T = 1 \text{ кК}$ были получены с помощью интерполяции экспериментальных данных, предложенной в самой работе [73]. В работе [73] не производится независимого измерения теплопроводности; K рассчитывается по известной $\sigma_{1\text{DC}}$ с помощью идеального числа Лоренца $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ Вт}\cdot\text{Ом}\cdot\text{К}^{-2}$. Поэтому результаты Рима и Ишикавы не могут быть использованы для проверки справедливости закона Видемана-Франца.

Результаты КМД+КГ расчета этой работы, полученные с 256 атома-

ми, превышают данные [73] по $\sigma_{1_{\text{DC}}}$ в 1.09 раз, данные по K — в 1.19 раз. КМД+КГ результаты Рекуль и Крокомбе [32] находятся в лучшем согласии с экспериментом: значение $\sigma_{1_{\text{DC}}}$ больше экспериментального лишь на 2%, а значение K — ниже лишь на 3.5%. Это не означает, что эта работа хуже [32]. КМД+КГ результаты этой работы по $\sigma_{1_{\text{DC}}}$, полученные с 108 атомами, меньше экспериментальных только на 2%; результаты по K — также меньше на 2%. Имея в виду рис. 4.4, нужно помнить, что экспериментальные данные также обладают разбросом (максимальное различие до 18%).

Из сравнения КМД+КГ расчетов с экспериментом здесь можно сделать выводы, близкие к полученным ранее (раздел 4.1). Совпадение результатов КМД+КГ расчета со 108 атомами (в том числе, результатов [32]) с экспериментом с точностью до нескольких процентов во многом является случайным. Получая такое хорошее совпадение при низких температурах (например, 1 кК), нужно помнить, что одна лишь погрешность, связанная с влиянием числа атомов и числа \mathbf{k} -точек составляет 15% (параграф 3.5.3). Совпадение для расчета с другим числом атомов может быть и хуже. Для лучшего сравнения с экспериментом нужно уменьшать погрешность КМД+КГ расчета, прежде всего, связанную с зависимостью от числа атомов и числа \mathbf{k} -точек.

4.3. Сравнение с экспериментальными данными по оптическим свойствам

Также результаты расчета сравнивались с экспериментальными и справочными данными по оптическим свойствам, прежде всего — для жидкой фазы.

Было произведено сравнение оптических свойств с экспериментальной работой Кришнана и Нордайна [81]. В работе [81] с помощью высокочастотного электромагнитного поля осуществляется левитация, нагрев и плавление

ние алюминиевого образца. Методом эллипсометрии измерялись оптические свойства образца при $1.2 \text{ эВ} \leq \omega \leq 3.5 \text{ эВ}$. В работе приведены данные по действительной части динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$ и действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ при $T = 1550 \text{ К}$. Температура образца измерялась с помощью пирометра. Эксперимент проводился в атмосфере гелия при давлении 0.4 бар.

В работе [81] не приведено значение плотности образца ρ . Для определения ρ , аналогично разделу 4.2, использовались данные справочника [80] (стр. 4-126). По температуре плавления $T_m = 933 \text{ К}$, плотности при температуре плавления $\rho_m = 2.375 \text{ г/см}^3$ и $d\rho/dT = -0.000233 \text{ г/(см}^3 \cdot \text{К)}$ была определена плотность $\rho = 2.231 \text{ г/см}^3$ при температуре $T = 1550 \text{ К}$. Данные справочника [80] приведены для давления 1 бар, изменение плотности при переходе от 1 бар к 0.4 бар не учитывалось.

Результаты КМД+КГ расчета при $\rho = 2.231 \text{ г/см}^3$ и $T = 1550 \text{ К}$ в сравнении с экспериментом [81] приведены на рис. 4.5. КМД+КГ расчет проводился с техническими параметрами, указанными в разделе 3.1.

Кривые оптических свойств, полученные в КМД+КГ расчете, имеют качественно друдевский вид. В отличие от эксперимента, на расчетной кривой $\sigma_1(\omega)$ не наблюдается пика при частоте $\omega \approx 1.5 \text{ эВ}$ (рис. 4.5а). В работе Кришнана и Нордайна [81] отмечено, что пик на $\sigma_1(\omega)$ не наблюдается и в некоторых других экспериментальных работах (например, [82]).

В диапазоне частот $1.5 \text{ эВ} \leq \omega \leq 3 \text{ эВ}$ присутствует качественное согласие $\sigma_1(\omega)$ с экспериментом (рис. 4.5а). Расчетная кривая превышает экспериментальные значения в $1.3 \div 1.65$ раз.

На экспериментальной кривой $\varepsilon_1(\omega)$ провал при $\omega \approx 1.5 \text{ эВ}$ не очевиден (рис. 4.5б). Расчетная кривая находится в качественном согласии с экспериментом; по абсолютной величине она превышает экспериментальные значения в $1.12 \div 1.34$ раз.

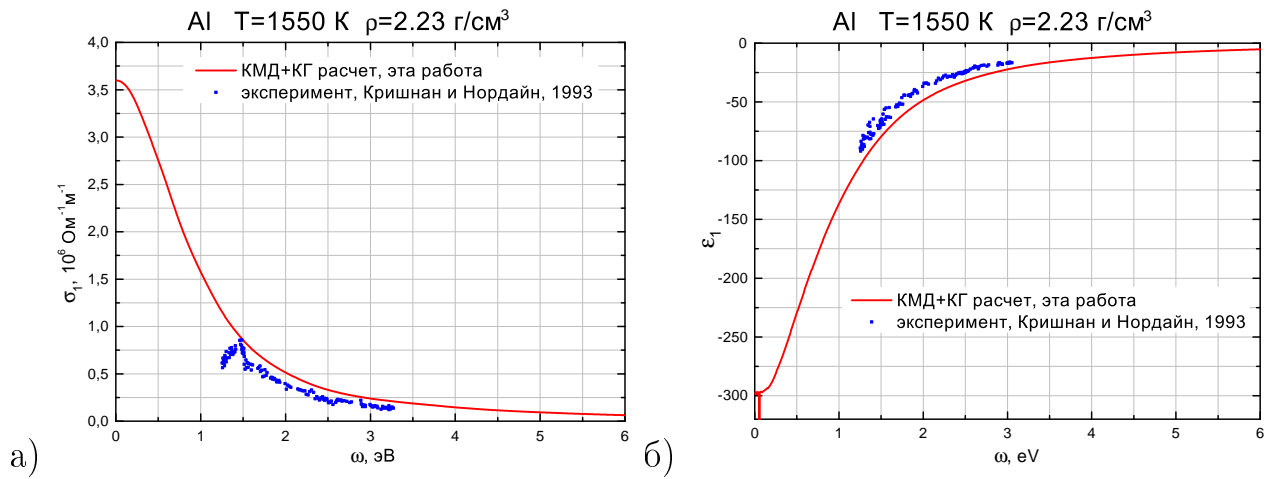


Рис. 4.5. Сравнение результатов КМД+КГ расчета (сплошная линия) с экспериментом Кришнана и Нордайна [81] (•). Жидкий алюминий, $T = 1550 \text{ K}$, $p = 1 \text{ бар}$. (а) Действительная часть динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$. (б) Действительная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_1(\omega)$.

Следует отметить, что сравнение здесь производится с единственным экспериментом. Учитывая опыт сравнения с экспериментом по $\sigma_{1\text{DC}}$ (рис. 4.4), можно ожидать, что при наличии других измерений между ними наблюдалось бы некоторое расхождение. Поэтому возможно, что часть из полученного расхождения КМД+КГ с экспериментом вызвана экспериментальной погрешностью.

Хотя результаты для твердой фазы, полученные в этой работе, имеют лишь предварительный характер (раздел 3.11), также было произведено сравнение со справочными данными в твердой фазе.

Сравнение проводилось для алюминия при нормальных условиях $T = 273 \text{ K}$, $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$, результаты приведены на рис. 4.6. Сравнение производится для $\sigma_1(\omega)$ и отражательной способности $R(\omega)$.

Справочные данные на рис. 4.6 были взяты из справочника под редакцией Палика [83] (глава «Оптические свойства металлического алюминия», таблица XIII, стр. 402). В справочнике Палика, в свою очередь, изложены

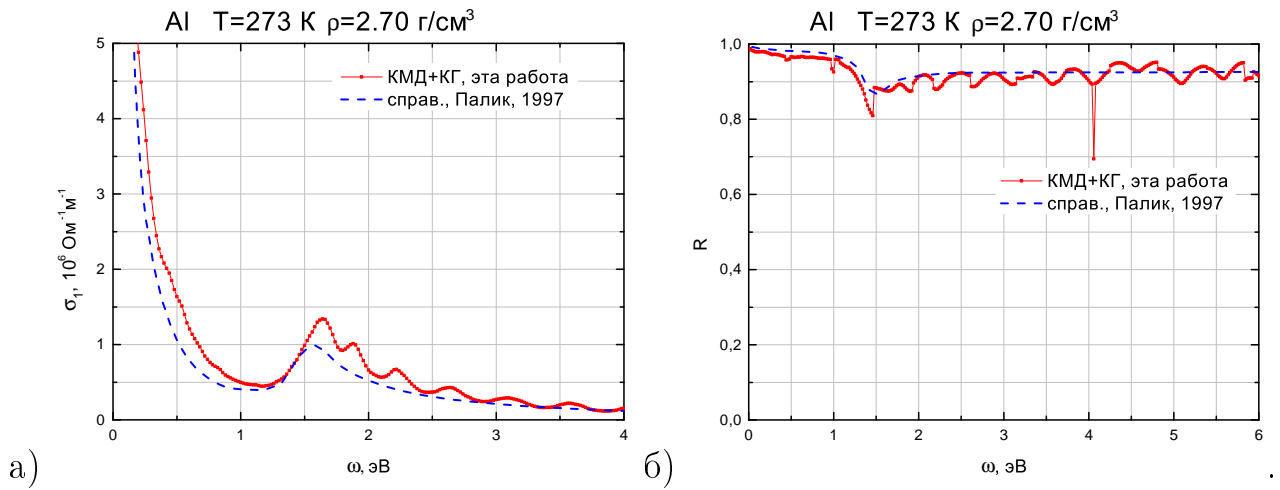


Рис. 4.6. Сравнение результатов КМД+КГ расчета в твердой фазе со справочными данными. Алюминий, нормальные условия. Сплошная линия — результат этой работы; штриховая линия — справочные данные [83]. (а) Действительная часть динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$. (б) Отражательная способность $R(\omega)$.

результаты статьи Шайлза и др. [84]. В статье [84] приведены данные по оптическим свойствам алюминия при нормальных условиях в широчайшем диапазоне частот $0.04\text{ эВ} \leq \omega \leq 10000\text{ эВ}$. Приведены данные по $\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$, $n(\omega) + ik(\omega)$, $R(\omega)$ (введены в разделе 1.7) и $\Theta(\omega)$ (фаза волны, отраженной от образца). Оптические данные являются согласованными, то есть: 1) для них выполняются все соотношения (1.52)–(1.53); 2) для пар $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$, $n(\omega)$ и $k(\omega)$, $R(\omega)$ и $\Theta(\omega)$ выполняются преобразования Крамерса-Кронига, аналогичные (1.50); 3) для приведенных оптических свойств справедливы необходимые правила сумм. Широкодиапазонные данные по оптическим свойствам формируются на основе отдельных экспериментов по измерению оптических свойств в узких диапазонах частот. При формировании широкодиапазонных кривых руководствуются критериями наилучшего совпадения с экспериментальными данными и критериями согласованности, указанными выше. Отбор экспериментальных данных также является весьма нетривиальным. Оксидная пленка и даже самая тонкая механическая полировка образца

могут привести к существенному (более 0.1) искажению $R(\omega)$ в диапазоне частот $0.4 \text{ эВ} \leq \omega \leq 10 \text{ эВ}$. Поэтому для формирования рекомендуемых кривых оптических свойств в работе [84] используют наиболее точные эксперименты по измерению $R(\omega)$ алюминиевого напыления в условиях сверхвысокого вакуума. Справочные кривые, приведенные на рис. 4.6, построены как раз на основе таких тонких экспериментов.

КМД+КГ расчеты произведены с техническими параметрами, указанными в разделе 3.11. При расчете использовалась сетка \mathbf{k} -точек $21 \times 21 \times 21 \Gamma+$.

На рис. 4.6а приведены результаты сравнения по $\sigma_1(\omega)$. Результаты КМД+КГ расчета качественно совпадают со справочными данными. При низких частотах наблюдается резкий рост $\sigma_1(\omega)$; в теории при $\omega \rightarrow 0$ кривые должны выйти на статическое значение $\sigma_{1\text{DC}} = 3.7 \cdot 10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. При $\omega \approx 1.5 \text{ эВ}$ наблюдается характерный для алюминия пик на $\sigma_1(\omega)$. Наличие этого пика при правильной частоте говорит в пользу достоверности КМД+КГ расчета. На расчетной кривой присутствуют осцилляции. Причина этих осцилляций — недостаточно хорошая сходимость по числу \mathbf{k} -точек — подробно обсуждалась в разделе 3.11.

При частотах $\omega \leq 1 \text{ эВ}$ не представляется возможным говорить о количественном сравнении. Значения $\sigma_1(\omega)$ в этом диапазоне тесно связаны со значением $\sigma_{1\text{DC}}$; сходимости же по $\sigma_{1\text{DC}}$ достигнуто не было из-за сильной зависимости от числа атомов и числа \mathbf{k} -точек.

Влияние числа \mathbf{k} -точек на $\sigma_1(\omega)$ при $1 \text{ эВ} \leq \omega \leq 4 \text{ эВ}$ оценивалось в разделе 3.11. При $1 \text{ эВ} \leq \omega \leq 3 \text{ эВ}$ текущие расчетные значения в среднем превышают справочные в 1.35 раз; при $3 \text{ эВ} \leq \omega \leq 4 \text{ эВ}$ — в 1.2 раза.

На рис. 4.6б приведены результаты сравнения по $R(\omega)$. Результаты КМД+КГ расчета имеют поведение, качественно совпадающее со справочными данными. На КМД+КГ кривой присутствуют скачки и выбросы. Они

возникают по следующей причине. Для расчета $R(\omega)$ должна быть известна мнимая часть динамической электропроводности $\sigma_2(\omega)$ (раздел 1.7). $\sigma_2(\omega)$ восстанавливается из $\sigma_1(\omega)$ с помощью преобразования Крамерса-Кронига (1.50). Процедура восстановления, реализованная с помощью библиотеки gsl, в этой работе не была отлажена достаточно хорошо; если на кривой $\sigma_1(\omega)$ имеются осцилляции, то на зависимости $\sigma_2(\omega)$ могут возникать скачки и выбросы. Из-за наличия скачков на $\sigma_2(\omega)$ возникают скачки и на $R(\omega)$. По этой причине провал на $R(\omega)$ воспроизводится не очень хорошо. По мнению автора, пока скачки на $R(\omega)$ не ликвидированы, преждевременно говорить о количественном сравнении расчетных и справочных данных.

Для улучшения сравнения расчета и эксперимента в твердой фазе автор предлагает следующее. Прежде всего, необходимо отладить процедуру преобразования Крамерса-Кронига так, чтобы даже для осциллирующей $\sigma_1(\omega)$ получалась непрерывная $\sigma_2(\omega)$. В дальнейшем необходимо улучшить сходимость по числу \mathbf{k} -точек, чтобы на кривой $\sigma_1(\omega)$ исчезли осцилляции (раздел 3.11). Затем нужно увеличить число \mathbf{k} -точек и число атомов до той степени, чтобы была достигнута сходимость по σ_{1DC} . Также было бы полезно нанести на график существующий разброс экспериментальных значений вокруг справочной кривой.

4.4. Основные результаты четвертой главы

В четвертой главе были получены следующие результаты:

1. Для жидкого алюминия было показано, что результаты расчета других авторов аналогичным методом могут быть повторены с отличием не более 13% для $\sigma_1(\omega)$ и σ_{1DC} , и с отличием 12 ÷ 23% для K . При температурах, немногим выше температуры плавления, расхождение может быть объяснено зависимостью от числа атомов и числа \mathbf{k} -точек.

2. Для жидкого алюминия при $p = 1$ бар и температурах, немногим выше температуры плавления, текущая расчетная σ_{1DC} отличается от оптимального экспериментального значения на 11%. Разброс экспериментальных данных составляет до 18%, погрешность расчета — 23%. Экспериментальное значение производной $d\sigma_{1DC}/dT$ воспроизводится в расчете, но погрешность ее расчета составляет коэффициент 1.4.
3. Для жидкого алюминия при околонормальном давлении и температуре, немногим выше температуры плавления, показано, что экспериментальные данные по $\sigma_1(\omega)$ могут быть воспроизведены с точностью до коэффициента $1.3 \div 1.65$.

Результаты работы опубликованы в статьях в рецензируемых изданиях [54, 85], статье в сборнике трудов конференции [86] и тезисах докладов.

Расчет переносных и оптических свойств алюминия в двухтемпературном случае

Эта глава посвящена расчету переносных и оптических свойств алюминия в двухтемпературном случае. Рассматривался жидкий алюминий при нормальной плотности и $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 50 \text{ кК}$.

Интерес к расчету свойств алюминия в двухтемпературном случае возникает в связи с моделированием воздействия фемтосекундных лазерных импульсов на вещество (раздел 1 обзора литературы). При таком воздействии происходит быстрый нагрев электронов; температура ионов остается сравнительно невысокой; нагрев происходит практически изохорически. Поэтому особый интерес представляют свойства алюминия при нормальной плотности и $T_e \geq T_i$.

В разделе 5.1 описываются результаты КМД+КГ расчета. Статическая электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$ зависит только от T_i и убывает с ее увеличением. При одинаковой T_i теплопроводность K в состоянии с возбужденной электронной подсистемой $T_e > T_i$ больше, чем в равновесном случае $T_e = T_i$.

В разделе 5.2 на основе КМД+КГ расчета строятся эмпирические аппроксимации. Для алюминия при нормальной плотности и $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$: $\sigma_{1\text{DC}} \propto 1/T_i^{0.25}$ (5.8); $K \propto T_e/T_i^{0.25}$ (5.9). Динамическая электропроводность $\sigma_1(\omega)$ приближается формулой Друде с $\tau \propto 1/T_i^{0.25}$ (5.13).

В параграфе 5.3.1 показывается, что результаты КМД+КГ расчета могут быть приближены теорией Зоммерфельда (квантовый вариант теории Друде) с временем релаксации $\tau \propto 1/T_i^{0.25}$.

В последующих параграфах 5.3.2–5.3.5 рассматриваются различные модели переносных свойств алюминия. В низкотемпературном случае все они

сводятся к теории Друде (Зоммерфельда) с различными временами релаксации τ . В некоторых моделях (модель Анисимова, параграф 5.3.2; модель Ли и Мо, параграф 5.3.4) используются $\tau \propto 1/T_i^{-1}$. Результаты КМД+КГ расчетов этой работы плохо согласуются с такими моделями. В других моделях (модель Иногамова-Петрова, параграф 5.3.3; модель Поварницына, параграф 5.3.5) используются выражения для τ , которые с ростом температуры убывают медленнее, чем $1/T_i^{-1}$. Результаты КМД+КГ расчетов этой работы удовлетворительно согласуются с такими моделями. Однако в таких моделях выражения для τ были построены на основе КМД+КГ расчетов, аналогичных этой работе.

В параграфе 5.3.6 подводятся итоги о положении метода, используемого в этой работе, среди других моделей переносных свойств.

5.1. Результаты расчета

В основном расчеты проводились для алюминия при нормальной плотности. Температуры электронов и ионов принимали значения из диапазона $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 50 \text{ кК}$. Проводились три основных типа расчетов: 1) равновесный случай, температура $T_e = T_i$ изменялась от 3 кК до 20 кК; 2) расчеты при фиксированной ионной температуре $T_i = 3 \text{ кК}$, T_e изменялась от 3 кК до 20 кК; 3) расчеты при фиксированной электронной температуре $T_e = 20 \text{ кК}$, T_i изменялась от 3 кК до 20 кК. Благодаря тому, что изменяется только одна температура при фиксированной другой, становится возможным определить влияние каждой из температур на переносные и оптические свойства.

Были также произведены два дополнительных расчета при нормальной плотности, $T_i = T_e = 50 \text{ кК}$ и $T_i = 3 \text{ кК}$, $T_e = 50 \text{ кК}$.

При расчетах использовались технические параметры, совпадающие с указанными ранее в разделе 3.1. Расчеты проводились с 256 атомами в вы-

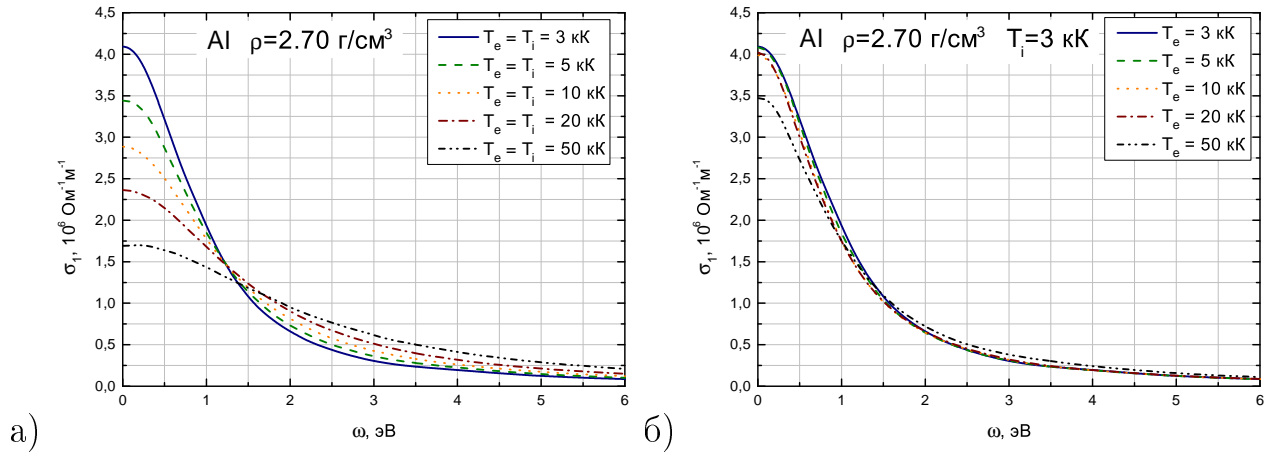


Рис. 5.1. Частотные зависимости действительной части динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$ при различных температурах. (а) Равновесный случай $T_e = T_i$. (б) Неравновесный случай, фиксированная $T_i = 3$ кК.

числительной ячейке. Единственным исключением были расчеты при $T_e = 50$ кК. Они производились со 108 атомами, при этом другие параметры оставались такими же, как в разделе 3.1.

На рис. 5.1 представлены частотные зависимости действительной части динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$ при различных температурах. Все кривые имеют качественно друдевский вид.

В равновесном случае (рис. 5.1а) кривые существенно изменяются с ростом температуры. При фиксированной низкой частоте ($\omega \leq 1$ эВ) σ_1 убывает с ростом T ; при высокой частоте ($\omega \geq 2$ эВ) — возрастает с ростом T .

В случае фиксированной $T_i = 3$ кК кривые для различных T_e практически совпадают (рис. 5.1б).

На рис. 5.2 изображены температурные зависимости статической электропроводности σ_{1DC} .

На рис. 5.2а изменяется температура электронов T_e . Если $T_i = T_e$, то σ_{1DC} убывает. При фиксированной же $T_i = 3$ кК электропроводность изменяется не столь сильно; при $3 \text{ кК} \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$ σ_{1DC} вообще практически постоянна.

На рис. 5.2б изменяется температура ионов T_i . Равновесная зависимость

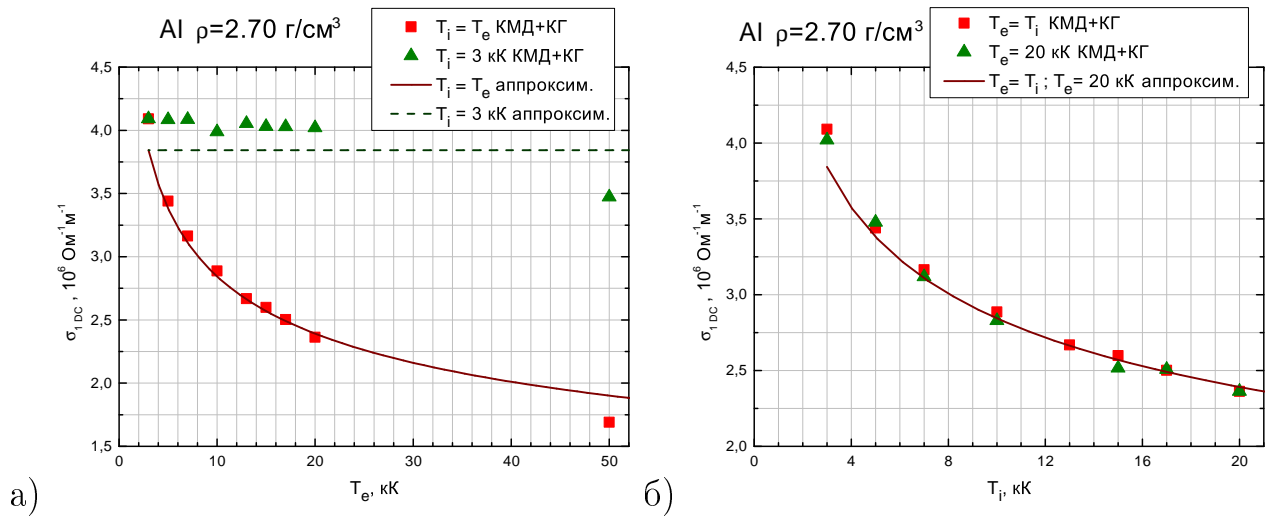


Рис. 5.2. Температурные зависимости статической электропроводности σ_{1DC} . (а) Зависимости от температуры электронов T_e . ■ — равновесный случай $T_i = T_e$; ▲ — неравновесный случай, $T_i = 3 \text{ кК}$, T_e изменяется. Сплошная линия — аппроксимация (5.8) в равновесном случае, штриховая линия — аппроксимация (5.8) при фиксированной $T_i = 3 \text{ кК}$. (б) Зависимости от температуры ионов T_i . ■ — равновесный случай $T_e = T_i$; ▲ — неравновесный случай, $T_e = 20 \text{ кК}$, T_i изменяется. Сплошная линия — аппроксимация (5.8), совпадающая для равновесного и неравновесного случаев.

при $T_i = T_e$ очевидно совпадает с равновесной зависимостью с рис. 5.2а. Если зафиксировать $T_e = 20 \text{ кК}$ и изменять T_i , то полученные результаты будут практически совпадать с равновесным случаем (рис. 5.2б).

На рис. 5.3а изображены зависимости теплопроводности K от температуры электронов T_e . В равновесном случае, $T_i = T_e$, K возрастает с ростом температуры. В неравновесном случае при фиксированной $T_i = 3 \text{ кК}$, K возрастает еще быстрее, чем в равновесном случае.

На рис. 5.3б изображены зависимости $K(T_i)$. В равновесном случае, $T_e = T_i$, зависимость, естественно, такая же, как и на рис. 5.3а. При фиксированной же $T_e = 20 \text{ кК}$ K убывает с ростом T_i .

По рис. 5.3а можно судить о зависимости термоэлектрического члена от T_e (термоэлектрический член обсуждается в разделе 1.8). В равновесном

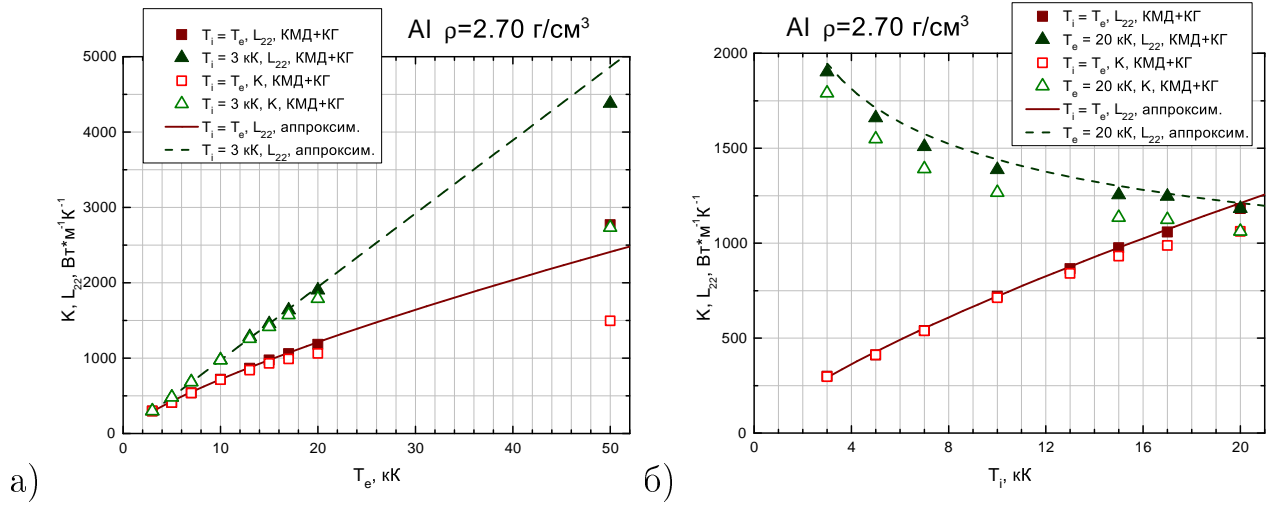


Рис. 5.3. Температурные зависимости теплопроводности K и коэффициента Онзагера L_{22} . \blacksquare , \blacktriangle — коэффициент Онзагера L_{22} , \square , \triangle — теплопроводность K . (а) Зависимости от температуры электронов T_e . \blacksquare , \square — равновесный случай $T_i = T_e$; \blacktriangle , \triangle — неравновесный случай, $T_i = 3$ кК, T_e изменяется. Сплошная линия — аппроксимация (5.9) в равновесном случае, штриховая линия — аппроксимация (5.9) при фиксированной $T_i = 3$ кК. (б) Зависимости от температуры ионов T_i . \blacksquare , \square — равновесный случай $T_e = T_i$; \blacktriangle , \triangle — неравновесный случай, $T_e = 20$ кК, T_i изменяется. Сплошная линия — аппроксимация (5.9) в равновесном случае, штриховая линия — аппроксимация (5.9) при фиксированной $T_e = 20$ кК.

случае термоэлектрический член возрастает с ростом температуры. При фиксированной T_i термоэлектрический член также возрастает с ростом T_e .

По рис. 5.3б можно судить о зависимости термоэлектрического члена от T_i . В равновесном случае результаты очевидно такие же, как и на рис. 5.3а: термоэлектрический член возрастает с ростом температуры. При фиксированной T_e термоэлектрический член практически не зависит от T_i .

Если известны K и σ_{1DC} , то можно проверить закон Видемана-Франца (раздел 1.8). Этот закон был открыт при достаточно низких температурах. В тех условиях, когда он был открыт, $T_e = T_i$, $K \approx L_{22}$, а сам закон представляется в форме (1.69). В этой главе рассматривается случай, когда T_e и T_i могут отличаться; при достаточно высоких температурах K и L_{22} тоже отличаются

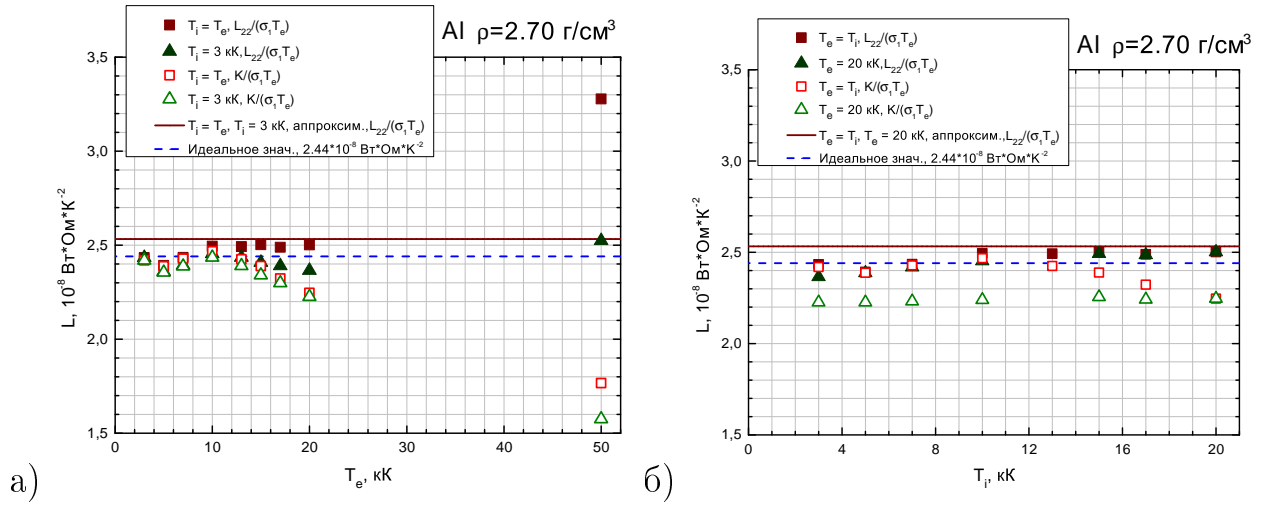


Рис. 5.4. Температурные зависимости рассчитанного числа Лоренца. \blacksquare , \blacktriangle — числа Лоренца, рассчитанные с использованием выражения $\frac{L_{22}}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e}$, \square , \triangle — рассчитанные с использованием выражения $\frac{K}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e}$. (а) Зависимости от электронной температуры T_e . \blacksquare , \square — равновесный случай $T_e = T_i$; \blacktriangle , \triangle — неравновесный случай, $T_i = 3 \text{ кК}$, T_e изменяется. Сплошная линия — аппроксимация числа Лоренца (5.10) $L = 2.533 \times 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$; штриховая линия — идеальное значение числа Лоренца $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$. (б) Зависимости от ионной температуры T_i . \blacksquare , \square — равновесный случай $T_e = T_i$; \blacktriangle , \triangle — неравновесный случай, $T_e = 20 \text{ кК}$, T_i изменяется. Сплошная линия — аппроксимация числа Лоренца (5.10); штриховая линия — идеальное значение числа Лоренца.

(рис. 5.3). В связи с этим возникает вопрос, какое именно выражение должно использоваться для расчета числа Лоренца. В этой главе были опробованы выражения $\frac{K}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e}$ и $\frac{L_{22}}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e}$. На рис. 5.4 представлены полученные значения числа Лоренца.

На рис. 5.4а показаны зависимости рассчитанного числа Лоренца от T_e . При $T_e \leq 20 \text{ кК}$ полученные значения близки к идеальному значению, в равновесном и в неравновесном случае, рассчитанные с использованием L_{22} и K . Относительное отличие всех расчетных точек от идеального значения не более 9%. Поэтому можно заключить, что для рассматриваемых точек закон Видемана-Франца приблизительно справедлив. Числа Лоренца, рассчитанные с использованием L_{22} , ближе к идеальному значению (расхождение

не более 3%), чем рассчитанные с использованием K (расхождение не более 9%).

На рис. 5.4б представлены зависимости рассчитанного числа Лоренца от T_i . Точки, рассчитанные с использованием L_{22} , ближе к идеальному значению (расхождение не более 3%), чем точки, рассчитанные с использованием K (расхождение не более 9%).

На основании изложенных результатов можно сформулировать следующие выводы о жидком алюминии при нормальной плотности и температурах $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$.

Оптические свойства зависят только от T_i , но не от T_e . В частности, в равновесном случае $\sigma_{1\text{DC}}$ убывает с ростом температуры; это убывание полностью связано с увеличением T_i . В неравновесном случае $\sigma_{1\text{DC}}$ полностью определяется T_i .

Поведение теплопроводности K в основном определяется поведением коэффициента Онзагера L_{22} . Коэффициент L_{22} зависит и от T_e , и от T_i . Рост T_e приводит к увеличению L_{22} , рост T_i — к уменьшению. Следовательно, в равновесном случае происходит борьба двух противоположных механизмов. Влияние T_e оказывается более сильным, и L_{22} все-таки увеличивается с ростом температуры. В неравновесном случае при $T_e > T_i$ (ситуация, типичная для фемтосекундного лазерного нагрева), теплопроводность больше, чем в равновесном случае при той же T_i . Вклад термоэлектрического члена достаточно мал (максимальный относительный вклад 10% при $T_i = T_e = 20 \text{ кК}$). Термоэлектрический член не зависит от T_i и возрастает с ростом T_e .

Числа Лоренца, рассчитанные по формулам $\frac{K}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e}$ и $\frac{L_{22}}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e}$, близки к идеальному значению. Числа Лоренца, рассчитанные с использованием L_{22} , еще ближе к идеальному значению, чем значения, рассчитанные с использованием теплопроводности K .

Также при нормальной плотности были рассчитаны две точки — $T_i =$

$T_e = 50$ кК и $T_i = 3$ кК, $T_e = 50$ кК — при температурах выше 20 кК. Для этих точек некоторые из сформулированных выше выводов становятся неверными. Оптические свойства и $\sigma_{1\text{DC}}$ зависят от T_e (рис. 5.1б и 5.2а). Термоэлектрический член начинает давать значительный вклад в теплопроводность (рис. 5.3а). Рассчитанное число Лоренца начинает сильно отличаться от идеального значения (рис. 5.4а).

Таблица со значениями $\sigma_{1\text{DC}}$ и K алюминия при $\rho = 2.70$ г/см³ и 3 кК $\leq T_i \leq T_e \leq 50$ кК приведена в Приложении А.

В этой работе главным образом исследовались свойства вещества при нормальной плотности. Однако некоторые дополнительные расчеты были проведены при других плотностях, что позволяет хотя бы в некоторой мере оценить зависимость свойств от плотности. Так, для сравнения с работой Рекуль и Крокомбе [32] был произведен расчет переносных и оптических свойств алюминия при $\rho = 2.35$ г/см³ и 1 кК $\leq T \leq 10$ кК (раздел 4.1). В этой главе были рассчитаны свойства алюминия при нормальной $\rho = 2.70$ г/см³. На рис. 5.5 сравниваются $\sigma_{1\text{DC}}$ и K для плотностей 2.35 г/см³ и 2.70 г/см³.

Температурные зависимости $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ и $K(T)$ при обеих рассматриваемых плотностях имеют качественно схожий вид. И $\sigma_{1\text{DC}}$, и K при фиксированной T возрастают с ростом ρ . При фиксированной T из диапазона 3÷10 кК увеличение плотности в 1.15 раз (с 2.35 г/см³ до 2.70 г/см³) приводит к увеличению $\sigma_{1\text{DC}}$ в 1.22 ÷ 1.25 раз, K — в 1.21 ÷ 1.26 раз.

5.2. Построение аппроксимации

Также на основе результатов КМД+КГ расчета была построена эмпирическая аппроксимация. Для ее построения использовались точки, полученные для алюминия при нормальной плотности и 3 кК $\leq T_i \leq T_e \leq 20$ кК. Аппроксимация была построена согласно следующей процедуре.

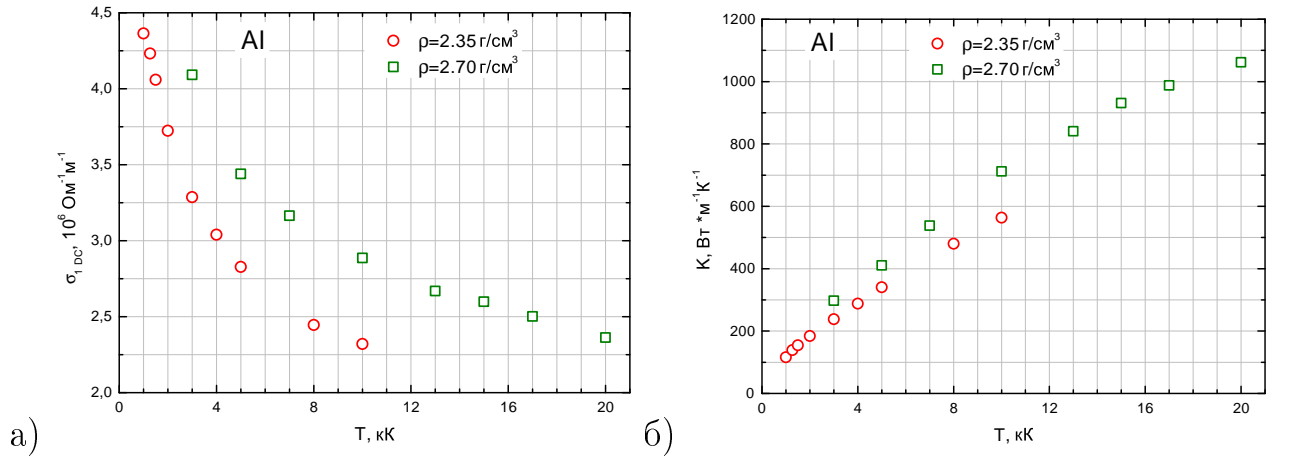


Рис. 5.5. Температурные зависимости переносных свойств алюминия при различных плотностях. Равновесный случай $T_i = T_e$. \square — нормальная плотность 2.70 г/см^3 , \circ — 2.35 г/см^3 . (а) Статическая электропроводность. (б) Теплопроводность.

Прежде всего, температурные зависимости σ_{1DC} и L_{22} (рис. 5.2 и 5.3) были построены в двойном логарифмическом масштабе. В двойном логарифмическом масштабе все зависимости были успешно приближены прямыми; оптимизировались как наклон прямой, так и ее свободный коэффициент; наклон прямой, очевидно, равнялся степени α в аппроксимации $\propto T_{e,i}^\alpha$. Были получены следующие зависимости:

$$\sigma_{\text{1DC}}(T)|_{T_e=T_i} \propto \frac{1}{T^{0.279}}, \quad (5.1)$$

$$L_{22}(T)|_{T_e=T_i} \propto T^{0.74202}, \quad (5.2)$$

$$L_{22}(T_e)|_{T_i=3 \text{ кК}} \propto T_e^{0.986}, \quad (5.3)$$

$$L_{22}(T_i)|_{T_e=20 \text{ кК}} \propto \frac{1}{T_i^{0.24718}}. \quad (5.4)$$

Полученные степени близки к значениям 0.25, 0.75, 1. Этот факт, наряду с выводами из КМД+КГ расчетов (изложены в разделе 5.1), наводит на

мысль о следующей форме аппроксимации:

$$\sigma_{1\text{DC}}(T_i, T_e) = \frac{A}{T_i^{0.25}}, \quad (5.5)$$

$$L_{22}(T_i, T_e) = B \frac{T_e}{T_i^{0.25}}, \quad (5.6)$$

$$L = \frac{L_{22}}{\sigma_{1\text{DC}} \cdot T_e} = \frac{B}{A}. \quad (5.7)$$

Коэффициенты A и B здесь являются настраиваемыми параметрами. Такая форма аппроксимации удовлетворяет закону Видемана-Франца (5.7).

Коэффициенты A и B были определены следующим образом. Зависимость $\sigma_{1\text{DC}}(T)|_{T_e=T_i}$, полученная в КМД+КГ расчете, строилась в двойном логарифмическом масштабе и приближалась прямой линией. На этот раз наклон устанавливался точно в -0.25 , приближался только свободный коэффициент прямой; из подобранного свободного коэффициента рассчитывался коэффициент A . Затем в двойном логарифмическом масштабе строилась и приближалась прямой зависимость $L_{22}(T_e)|_{T_i=3 \text{ кК}}$, полученная в КМД+КГ расчете. Наклон устанавливался равным точно 1, подбирался свободный коэффициент прямой. Из подобранного свободного коэффициента с учетом $T_i = 3 \text{ кК}$ рассчитывался коэффициент B .

Таким образом была построена следующая аппроксимация переносных свойств:

$$\sigma_{1\text{DC}}(T_i, T_e) [\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}] = \frac{2.844 \cdot 10^7}{(T_i[\text{К}])^{0.25}}, \quad (5.8)$$

$$L_{22}(T_i, T_e) [\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1}\text{К}^{-1}] = 0.720 \cdot \frac{T_e[\text{К}]}{(T_i[\text{К}])^{0.25}}, \quad (5.9)$$

$$L = 2.533 \cdot 10^{-8} [\text{Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}]. \quad (5.10)$$

На рис. 5.2–5.4 показано сравнение аппроксимации с результатами КМД+КГ расчета. Сравнение проводится для $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$. Погрешность в аппроксимации $\sigma_{1\text{DC}}$ составляет не более 7% (рис. 5.2), в аппрок-

симации L_{22} — не более 5% (рис. 5.3). Расхождение между числами Лоренца, рассчитанными с использованием L_{22} , и аппроксимационным значением (5.10) не более 8% (рис. 5.4).

Таким образом, построенная аппроксимация достаточно хорошо воспроизводит результаты КМД+КГ расчета по переносным свойствам. Аппроксимация не описывает термоэлектрических коэффициентов L_{12} и L_{21} и термоэлектрический вклад в теплопроводность по следующим причинам. Аппроксимация хорошо работает при температурах меньше 20 кК. В этих условиях термоэлектрический член мал, точность его расчета невелика, и его трудно исследовать должным образом (кроме того, это и не нужно из-за небольшого вклада термоэлектрического члена). При температурах выше 20 кК термоэлектрический член играет существенную роль (рис. 5.3), однако в этих условиях уже не работает построенная аппроксимация.

Далее аппроксимация была расширена для описания оптических свойств.

Для каждой температурной точки из диапазона $3 \text{ кК} \leq T_i = T_e \leq 20 \text{ кК}$ кривая $\sigma_1(\omega)$ аппроксимировалась формулой Друде (2.2). Процедура аппроксимации описана в разделе 3.13. Для каждой температуры T было рассчитано эффективное время релаксации τ .

Набор значений $\tau(T)$ вместе с соответствующими КМД+КГ значениями $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ уже является аппроксимацией: для заданной температуры T он позволяет рассчитать $\sigma_1(\omega)$ по формуле Друде (2.2). Погрешность такой аппроксимации составляет не более 9% для всех $\omega \leq 10 \text{ эВ}$. Однако, удобнее аппроксимировать $\tau(T)$ гладкой кривой, аналогично тому, как это было сделано ранее для $\sigma_{1\text{DC}}(T)$. Зависимость $\tau(T)$ была построена в двойном логарифмическом масштабе и приближена прямой (оптимизировались наклон и

свободный коэффициент). В результате было получено выражение:

$$\tau(T)|_{T_i=T_e} \propto \frac{1}{T^{0.288}}. \quad (5.11)$$

Это наводит на мысль аппроксимировать зависимость $\tau(T)$ формулой

$$\tau(T)|_{T_i=T_e} = \frac{C}{T^{0.25}}. \quad (5.12)$$

Выбранная степень 0.25 обладает следующим преимуществом: она совпадает со степенью в аппроксимации $\sigma_{1\text{DC}}$ (5.8). Тогда $\tau(T)$ и $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ оказываются пропорциональными друг другу. Это соответствует подходу Друде (раздел 2.1), где отношение $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ и $\tau(T)$ является постоянной (при фиксированной плотности), связанной с плазменной частотой (формула (2.7)).

Зависимость $\tau(T)$ была еще раз изображена в двойном логарифмическом масштабе и аппроксимирована прямой. Наклон был фиксирован и составлял -0.25 , оптимизировался лишь свободный коэффициент прямой. Из подобранного свободного коэффициента рассчитывался коэффициент C . Так была построена аппроксимация для времени релаксации τ :

$$\tau(T_i, T_e) [\text{эВ}^{-1}] = \frac{7.876}{(T_i[\text{K}])^{0.25}}. \quad (5.13)$$

Так как оптические свойства не зависят от T_e (рис. 5.1б), аппроксимация (5.13) пригодна и в неравновесном случае $T_e > T_i$.

Итоговая аппроксимация для $\sigma_1(\omega)$ принимает вид:

$$\sigma_1(T_i, T_e, \omega) [\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}] = \frac{\frac{2.844 \cdot 10^7}{(T_i[\text{K}])^{0.25}}}{1 + \left(\frac{7.876}{(T_i[\text{K}])^{0.25}}\right)^2 (\omega [\text{эВ}])^2}. \quad (5.14)$$

Также из аппроксимаций (5.8), (5.13) и формулы (2.7) можно получить значение плазменной частоты:

$$\omega_{\text{pl}} = 16.38 \text{ эВ}. \quad (5.15)$$

Расхождение между аппроксимацией и результатами КМД+КГ расчета не более 13% во всех точках при нормальной плотности, $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$, $\omega \leq 10 \text{ эВ}$. Указанные ограничения обозначают область, в которой справедливы аппроксимации (5.8)–(5.10), (5.13)–(5.15).

На рис. 5.6 представлен пример сравнения результатов КМД+КГ расчета с аппроксимацией (5.14) в равновесном случае $T_i = T_e$. Если температура изменяется от 3 кК до 20 кК, то при низких частотах σ_1 увеличивается практически в 2 раза, при высоких частотах — уменьшается в два раза. Отличие аппроксимации от кривых, полученных в КМД+КГ расчете, составляет не более 13% для всех рассматриваемых температур и частот. Таким образом, погрешность аппроксимации значительно меньше, чем характерные изменения кривых при изменении температуры. Это является доводом в пользу справедливости развитой аппроксимации.

5.3. Сравнение с другими моделями

5.3.1. Теория Друде

Прежде всего, разумно провести сравнение результатов КМД+КГ расчета с теорией Друде. Рассматриваемый случай соответствует $T_e \ll \epsilon_F/k$: для алюминия при нормальной плотности $\epsilon_F/k = 135 \text{ кК}$, если учитывать по 3 электрона на атом. Поэтому в квантовом случае правильнее называть теорию Друде теорией Зоммерфельда.

Говорить о *сравнении* с теорией Зоммерфельда затруднительно. Под *сравнением* с теорией автор этой работы понимает следующее: теория дает некоторый количественный результат, с которым можно произвести сопоставление. Практический расчет по теории Зоммерфельда провести невозможно, так как она дает выражения (2.2)–(2.3), (2.6) и (2.11), в которые входит неиз-

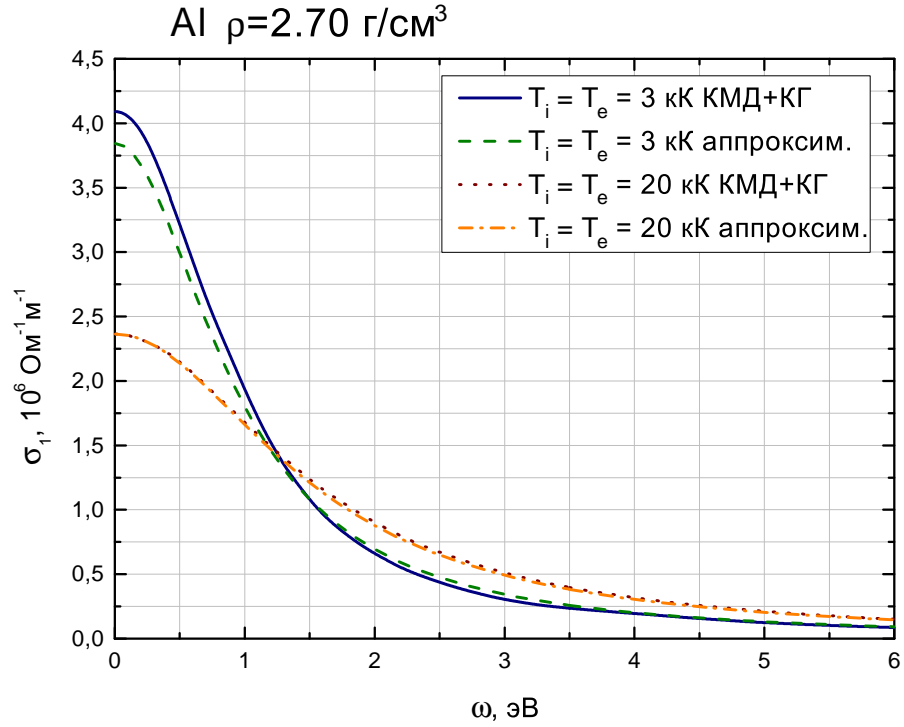


Рис. 5.6. Сравнение КМД+КГ результатов по $\sigma_1(\omega)$ с аппроксимацией (5.14). Нормальная плотность, равновесный случай $T_i = T_e$. Сплошная линия — результаты КМД+КГ расчета, 3 кК; пунктирная линия — результаты КМД+КГ расчета, 20 кК. Штриховая линия — аппроксимация (5.14), 3 кК; штрихпунктирная линия — аппроксимация (5.14), 20 кК.

вестный параметр τ .

Можно говорить о сравнении с моделью Иванова-Жигиля (раздел 2.2), если в теорию Зоммерфельда подставить $\tau = \frac{1}{AT_i + CT_e^2}$. Тогда для статической электропроводности $\sigma_{1\text{DC}}$ получится формула (2.14). В диапазоне $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$ КМД+КГ данные по $\sigma_{1\text{DC}}$ не зависят от T_e (раздел 5.1). Поэтому коэффициент C в (2.14) может быть только равным нулю (или очень малым). В этом случае формула (2.14) сводится к $\sigma_{1\text{DC}} \propto T_i^{-1}$. Такое поведение не подтверждается результатами КМД+КГ расчета, согласно (5.8) $\sigma_{1\text{DC}} \propto T_i^{-0.25}$. В этой работе не приписывается никакого физического смысла аппроксимации (5.8), коэффициенты и степени аппроксимации могут быть выбраны и несколькими другими. Однако то, что с ростом температуры $\sigma_{1\text{DC}}$ убывает значительно медленнее, чем $\propto T_i^{-1}$, очевидно из рис. 5.2.

К схожим выводам можно прийти и для теплопроводности. Для этого результаты КМД+КГ расчета, деленные на T_e , нужно сравнивать с моделью Иванова-Жигиля (2.13), также деленной на T_e .

В литературе применяются и другие выражения для τ , которые с ростом температуры убывают медленнее, чем T_i^{-1} (разделы 2.4, 2.7). Однако сравнение с ними было бы не объективным, так как коэффициенты в этих выражениях (в значительной мере определяющие и форму зависимости $\tau(T_i)$) сами определяются на основе КМД+КГ расчетов, аналогичных проведенным в этой работе.

Однако то, что результаты КМД+КГ расчета по $\sigma_1(\omega)$ хорошо аппроксимируются формулой Друде (раздел 5.2), позволяет говорить о другой постановке сравнения. Можно ли *подобрать* на основе КМД+КГ расчета параметр τ (а, может быть, и концентрацию электронов n_e) такими, чтобы результаты КМД+КГ расчета хорошо описывались теорией Друде? Оказывается, можно.

При построении аппроксимации (раздел 5.2) для каждой температуры в равновесном случае $T_i = T_e = T$ были определены $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ и $\tau(T)$. Для разных температур $\sigma_{1\text{DC}}$ и τ определялись независимо. Таким образом были получены два набора значений $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ и $\tau(T)$. Согласно формуле Друде для $\sigma_1(\omega)$ (2.2) можно рассчитать концентрацию электронов

$$n_e = \frac{\sigma_{1\text{DC}} m_e}{\tau e^2}. \quad (5.16)$$

Отнеся n_e к концентрации атомов n_a , можно рассчитать заряд иона:

$$Z = \frac{n_e}{n_a} = \frac{n_e}{\frac{\rho}{\mu} N_A}. \quad (5.17)$$

Здесь μ — молярная масса вещества, N_A — число Авогадро. Проводя такую процедуру для каждой температуры, можно получить набор значений $Z(T)$. Рассчитанные таким образом $Z(T)$ лежат в диапазоне $3.18 \div 3.26$, немономонно изменяясь с температурой. Здесь следует отметить, что уже на этапе

построения аппроксимации для отдельных температурных точек значения Z систематически лежат выше 3 (ожидаемого числа электронов, приходящихся на один атом для алюминия). По мнению автора этой работы, такое отличие связано с тем, что не была достигнута сходимость расчета по техническим параметрам, в частности, использовалась лишь 1 \mathbf{k} -точка в зоне Бриллюэна (раздел 3.5). По мнению автора, при достижении сходимости по \mathbf{k} -точкам, рассчитанные $Z(T)$ были бы ближе к 3.

Наблюдаемая нерегулярная зависимость $Z(T)$, по-видимому, также связана с погрешностью КМД+КГ расчета. В теории Друде, напротив, n_e (а вместе с ней и Z) не зависит от температуры (формула (2.7)). Для достижения этого можно приблизить $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ и $\tau(T)$ зависимостями, пропорциональными друг другу. Такие зависимости уже были построены: это аппроксимации (5.8) и (5.13). Теперь, используя эти аппроксимации и формулы (5.16), (5.17), можно получить значение $Z = 3.23$, одинаковое для всех температур.

На рис. 5.7 приведено сравнение результатов КМД+КГ расчета с теорией Друде.

Из приведенных рассуждений очевидно: если при расчете $\sigma_{1\text{DC}}$ по формуле Друде (2.6) использовать $Z = 3.23$ и выражение (5.13) для параметра τ , то полученные значения будут совпадать с аппроксимацией (5.8). Поэтому и результаты сопоставления с КМД+КГ значениями (рис. 5.7а) в точности те же, что и на рис. 5.2б.

Если при расчете коэффициента Онзагера L_{22} по формуле Зоммерфельда (2.11) использовать $Z = 3.23$ и выражение (5.13) для параметра τ , то полученные выражения будут немного отличаться от аппроксимации (5.9). Об отличии свидетельствует то, что в теории Зоммерфельда (раздел 2.1) число Лоренца равно $\frac{\pi^2}{3} \frac{k^2}{e^2} = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$, в аппроксимации же (5.10) число Лоренца немного другое. Тем не менее, КМД+КГ результаты достаточно хорошо описываются теорией Зоммерфельда с $Z = 3.23$ (рис. 5.7б). Теория

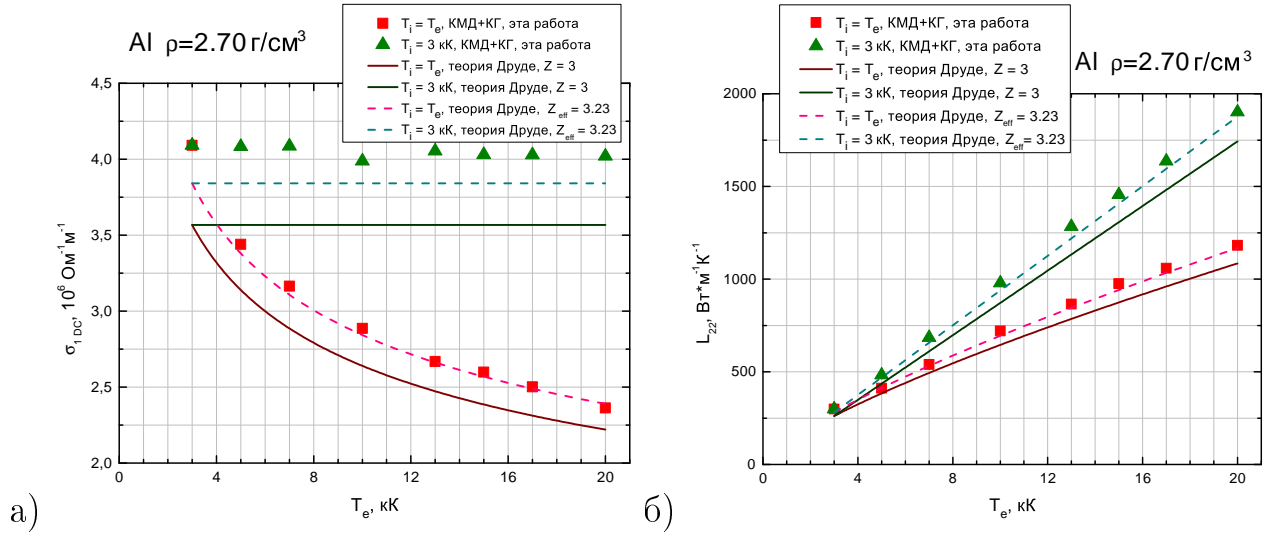


Рис. 5.7. Сравнение результатов КМД+КГ расчета с теорией Друде. \blacksquare — КМД+КГ данные, равновесный случай, $T_i = T_e$; \blacktriangle — КМД+КГ данные, неравновесный случай, $T_i = 3 \text{ кК}$. Сплошные линии — теория Друде с $Z = 3$; штриховые линии — теория Друде с $Z = 3.23$. Красные линии — равновесный случай, $T_i = T_e$; зеленые линии — неравновесный случай, $T_i = 3 \text{ кК}$. (а) Статическая электропроводность. (б) Коэффициент Онзагера L_{22} .

Зоммерфельда превратилась бы в аппроксимацию (5.9) при $Z = 3.35$.

Также на рис. 5.7 производится сравнение с теорией Друде при $Z = 3$ и τ , определяемым аппроксимацией (5.13). В этом случае совпадение КМД+КГ данных с теорией Друде худшее, чем при $Z = 3.23$, но, тем не менее, удовлетворительное.

Таким образом, можно сказать, что КМД+КГ данные при $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$ можно удовлетворительно описать теорией Друде, но $\tau(T_i)$ при этом не должно убывать $\propto T_i^{-1}$. $\tau(T_i)$ должно убывать медленнее; в этой работе предложена зависимость $\propto T_i^{-0.25}$; возможны и другие выражения (параграф 5.3.3). Если в теории Друде использовать заряд $Z = 3$, то КМД+КГ данные находятся в удовлетворительном согласии с теорией Друде. Хорошее согласие достигается при $Z = 3.23$. По мнению автора, отличие заряда, нужного для хорошего согласия с КМД+КГ расчетом, от 3 связано с недостаточно хорошей сходимостью КМД+КГ расчета по техническим параметрам.

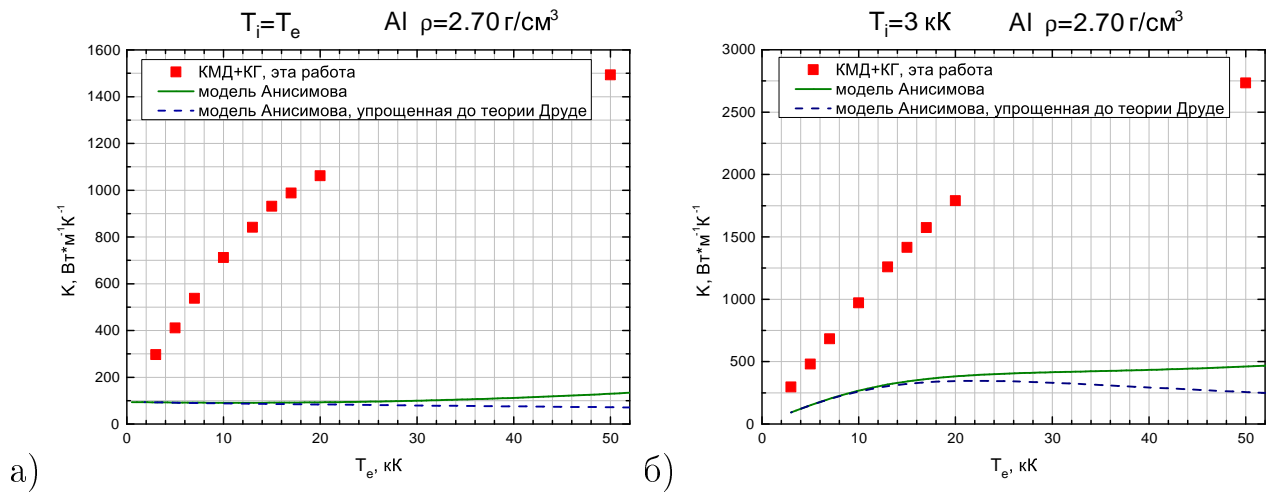


Рис. 5.8. Сравнение результатов КМД+КГ расчета по теплопроводности с моделью Анисимова. ■ — результаты КМД+КГ расчета. Сплошная линия — модель Анисимова (2.15); штриховая линия — модель Анисимова в сокращенном виде (2.16). (а) Равновесный случай $T_i = T_e$. (б) Неравновесный случай $T_i = 3 \text{ кК}$.

5.3.2. Модель Анисимова

Также было произведено сравнение результатов КМД+КГ расчета с моделью Анисимова (описана в разделе 2.3).

Сравнение с моделью Анисимова интересно тем, что при низких температурах она сводится к модели Иванова-Жигиля (раздел 2.2) с некоторыми конкретными коэффициентами. Также модель Анисимова представляет интерес, так как она используется в некоторых работах по моделированию фемтосекундного лазерного нагрева.

На рис. 5.8 представлено сравнение результатов КМД+КГ расчета с моделью Анисимова. Рис. 5.8а соответствует равновесному случаю $T_i = T_e$; рис. 5.8б — неравновесному $T_i = 3 \text{ кК}$.

Из рис. 5.8 видно, что при $T_e < 20 \text{ кК}$ полная модель Анисимова (2.15) практически совпадает с сокращенной (2.16).

В модели Анисимова коэффициенты подбираются так, чтобы воспроизводить справочное значение $K = 93 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при нормальном давлении

и $T_i = T_e = 1$ кК [69]. Расчеты, проведенные в этой работе (рис. 4.2б, обсуждается в разделе 4.2), также с удовлетворительной точностью воспроизводят экспериментальную величину $K = 97.5$ Вт · м⁻¹К⁻¹ [73] при $\rho = 2.35$ г/см³ и $T_i = T_e = 1$ кК. Из рис. 5.8а видно, что при мысленной экстраполяции к $T = 1$ кК значения КМД+КГ расчета близки к модели Анисимова. При этом пренебрегается тем, что КМД+КГ расчет проведен для $\rho = 2.70$ г/см³, а модель Анисимова прокалибрована для $p = 1$ бар и при рассматриваемых условиях слабо зависит от плотности.

В равновесном случае (рис. 5.8а) сокращенная модель Анисимова дает практически постоянную величину, равную теплопроводности при $T_i = T_e = 1$ кК. В формуле (2.16) электрон-ионные столкновения сильно преобладают над электрон-электронными (их вклады становятся равными только при $T_i = T_e = 162$ кК). Так получается $\propto T_i/T_e$ зависимость, которая в равновесном случае дает постоянную теплопроводность. Постоянная $K(T)$ характерна для металлов в кристаллической фазе ([66], глава IX, § 1). Модель Анисимова демонстрирует такое поведение даже при очень высоких температурах. В КМД+КГ расчете наблюдается другая зависимость, возрастающая с температурой. В частности, при $T_i = T_e = 3$ кК результаты КМД+КГ расчета существенно превышают значения модели Анисимова.

В неравновесном случае (рис. 5.8б), результаты КМД+КГ расчета также существенно отличаются от модели Анисимова. Уже при $T_i = T_e = 3$ кК КМД+КГ данные лежат значительно выше по ранее указанным причинам. При постоянной $T_i = 3$ кК поначалу модель Анисимова возрастает $\propto T_e$. КМД+КГ результаты также возрастают $\propto T_e$, хотя наклон их существенно больше (так как больше значения при $T_e = 3$ кК). Но уже при $T_e = 22$ кК вклады электрон-ионных и электрон-электронных столкновений в (2.16) становятся равными. Член $\propto t_e^2$ в знаменателе (2.16) прекращает дальнейший рост модели Анисимова.

Таким образом, отличия модели Анисимова от результатов КМД+КГ расчета обусловлены двумя следующими причинами. Во-первых, модель Анисимова при низких температурах дает зависимость $\propto T_e/T_i$, тогда как результаты КМД+КГ расчета можно аппроксимировать выражением $\propto T_e/T_i^{0.25}$. Во-вторых, в неравновесном случае при фиксированной $T_i = 3$ кК в модели Анисимова электрон-электронные столкновения становятся существенными уже при сравнительно умеренных T_e (около 20 кК).

5.3.3. Модель Иногамова-Петрова

Также было произведено сравнение результатов КМД+КГ расчета с моделью Иногамова-Петрова (описывается в разделе 2.4).

Результаты сравнения приведены на рис. 5.9. Так как в работе Иногамова и Петрова термоэлектрический член не учитывается, приводятся КМД+КГ результаты по коэффициенту Онзагера L_{22} . Сравнение производится только для $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$. Приведены зависимости K_{e-i}^c и K_{sum}^c из модели Иногамова-Петрова (описаны в разделе 2.4).

На рис. 5.9а показаны результаты сравнения для равновесного случая $T_i = T_e$.

Согласно построению модели Иногамова-Петрова (раздел 2.4), зависимость K_{e-i}^c является просто аппроксимацией КМД+КГ данных, и, поэтому должна совпадать с КМД+КГ результатами этой работы. Тем не менее, существует различие между этими зависимостями. И КМД+КГ результаты этой работы, и данные K_{e-i}^c хорошо описываются зависимостью $\propto T^{0.75}$; между ними существует постоянное расхождение примерно в 1.4 раза. Несложно отыскать источники этого расхождения. K_{e-i}^c является аппроксимацией данных Рекуль и Крокомбе [32], полученных для $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$. В этой работе также рассчитывалась теплопроводность при $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$: данные пред-

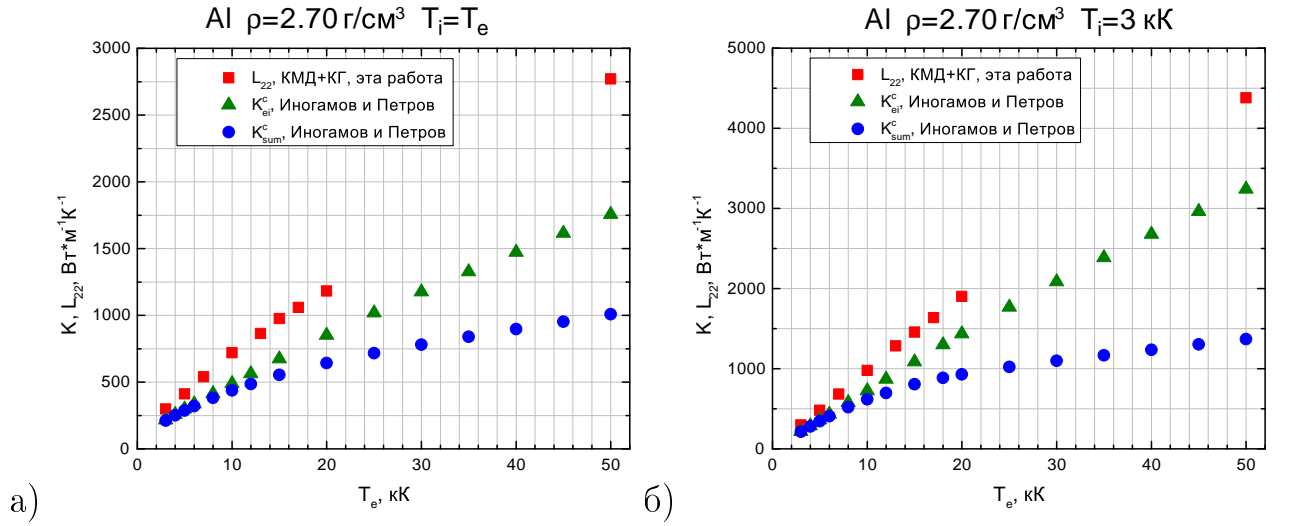


Рис. 5.9. Сравнение КМД+КГ результатов этой работы с моделью Иногамова-Петрова. \blacksquare — КМД+КГ расчет, эта работа. Модель Иногамова-Петрова: \blacktriangle — K_{e-i}^c , учтены только электрон-ионные столкновения; \bullet — K_{sum}^c , учтены как электрон-ионные, так и электрон-электронные столкновения. Жидкий алюминий, нормальная плотность $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$. (а) Равновесный случай $T_i = T_e$. (б) Неравновесный случай $T_i = 3 \text{ кК}$.

ставлены на рис. 4.2б. Результаты этой работы больше результатов Рекуль и Крокомбе примерно в 1.15 раз; наиболее вероятная причина различия — другие использованные технические параметры расчета (раздел 4.1). Также в модели Иногамова-Петрова пренебрегается изменением теплопроводности при переходе от плотности 2.35 г/см^3 к 2.70 г/см^3 . В этой работе такое изменение оценивалось (рис. 5.5); теплопроводность увеличилась примерно в 1.23 раза. Произведение множителей 1.15 и 1.23 дает величину, близкую к 1.4 — расхождению между КМД+КГ результатами этой работы и K_{e-i}^c . Однако такое расхождение не существенно, так как K_{e-i}^c , в принципе, можно настроить для совпадения с результатами этой работы.

Влияние же электрон-электронных столкновений тогда нужно оценивать путем сравнения K_{e-i}^c с K_{sum}^c (рис. 5.9а). При $T_i = T_e = 10 \text{ кК}$ K_{sum}^c на 10% ниже, чем K_{e-i}^c ; при $T_i = T_e = 20 \text{ кК}$ — на 24%.

На рис. 5.9б представлены схожие результаты для неравновесного слу-

чая $T_i = 3$ кК.

И результаты КМД+КГ расчета этой работы, и K_{e-i}^c могут быть хорошо аппроксимированы зависимостью $\propto T_e$; между ними существует постоянное расхождение в 1.35 раз (рис. 5.9б). Причины этого расхождения те же, что были описаны выше для равновесного случая.

При $T_e = 10$ кК K_{sum}^c на 15% ниже, чем K_{e-i}^c ; при $T_e = 20$ кК — на 35% (рис. 5.9б). Если T_i зафиксирована, то влияние электрон-электронных столкновений еще более существенно, чем в равновесном случае $T_i = T_e$. Это легко объяснить. Полное время релаксации определяется согласно закону суммирования $1/\tau = 1/\tau_{e-i} + 1/\tau_{e-e}$, то есть в основном определяется меньшим из времен τ_{e-i} и τ_{e-e} . В модели Иногамова-Петрова (раздел 2.4) τ_{e-i} зависит только от T_i (и уменьшается с ростом T_i), а τ_{e-e} зависит только от T_e (и уменьшается с ростом T_e). Если T_i зафиксирована, а T_e увеличивается, то τ_{e-i} остается постоянным, а τ_{e-e} уменьшается и вскоре начинает играть значительную роль в полной теплопроводности. В равновесном же случае τ_{e-i} и τ_{e-e} убывают одновременно, и роль τ_{e-e} в полной теплопроводности не столь существенна.

Из сравнения с моделью Иногамова-Петрова можно сделать следующие выводы. Как и в этой работе, в модели Иногамова-Петрова применяется выражение для τ_{e-i} (2.18), которое убывает с ростом температуры медленнее, чем T_i^{-1} . Хотя это выражение и не совпадает по виду с полученным в этой работе выражением (5.13), оно дает правильные температурные зависимости теплопроводности (в пренебрежении термоэлектрическим членом). Некоторые количественные расхождения K_{e-i}^c и КМД+КГ результатов этой работы могут быть устранены путем настройки модели Иногамова-Петрова. Вычисленное в модели Иногамова-Петрова влияние электрон-электронных столкновений оказывается значительным, особенно в неравновесном случае.

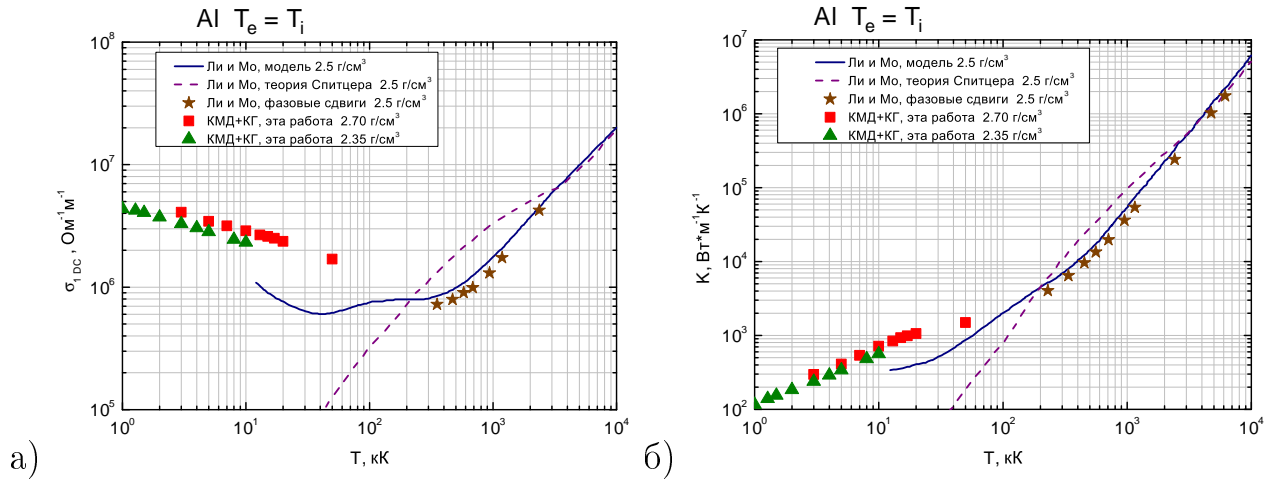


Рис. 5.10. Сравнение КМД+КГ результатов этой работы с моделью Ли и Мо. Сплошная линия — собственно модель Ли и Мо. Штриховая линия — результаты теории Спитцера в том виде, в котором они приведены в работе Ли и Мо [9]. ★ — результаты Ли и Мо, основанные на расчете фазовых сдвигов для томасфермиевских потенциалов ионов. Все данные Ли и Мо соответствуют $\rho = 2.5 \text{ г/см}^3$. ■ — КМД+КГ результаты этой работы, 2.70 г/см^3 . ▲ — КМД+КГ результаты этой работы, 2.35 г/см^3 . (а) Статическая электропроводность. (б) Теплопроводность.

5.3.4. Модель Ли и Мо

Также было произведено сравнение результатов КМД+КГ расчета с моделью Ли и Мо (описана в разделе 2.5). Результаты сравнения приведены на рис. 5.10. Символами ★ отмечены результаты, полученные с помощью расчета фазовых сдвигов. Штриховой кривой изображены результаты теории Спитцера, в том виде, в каком они представлены в работе Ли и Мо [9]. Сплошной кривой изображены результаты собственно модели Ли и Мо. В области высоких температур модель основывается на кинетическом расчете с обрезанным кулоновским потенциалом; в области низких температур — на теории Друде со временем релаксации $\propto T_i^{-1}$. Более подробно различные методы расчета из работы Ли и Мо [9] описываются в разделе 2.5.

В работе Ли и Мо [9] содержатся результаты по статической электропроводности σ_{1DC} и теплопроводности K при $\rho = 2.5 \text{ г/см}^3$. В этой работе

расчеты непосредственно для этой плотности не проводились, однако есть результаты для чуть большей $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$ и чуть меньшей $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$.

На рис. 5.10а представлены результаты по $\sigma_{1\text{DC}}$. При высоких температурах модель Ли и Мо согласуется с теорией Спитцера. При снижении температуры $\sigma_{1\text{DC}}$ в теории Спитцера быстро снижается, в модели же Ли и Мо это снижение не столь быстрое. Хотя неидеальная плазма в модели Ли и Мо рассматривается весьма приближенно, полученное отличие от теории Спитцера — важный результат работы Ли и Мо. Результаты, полученные из расчета фазовых сдвигов, согласуются с результатами собственно модели Ли и Мо (соответствующей в этом диапазоне расчету с обрезанным кулоновским потенциалом). При низких температурах модель Ли и Мо сводится к теории Друде с $\tau_{e-i} \propto T_i^{-1}$. Поэтому с ростом температуры $\sigma_{1\text{DC}}$ убывает быстрее, чем результаты этой работы, которые приближенно описываются выражением (5.8). Также расхождение между результатами этой работы и моделью Ли и Мо можно объяснить неточным значением коэффициента A в выражении $1/\tau_{e-i} \propto AT_i$; ведь коэффициент A в модели Ли и Мо рассчитывается по весьма нестрогой теории (раздел 2.5). Высокотемпературная и низкотемпературная ветви модели Ли и Мо формируют минимум $\sigma_{1\text{DC}}$ в промежуточной области. В промежуточной области используется некоторое приблизительное выражение для τ_{e-i} , поэтому положение минимума неточно. Однако, само наличие минимума, наряду с построением широкодиапазонной модели, является существенным достижением работы Ли и Мо.

На рис. 5.10б показаны результаты по теплопроводности. Как и в случае $\sigma_{1\text{DC}}$, при высоких температурах модель Ли и Мо совпадает с теорией Спитцера. При более низких температурах расчет по фазовым сдвигам и собственно модель Ли и Мо дают близкие результаты, которые несколько отличаются от теории Спитцера. При низких температурах K возрастает с ростом T . Скорость этого возрастания меньше, чем скорость возрастания КМД+КГ дан-

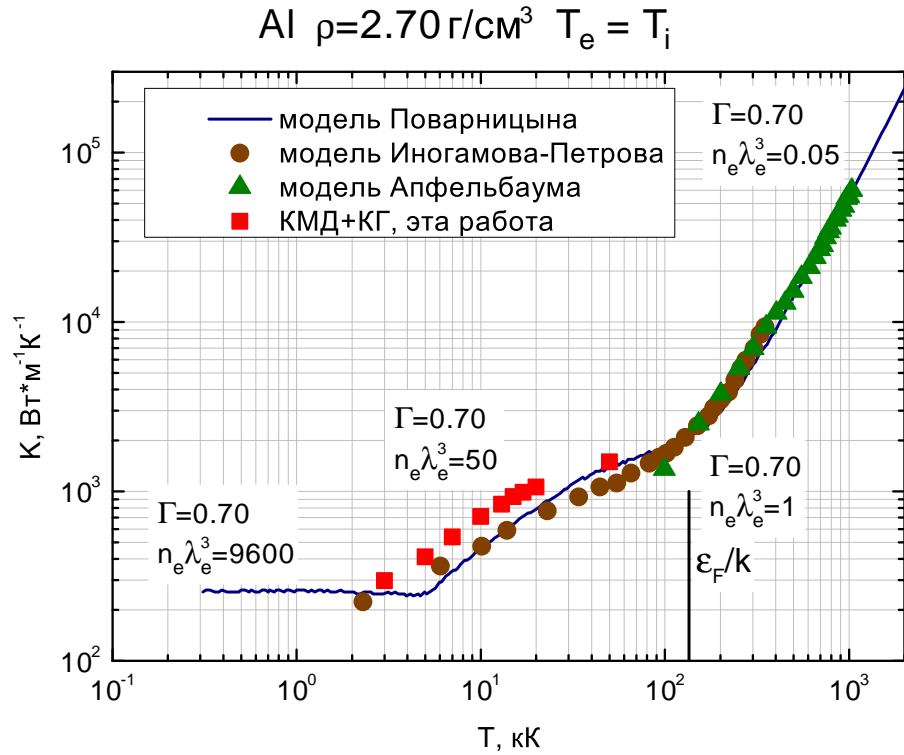


Рис. 5.11. Сравнение КМД+КГ результатов этой работы с моделями Апфельбаума и Поварницына. ■ — КМД+КГ результаты этой работы. ● — модель Иногамова-Петрова. ▲ — модель Апфельбаума. Сплошная линия — модель Поварницына.

ных (которые могут быть аппроксимированы выражением $\propto T^{0.75}$). Как и в случае с σ_{DC} , это можно объяснить тем, что τ_{e-i} слишком быстро убывает $\propto T_i^{-1}$. По сути, это поведение близко к рассмотренной ранее постоянной $K(T)$ в модели Анисимова (рис. 5.8а).

5.3.5. Модели Апфельбаума и Поварницына

В этом параграфе производится сравнение КМД+КГ результатов по теплопроводности с высокотемпературной моделью Апфельбаума (описана в разделе 2.6) и широкодиапазонной моделью Поварницына (описана в разделе 2.7). Результаты сравнения приведены на рис. 5.11 для равновесного случая $T_i = T_e$.

Модель Апфельбаума справедлива для слабовырожденной слабонеиде-

альной плазмы (раздел 2.6). Для алюминия при нормальной плотности эти условия соответствуют $T > 100$ кК. В этой же работе теплопроводность была рассчитана при $T_i \leq T_e \leq 50$ кК, поэтому прямое сравнение с моделью Апфельбаума невозможно. Однако из рис. 5.11 видно, что результаты КМД+КГ расчетов этой работы хорошо сопрягаются с моделью Апфельбаума. Отношение между крайними точками составляет 1.1.

Причины отличия результатов этой работы от модели Иногамова-Петрова, также приведенной на рис. 5.11, обсуждались в параграфе 5.3.3.

В низкотемпературном пределе модель Поварницына сводится к формуле Зоммерфельда (2.11) с выражением (2.19) в качестве параметра τ . В равновесном случае при достаточно низких температурах τ определяется первым аргументом в (2.19). Также $AT \gg BT^2$, тогда $\tau \propto T^{-1}$, и получается постоянная $K(T)$ (рис. 5.11). Коэффициент A при этом выбран таким образом, чтобы обеспечивать справочное значение K при нормальных условиях. Постоянная $K(T)$ характерна для твердой фазы и уже обсуждалась ранее в связи с моделью Анисимова (параграф 5.3.2). Однако уже начиная с температуры $T = 5$ кК τ зафиксировано на втором аргументе в (2.19), и $K(T) \propto T$. Результаты КМД+КГ расчета этой работы можно приблизить зависимостью $\propto T^{0.75}$ (аппроксимация (5.9) в равновесном случае). Тем не менее, даже линейный рост теплопроводности в модели Поварницына лучше, чем ее постоянное поведение.

Следует отметить, что модель Поварницына в низкотемпературном случае не является самодостаточной. В той реализации модели Поварницына, что приведена на рис. 5.11, коэффициент C из формулы (2.19) равняется 0.16. Собственно в модели Поварницына (раздел 2.7) не содержится никакой информации о конкретном значении C . Из физических соображений можно положить $C = 1$ (предел Иоффе-Регеля). Но тогда постоянная $K(T)$ будет продолжаться до $T \approx 30$ кК, и модель Поварницына будет плохо совпадать

с результатами КМД+КГ расчета из этой работы. По сути, коэффициент C подбирался так, чтобы лучше описать результаты Иногамова-Петрова (которые, в свою очередь, при низких температурах основаны на КМД+КГ данных [32]).

При более высоких температурах в модели Поварницына реализован плавный переход от низкотемпературного выражения, основанного на теории Зоммерфельда, к высокотемпературной теории Спитцера (асимптотика $\propto T^{5/2}$). Высокотемпературная ветвь модели Поварницына хорошо воспроизводит результаты Апфельбаума (рис. 5.11).

В двойном логарифмическом масштабе модель Поварницына удовлетворительно воспроизводит все другие модели, изображенные на рис. 5.11, и дает широкодиапазонное описание, пригодное для использования при моделировании фемтосекундного лазерного нагрева.

Таким образом, из-за того, что в модели Поварницына спад времени релаксации $\propto T_i^{-1}$ ограничен постоянным значением, она может неплохо описывать КМД+КГ данные этой работы. Однако для того, чтобы такое описание осуществить на практике, коэффициенты в модели Поварницына нужно определять на основе КМД+КГ расчета.

5.3.6. Что дает метод, используемый в этой работе, по сравнению с другими моделями

Тот факт, что результаты КМД+КГ расчета, полученные в этой работе, можно описать теорией Друде с некоторым временем релаксации, приводит к следующему вопросу: что нового дает метод этой работы по сравнению с уже существующими моделями?

В этой главе основное внимание уделено рассмотрению свойств алюминия при нормальной плотности и $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$. Расчет переносных

и оптических свойств в этих условиях представляет собой непростую задачу.

В этой области фазовой диаграммы не могут быть применены плазменные подходы (такие, как в модели Ли и Мо, раздел 2.5, или в модели Апфельбаума, раздел 2.6). В плазменных подходах рассматривается рассеяние электронов на индивидуальных ионах, при этом задается некоторый потенциал иона (например, обрезанный кулоновский). В интересующем же случае жидких металлов необходимо учитывать когерентное рассеяние электронов на многих ионах одновременно.

Какие же подходы существуют для учета такого когерентного рассеяния?

Во всех моделях, рассмотренных в этой главе, переносные и оптические свойства жидкого алюминия описываются теорией Друде с некоторыми выражениями для времени релаксации τ . Учет когерентного рассеяния электронов на многих ионах одновременно осуществляется путем выбора феноменологического τ , зависящего от температуры.

В твердой фазе рассеяние электронов на фононах можно описать путем введения $\tau \propto T_i^{-1}$. Такое выражение для времени релаксации обосновано теоретически ([18], глава 26). Также это выражение дает для твердых металлов в равновесном случае зависимости $\sigma_{1DC}(T) \propto T^{-1}$ и $K(T) = \text{const}(T)$, которые соответствуют эксперименту ([66], глава IX, § 1).

В жидкой фазе зачастую используют то же выражение $\tau \propto T_i^{-1}$ (модель Иванова-Жигилея, раздел 2.2; модель Анисимова, раздел 2.3; модель Ли и Мо, раздел 2.5). Однако в жидкой фазе это выражение не обосновано теоретически. Также в жидкой фазе оно не соответствует эксперименту (из рис. 4.4 видно, что σ_{1DC} убывает медленнее, чем T^{-1} .)

В этой работе показано (параграф 5.3.1), что результаты КМД+КГ расчета можно описать теорией Друде со временем релаксации, убывающим с ростом температуры медленнее, чем T_i^{-1} . Предложено аппроксимационное

выражение (5.13) $\propto T_i^{-0.25}$.

В других моделях (модель Иногамова-Петрова, раздел 2.4; модель Поварницына, раздел 2.7) также предлагаются выражения для τ , которые убывают медленнее, чем T_i^{-1} . Однако, эти выражения не являются независимыми от КМД+КГ расчета. Выражение из модели Иногамова-Петрова (2.18) является аппроксимацией КМД+КГ расчета, аналогичного этой работе. Выражение из модели Поварницына (2.19) основано на общих соображениях. Однако в общем виде оно сводится лишь к выражению $\tau \propto T_i^{-1}$ и некоторому общему ограничению снизу на величину τ (пределу Иоффе-Регеля). На практике же коэффициенты модели Поварницына подбираются из сравнения с КМД+КГ расчетами.

По мнению автора, основные достижения этой главы по сравнению с другими моделями заключаются в следующем:

1. Показано, что результаты КМД+КГ расчета переносных и оптических свойств алюминия при $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$ и $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$ действительно описываются теорией Зоммерфельда с некоторым эффективным временем релаксации. Для автора этой работы до проведения этих расчетов этот факт не казался очевидным.
2. Показано, что время релаксации с ростом температуры убывает медленнее, чем T_i^{-1} . Предложено выражение $\tau \propto T_i^{-0.25}$, справедливое при рассматриваемых условиях. Без проведения КМД+КГ расчетов такое выражение, убывающее медленнее, чем T_i^{-1} , было бы просто неоткуда взять.

Также когерентное рассеяние электронов на ионах можно учесть в теории жидких металлов Займана. Для нее, однако, необходимо знать ионный потенциал, действующий на электроны, и ион-ионный структурный фактор. Ион-ионный структурный фактор можно рассчитать решением интегральных уравнений, если известен ион-ионный потенциал. Расчеты такого рода приве-

дены в работе [12]. Обсуждение таких расчетов, их достоинств и недостатков выходит за рамки данной работы.

5.4. Основные результаты пятой главы

В пятой главе были получены следующие результаты:

1. Были произведены КМД+КГ расчеты оптических свойств, статической электропроводности и теплопроводности жидкого алюминия в двухтемпературном случае.
2. На основе КМД+КГ расчетов была построена эмпирическая аппроксимация оптических свойств, статической электропроводности и теплопроводности (5.8)–(5.9), (5.14).
3. Было показано, что КМД+КГ результаты этой работы могут быть описаны формулами Друде (Зоммерфельда), если для времени релаксации будет использоваться выражение $\propto T_i^{-0.25}$ (5.13).
4. Были рассмотрены различные модели статической электропроводности и теплопроводности. При низких температурах все они сводились к формулам Друде с различными выражениями для времени релаксации. В первой группе моделей использовалось твердофазное $\tau \propto T_i^{-1}$; результаты этой работы находятся в плохом согласии с такими моделями. Во второй группе моделей использовались выражения, которые с ростом температуры убывают медленнее, чем T_i^{-1} ; результаты этой работы находятся в удовлетворительном согласии с такими моделями. Было показано, что во второй группе моделей выражения для τ были построены на основе КМД+КГ расчетов, аналогичных этой работе.

Результаты главы опубликованы в статье в рецензируемом издании [57], статье в сборнике трудов конференции [87] и тезисах докладов.

Глава 6

Расчет термодинамических, переносных и оптических свойств пластиков эффективного состава CH_2

Эта глава посвящена исследованию свойств пластиков эффективного состава CH_2 . Термодинамические, переносные и оптические свойства пластиков были рассчитаны для плотности 0.954 г/см^3 и температур от 5 кК до 100 кК.

Интерес к исследованию свойств пластиков возникает в связи с их использованием для улучшения контраста мощных лазерных импульсов (раздел 1 обзора литературы). Начальная стадия фемтосекундного лазерного нагрева происходит практически изохорически, поэтому особенно важной является информация о свойствах пластиков при нормальной плотности. Краткий обзор существующих работ (раздел 6.1) показывает, что ранее аналогичным методом исследовались лишь свойства пластиков на ударной адиабате или при значительном сжатии. Отсутствие данных для нормальной изохоры подтолкнуло к проведению расчетов этой главы.

В разделе 6.2 описаны основные технические параметры расчета. В целом, выбор технических параметров осуществляется так же, как это было ранее описано для алюминия (глава 3). Существенное отличие представляют лишь маленький шаг КМД-моделирования (из-за наличия ионов водорода) и вопросы, связанные с построением начальной ионной конфигурации.

Полученные результаты изложены в разделе 6.3. Наиболее интересной является ступенчатая зависимость статической электропроводности от температуры $\sigma_{1\text{DC}}(T)$: она быстро возрастает при $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ и остается практически постоянной при $20 \text{ кК} \leq T \leq 60 \text{ кК}$. Быстрый рост электропро-

водности при $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ сопровождается убыванием теплоемкости C_v и постоянством давления без кинетического вклада ионов $p-p_i^{\text{kin}}$. Во всем рассматриваемом диапазоне температур $\sigma_{1\text{DC}}$ пластиков невелика (по сравнению с металлами) — порядка $10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; кривые динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$ имеют недрудевский вид с максимумом при ненулевой частоте.

В разделе 6.4 результаты по $\sigma_1(\omega)$ сравниваются с полученными по аналогичной методике результатами других авторов.

В разделе 6.5 обсуждаются причины быстрого роста $\sigma_{1\text{DC}}$ при $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$. Быстрый рост $\sigma_{1\text{DC}}$ связывается с ростом плотности электронных состояний при энергии электронов, равной химическому потенциалу $\epsilon = \mu$. Кратко обсуждаются другие работы, в которых была получена ступенчатая зависимость $\sigma_{1\text{DC}}(T)$.

6.1. Обзор работ по расчетам свойств углеводородных пластиков

Задача о расчете переносных и оптических свойств пластиков возникает в связи с их использованием для улучшения контраста мощных лазерных импульсов (раздел 1 обзора литературы). Под действием фемтосекундного лазерного излучения на начальном этапе нагрев пластика происходит практически изохорически (раздел 1 обзора литературы). В связи с этим изучение свойств пластика при нормальной плотности становится особенно важным. При плотностях, близких к нормальной, и температурах от комнатной до температур порядка 10^5 К хорошо работает метод расчета свойств вещества, основанный на КМД-моделировании, МФП и формуле Кубо-Гринвуда (раздел 1.10). В этой работе таким методом рассчитываются свойства пластиков эффективного состава CH_2 при плотности 0.954 г/см^3 и температурах от 5 кК до 100 кК .

В последнее время КМД+КГ метод использовался и для исследования свойств углеводородных пластиков. В основном, рассчитывались ударные адиабаты сплошного вещества и свойства пластиков при значительном сжатии. Также исследователи распределяли свое внимание по пластикам различного химического состава.

В работе [88] исследовались пластики эффективного состава C_2H_3 . Мотивацией исследований было использование этих материалов в экспериментах по управляемому термоядерному синтезу (УТС) с инерционным удержанием. Условия рассмотрения соответствовали термоядерному эксперименту: термодинамические свойства и теплопроводность были рассчитаны для температур $5 \div 40$ эВ и плотностей 7 и 9 г/см³.

В недавней работе [62] исследовался пластик эффективного состава $CH_{1.36}$, также в связи с применением в экспериментах по УТС с инерционным удержанием. Для широкого диапазона плотностей $1.8 \div 10$ г/см³ и температур $4 \div 100$ кК было рассчитано уравнение состояния.

Полистирол (брутто-состав СН) исследовался в работах [89–91]. В работе [89] была рассчитана ударная адиабата сплошного вещества для степеней сжатия от 2 до 3.2; также имеются данные по статической электропроводности и отражательной способности. В работе [90] была получена ударная адиабата сплошного вещества для степеней сжатия от 1.25 до 2. В работе [91] была рассчитана ударная адиабата сплошного вещества для степеней сжатия от 1.85 до 3.9; в работе содержатся данные по отражательной способности вдоль ударной адиабаты.

В работах [90, 92, 93] были исследованы полиэтилен (брутто-состав CH_2) и поли(4-метил-1-пентен) (ПМП, брутто-состав CH_2). В работе [92] были рассчитаны ударная адиабата сплошного полиэтилена для степеней сжатия от 1.15 до 2.1 и ударная адиабата сплошного ПМП для степеней сжатия от 1.4 до 3.2. Также были исследованы структурные свойства полиэтилена при по-

вышенных температурах и плотностях. В работе [90] была получена ударная адиабата сплошного полиэтилена для степеней сжатия от 1.25 до 1.7; также были изучены структурные свойства полиэтилена. В работе [93] исследовались термодинамические, переносные и оптические свойства пластиков эффективного состава CH_2 при плотностях $1 \div 3 \text{ г/см}^3$ и температурах $1 \div 4 \text{ эВ}$; изучалось влияние примесей алюминия на свойства пластиков.

Как можно увидеть из приведенного краткого обзора, в уже имеющихся работах практически не были исследованы свойства пластиков при нормальной плотности. Однако свойства именно в этой области фазовой диаграммы особенно необходимы для моделирования фемтосекундного лазерного нагрева. Отсутствие данных при нормальной плотности и побудило автора провести расчеты, изложенные в этой главе. Были рассчитаны термодинамические, переносные и оптические свойства пластиков при $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$ и $5 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$. $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$ соответствует нормальной плотности высокоплотного полиэтилена.

6.2. Технические параметры расчета

Расчеты свойств пластиков в основном производились со 120 атомами (40 атомов углерода, 80 атомов водорода) в вычислительной суперячейке. Лишь несколько дополнительных расчетов было проведено с 249 атомами для того, чтобы проверить зависимость результатов от используемого числа атомов.

Шаг КМД-моделирования был равен 0.2 фс. Столь малое значение шага обеспечивает стабильную работу вычислительного пакета VASP для различных начальных ионных конфигураций. При бóльших значениях шага для некоторых начальных ионных конфигураций происходит резкий рост кинетической энергии ионов E_i^{kin} , и система теряет вычислительную устойчивость.

Важным техническим параметром является параметр термостата Нозе SMASS. Параметр SMASS был установлен равным 0, то есть пакет VASP устанавливал SMASS автоматически. В результате этой автоматической установки SMASS изменялся от 0.05 при 5 кК до 0.98 при 100 кК. Если задать SMASS слишком большим, то период флуктуаций кинетической энергии ионов E_i^{kin} существенно увеличивается; процесс выхода E_i^{kin} на равновесное значение также занимает значительно большее время.

Также нужно достаточно аккуратно подходить к выбору начальной ионной конфигурации. Для моделирования пластиков в твердой фазе необходимо было бы ставить ионы в реалистичную конфигурацию и учитывать длинные полимерные цепи. Это потребовало бы большой вычислительной ячейки и длительного расчета. В этой же работе изучаются свойства пластиков лишь при достаточно высоких температурах, когда все полимерные цепи и даже химические связи уже разрушены.

Поэтому, казалось бы, в начальный момент времени ионы можно поставить в случайные положения и ожидать, что КМД-моделирование сформирует верные ионные конфигурации. Однако, при случайной расстановке ионы могут произвольно близко подходить друг к другу. Это приводит к резкому росту E_i^{kin} в начале моделирования и может вызвать вычислительную неустойчивость, если шаг моделирования недостаточно мал.

Во избежание этих проблем формируется вспомогательная простая кубическая решетка. В начальный момент времени ионы углерода и водорода расставляются случайным образом в узлы этой вспомогательной решетки. Таким образом, минимально возможное расстояние между ионами ограничивается снизу. Если начальная конфигурация формируется таким способом, E_i^{kin} в начале моделирования растет медленнее; в результате время, необходимое для выхода E_i^{kin} на равновесное значение, уменьшается. Также становится возможным увеличить шаг КМД-моделирования (хотя эта возможность и не

используется — шаг остается равным 0.2 фс).

В начале моделирования ионы углерода и водорода расставляются в случайные узлы вспомогательной простой кубической решетки. Затем производится 15000 шагов КМД-моделирования. Учитывая, что шаг моделирования равен 0.2 фс, прослеживается эволюция системы в течение 3 пс.

Согласно описанной выше процедуре, единственной необходимой информацией о пластике являются относительные доли углерода и водорода. В дальнейшем в этой работе такое неупорядоченное состояние, сформированное в ходе КМД-моделирования, называется *пластиками эффективного состава* CH_2 .

Формирование начальной ионной конфигурации для КМД-моделирования пластиков является достаточно нетривиальным вопросом. Для построения начальной конфигурации могут использоваться как очень простые, так и весьма сложные методы.

В некоторых работах [88, 91] ничего не говорится о начальной ионной конфигурации и указывается только брутто-состав пластика.

В других работах [89, 93] в суперячейку помещаются небольшие молекулы. В работе [93] для задания начальной ионной конфигурации полиэтилена по суперячейке случайным образом расставляются «молекулы» CH_2 . При этом возникают проблемы с тем, что молекулы могут оказаться произвольно близко друг к другу (похожая проблема описана выше для ионов). В работе [89] для формирования начальной конфигурации полистирола суперячейка заполняется некими «молекулами» C_8H_8 .

Для формирования кристаллического полиэтилена ионы можно расставить в полимерные цепочки внутри тетрагональной суперячейки с периодическими граничными условиями [92]. У этого подхода есть недостаток: такая тетрагональная фаза полиэтилена не получила экспериментального подтверждения [90].

В наиболее сложных подходах [62, 90, 92] некоторое число полимерных цепочек формируется с помощью специальной программы построения полимеров. Затем суперячейку подвергают нескольким циклам минимизации энергии и закалки; в результате должна сформироваться структура с минимальной энергией [90].

В этой работе для формирования начальной ионной конфигурации используется простейшая процедура, описанная выше. При этом нельзя утверждать, что в ходе КМД-моделирования достигается термодинамически равновесное состояние. Но, как минимум, есть уверенность в том, что изучается состояние, которое метастабильно в течение времени моделирования (3 пс). В работах [90, 92] показано, что времени в несколько пикосекунд вполне достаточно для формирования и разрушения химических связей. Это подтверждает, что задавая начальную ионную конфигурацию, как указано выше, можно вполне разумно воспроизвести свойства пластиков.

Во время КМД-моделирования использовался обменно-корреляционный функционал LDA-CA (раздел 1.3) и псевдопотенциалы класса PAW (раздел 1.4). Учитывалось по 4 валентных электрона на каждый атом углерода и по 1 валентному электрону на каждый атом водорода. При наивысшей температуре в 100 кК также производился расчет с учетом всех 6 электронов углерода. В результате добавилось 40 полностью заполненных зон (по 2 электрона на зону, с учетом вырождения по спину), расположенных примерно на 250 эВ ниже остальных зон. Очевидно, эти полностью заполненные зоны не должны влиять на поведение других электронов.

Во время КМД-моделирования использовалась энергия обрезания $E_{\text{cut}} = 300$ эВ и 1 **k**-точка (Γ -точка) в зоне Бриллюэна. Учитываемое число зон увеличивалось с ростом температуры; выбор числа зон осуществлялся согласно процедуре, описанной в разделе 3.8. Заполненными считались зоны с числами заполнения не меньше $5 \cdot 10^{-6}$.

К 999-му шагу моделирования (0.2 пс) система успевала прийти к состоянию равновесия. Для усреднения временных зависимостей энергии и давления использовались все ионные конфигурации с 2500-й по 12500-ю (моменты времени с 0.5 пс до 2.5 пс). Расчет термодинамических свойств подробнее обсуждался в разделе 1.5. Для расчета переносных и оптических свойств были выбраны 15 ионных конфигураций: первая соответствовала 999-му шагу (0.2 пс); интервал между соседними выбранными конфигурациями составлял 1000 шагов (0.2 пс).

Детальный расчет зонной структуры (раздел 1.1) производился для каждой из 15 выбранных ионных конфигураций. Обменно-корреляционный функционал, псевдопотенциал, энергия обрезания и число \mathbf{k} -точек во время детального расчета зонной структуры оставались такими же, как и во время КМД-моделирования. Лишь число зон было увеличено так, чтобы можно было рассчитать оптические свойства вплоть до частоты в 40 эВ. Выбор зон при детальном расчете зонной структуры был описан ранее в разделе 3.8.

Динамические коэффициенты Онзагера рассчитывались для частот с 0.005 эВ до 40 эВ с шагом по частоте в 0.005 эВ. Уширение δ -функции в формуле Кубо-Гринвуда равнялось $\Delta E = 0.2$ эВ. Статические коэффициенты Онзагера рассчитывались путем простой линейной экстраполяции динамических коэффициентов к нулевой частоте (процедура описана ранее в разделе 3.9).

Плотность электронных состояний (ПЭС) рассчитывалась так, как было описано в разделе 3.12. Ширина интервалов ΔE_{rect} равнялась 2 эВ для расчетов как со 120, так и с 249 атомами в вычислительной ячейке.

Строго говоря, исследование зависимости результатов от технических параметров, произведенное в главе 3 для одной (ρ, T) -точки для алюминия, нужно повторять заново для каждого нового материала (точнее, для материала в каждой (ρ, T) -точке). Однако, в таком случае для исследования схо-

димости потребовалось бы произвести во много раз больше расчетов, чем для простого получения результатов. Поэтому полного исследования сходимости по техническим параметрам для пластиков не проводилось. При выборе числа зон, выборе уширения δ -функции и экстраполяции к нулевой частоте использовались в точности те же методические процедуры, которые описаны в главе 3. Зависимость от энергии обрезания не должна быть слишком сильной, если она соответствует рекомендациям для данного псевдопотенциала (раздел 3.7), а частоты не слишком высоки. По опыту алюминия, наиболее сильными являются зависимости от числа атомов (раздел 3.3) и числа \mathbf{k} -точек (параграф 3.5.3). Для пластиков было произведено лишь несколько дополнительных расчетов с бóльшим (249) числом атомов. Учитывая, что качественно результаты при этом не изменились, дальнейшие расчеты проводились со 120 атомами (тем более, что полная сходимость по числу атомов не была достигнута и для алюминия). Зависимость от числа \mathbf{k} -точек в неупорядоченной фазе тоже не должна приводить к погрешностям, бóльшим, чем погрешность от выбора числа атомов (параграф 3.5.3). Изложенные соображения и привели к выбору технических параметров расчета для пластиков.

6.3. Полученные результаты

Термодинамические, переносные и оптические свойства пластиков эффективного состава CH_2 были рассчитаны для $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$ и $5 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$.

Температурные зависимости термодинамических свойств пластиков представлены на рис. 6.1–6.2. Способ расчета величин E , $E - E_i^{\text{kin}}$, p , $p - p_i^{\text{kin}}$, C_v , $C_v - C_v^{\text{kin}}$ обсуждался ранее в разделе 1.5.

На рис. 6.1 показаны полная энергия электронов и ионов E и энергия без кинетического вклада ионов $E - E_i^{\text{kin}}$. Как E , так и $E - E_i^{\text{kin}}$ увеличиваются

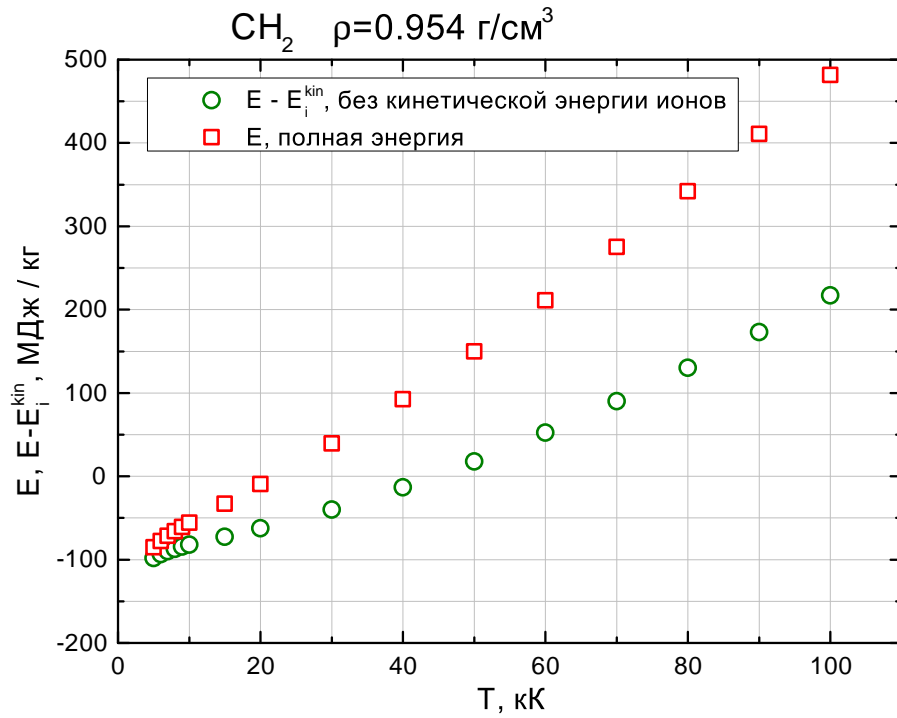


Рис. 6.1. Температурные зависимости удельной энергии пластиков. 120 атомов. \square — кинетическая энергия ионов E_i^{kin} учтена; \circ — энергия без учета E_i^{kin} .

с ростом температуры.

На рис. 6.2а показаны полное давление электронов и ионов p и давление без учета кинетического вклада ионов $p - p_i^{\text{kin}}$. $p - p_i^{\text{kin}}$ отрицательно при $T \lesssim 20$ кК. $p - p_i^{\text{kin}}$ практически постоянно (примерно $-114 \div -106$ кбар) при температурах от 5 кК до 10 кК. $p - p_i^{\text{kin}}$ растет при дальнейшем возрастании температуры. Кинетический вклад ионов p_i^{kin} всегда положителен и растет с ростом температуры. При низких температурах положительный вклад p_i^{kin} в некоторой степени компенсирует отрицательный вклад $p - p_i^{\text{kin}}$. Полное давление p отрицательное при $T \lesssim 7$ кК (-23 кбар при 5 кК), но становится положительным при бóльших температурах. Отрицательное полное давление p при низких T , вероятно, связано с небольшими погрешностями МФП при воспроизведении нормальных плотностей веществ [94].

На рис. 6.2б показаны полная теплоемкость электронов и ионов C_v и

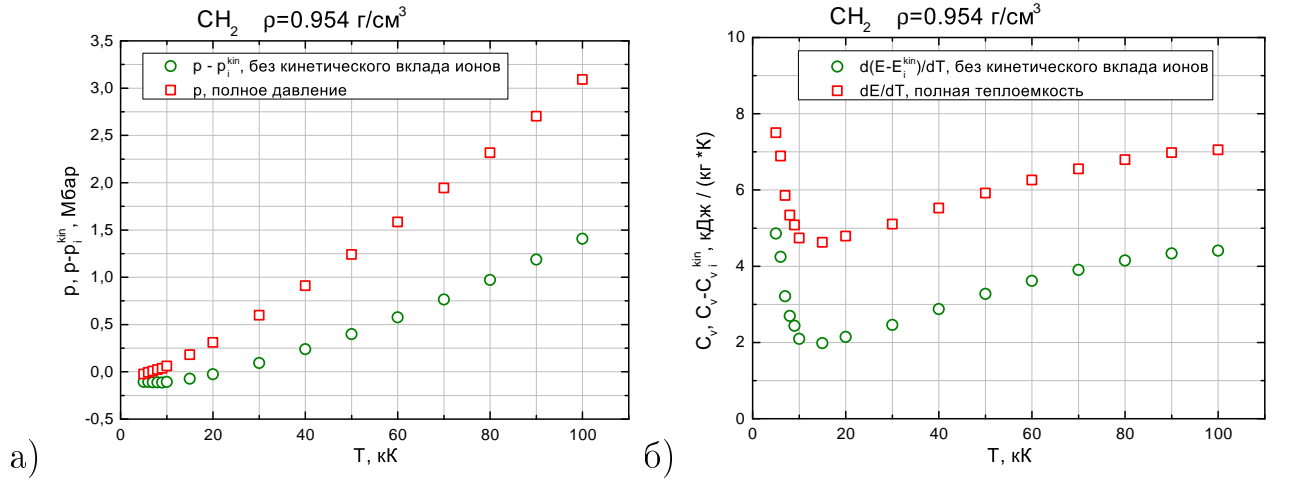


Рис. 6.2. Температурные зависимости термодинамических свойств пластика. 120 атомов. \square — значения с кинетическим вкладом ионов; \circ — значения без кинетического вклада ионов. (а) Давление. (б) Удельная теплоемкость.

теплоемкость без учета кинетического вклада ионов $C_v - C_{v,i}^{\text{kin}}$. Кинетический вклад ионов $C_{v,i}^{\text{kin}}$ одинаков для всех температур. C_v и $C_{v,i}^{\text{kin}}$ демонстрируют немонотонное поведение: их значения убывают при $T \leq 15 \text{ K}$ и увеличиваются при $T \geq 15 \text{ K}$.

В статье автора диссертации [58] приведены неверные рис. 6.1 и рис. 6.2б. Значения $E, E - E_i^{\text{kin}}, C_v, C_v - C_{v,i}^{\text{kin}}$, приведенные в работе [58], меньше правильных ровно в 10 раз.

Результаты по энергии и давлению были получены для 120 атомов в суперячейке и практически не изменились при проведении нескольких дополнительных расчетов с 249 атомами.

Результаты по действительной части динамической электропроводности пластика $\sigma_1(\omega)$ представлены на рис. 6.3.

На рис. 6.3а представлены частотные зависимости $\sigma_1(\omega)$ для 5 температур от 5 кК до 10 кК. Кривые имеют существенно недрудевский вид. При $T = 5 \text{ K}$ на кривой $\sigma_1(\omega)$ располагается ярко выраженный пик при частоте $\omega \approx 10 \text{ eV}$. Кривые значительно изменяются с ростом температуры: пик

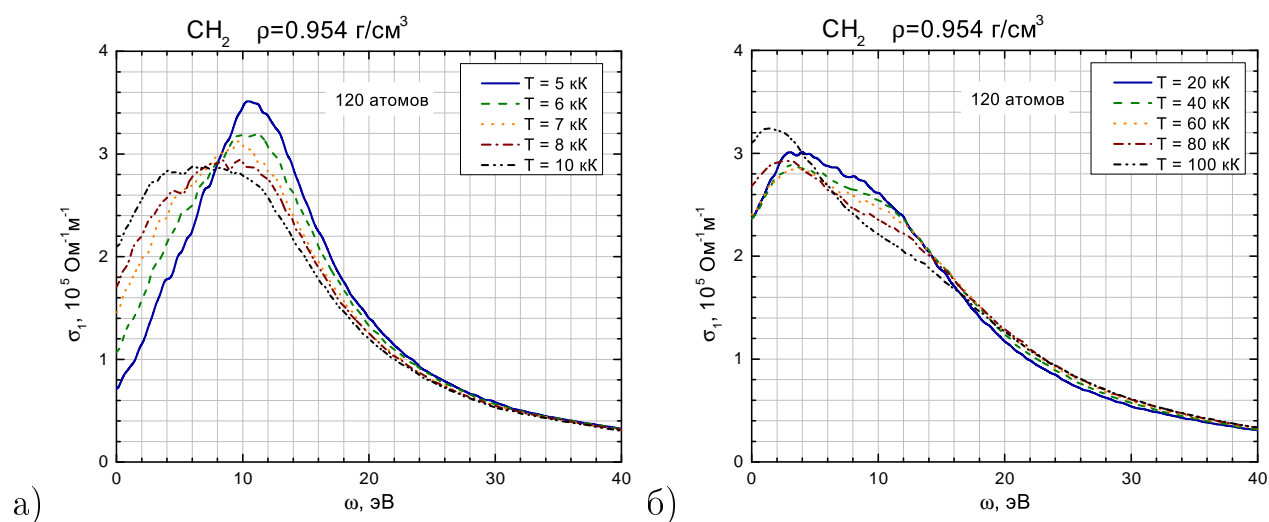


Рис. 6.3. Частотные зависимости действительной части динамической электропроводности пластиков $\sigma_1(\omega)$ при различных температурах. 120 атомов. (а) Температурный диапазон $5 \div 10$ кК. (б) Температурный диапазон $20 \div 100$ кК.

становится более широким и сдвигается в область низких температур. σ_1 при низких ω возрастает с ростом температуры.

На рис. 6.3б представлены частотные зависимости $\sigma_1(\omega)$ для 5 температур от 20 кК до 100 кК. В температурном диапазоне от 20 кК до 60 кК кривые практически не изменяются с ростом температуры. Это становится особенно заметным, если сравнить кривые $\sigma_1(\omega)$ для 40 кК и 60 кК. В температурном диапазоне от 60 кК до 100 кК кривые начинают слегка меняться. Пик вновь сужается и сдвигается в область еще более низких частот. σ_1 при низких ω возрастает с увеличением температуры.

На рис. 6.4 представлены результаты по переносным свойствам пластиков.

На рис. 6.4а изображена температурная зависимость статической электропроводности σ_{1DC} . Результаты по σ_{1DC} напоминают описанные выше результаты по $\sigma_1(\omega)$. Рассматриваемый диапазон температур можно разбить на три участка: 1) от 5 кК до 10 кК, быстрый рост σ_{1DC} ; 2) от 20 кК до 60 кК, $\sigma_{1DC}(T)$ практически постоянна; 3) от 60 кК до 100 кК, σ_{1DC} медленно растет.

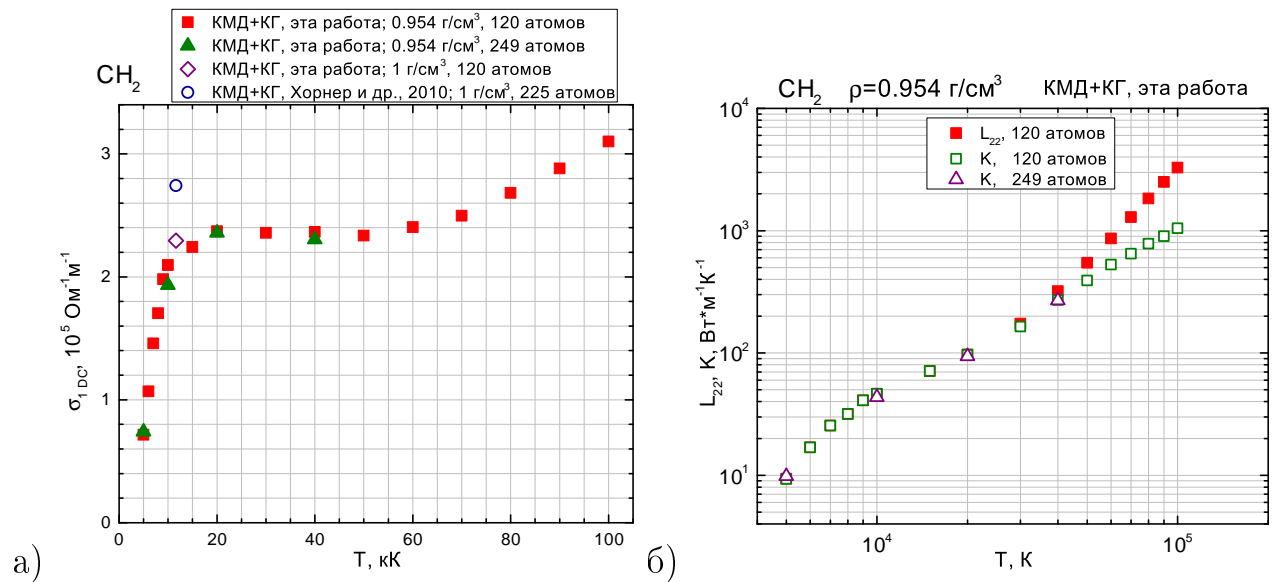


Рис. 6.4. Температурные зависимости переносных свойств пластиков эффективного состава CH_2 . (а) Статическая электропроводность. \blacksquare — $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$, 120 атомов; \blacktriangle — $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$, 249 атомов. \blacklozenge — $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, $T = 1 \text{ эВ}$, эта работа, 120 атомов; \circ — $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, $T = 1 \text{ эВ}$, Хорнер и др. [93]. (б) Теплопроводность, эта работа. \blacksquare — коэффициент Онзагера L_{22} (без учета термоэлектрического члена), 120 атомов; \square — теплопроводность K (термоэлектрический член учтен), 120 атомов; \blacktriangle — теплопроводность K , 249 атомов.

На рис. 6.4б изображены температурные зависимости коэффициента Онзагера L_{22} и теплопроводности K . Теплопроводность монотонно возрастает во всем рассматриваемом диапазоне температур. При низких температурах K (теплопроводность с учтенным термоэлектрическим членом) совпадает с L_{22} (теплопроводность без учета термоэлектрического члена). Расхождение между K и L_{22} становится значительным (18%) при температуре 40 кК. При $T = 100 \text{ кК}$ L_{22} в 3 раза выше, чем K .

На рис. 6.5 изображены температурные зависимости рассчитанного числа Лоренца L . Для расчета числа Лоренца использовались как коэффициент Онзагера L_{22} , так и теплопроводность K . При низких температурах числа Лоренца, рассчитанные с помощью L_{22} и K , совпадают. При высоких тем-

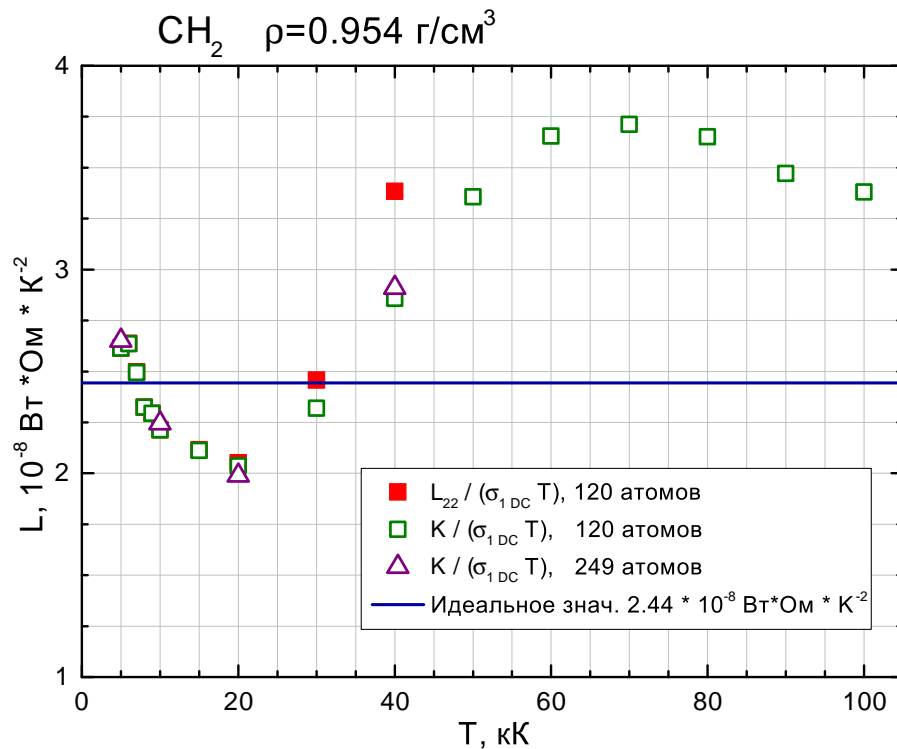


Рис. 6.5. Температурные зависимости рассчитанного числа Лоренца. \blacksquare — $\frac{L_{22}}{\sigma_{1DC} T}$, 120 атомов. \square — $\frac{K}{\sigma_{1DC} T}$, 120 атомов. \triangle — $\frac{K}{\sigma_{1DC} T}$, 249 атомов. Сплошная линия — идеальное значение числа Лоренца $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ ВТ} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}$.

пературах число Лоренца, вычисленное с помощью коэффициента Онзагера L_{22} , во много раз превышает идеальное значение.

Число Лоренца, рассчитанное с помощью теплопроводности K , отличается от идеального значения, максимальное отличие — превышение в 1.52 раз. Ответ на вопрос о справедливости закона Видемана-Франца зависит от требуемой точности. С теоретической точки зрения закон Видемана-Франца для рассматриваемых пластиков не верен. Однако при гидродинамическом моделировании часто встречается следующая ситуация: электропроводность известна, теплопроводность неизвестна, при этом множитель 1.5 при расчете теплопроводности несущественен. В этом случае вполне можно использовать закон Видемана-Франца для расчета значений теплопроводности.

Таблица с рассчитанными значениями термодинамических и переносных

свойств пластиков эффективного состава CH_2 при $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$ и $5 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$ приведена в Приложении Б.

6.4. Сравнение с расчетами других авторов

Для верификации результатов было произведено сравнение с расчетами других авторов. В литературе не было представлено данных непосредственно для $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$, однако имелись результаты для близких условий. Так, в работе Хорнера и др. [93] приведены результаты расчета переносных и оптических свойств пластиков эффективного состава CH_2 при $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и $T = 1 \text{ эВ}$. Методика расчета [93] аналогична используемой в этой работе. В этом разделе был произведен расчет при тех же ρ и T , что и в работе Хорнера и др. При этом были использованы технические параметры, описанные в разделе 6.2; расчеты производились со 120 атомами в вычислительной ячейке.

На рис. 6.6 приведено сравнение результатов по действительной части динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$ с работой [93]. Кривые хорошо совпадают при $14 \text{ эВ} \leq \omega \leq 34 \text{ эВ}$. Есть две области, где кривые расходятся: высокочастотная и низкочастотная.

Кривая, полученная в этой работе, имеет асимптотику $\propto \omega^{-2}$ в области $14 \text{ эВ} \leq \omega \leq 40 \text{ эВ}$; это легко проверить в двойном логарифмическом масштабе. Кривая из работы [93] подчиняется зависимости $\propto \omega^{-2}$ при $14 \text{ эВ} \leq \omega \leq 34 \text{ эВ}$. Но при более высоких частотах кривая [93] внезапно начинает убывать намного быстрее, чем $\propto \omega^{-2}$. Автор считает, что этот более быстрый порядок убывания — следствие недостаточного числа зон, включенного в расчет [93], и, следовательно, что кривая, полученная в этой работе — более правильная при $\omega \geq 34 \text{ эВ}$.

При низких частотах ситуация сложнее. В этой работе расчет был про-

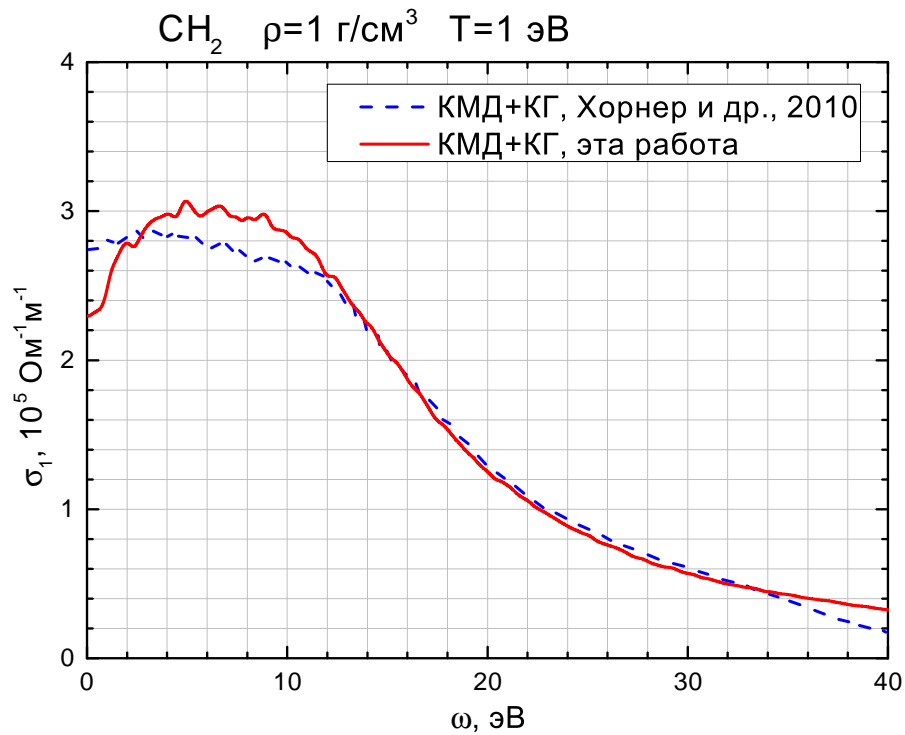


Рис. 6.6. Действительная часть динамической электропроводности — сравнение результатов этой работы с работой Хорнера и др. [93]. Сплошная линия — результаты этой работы, штриховая линия — результаты работы [93].

веден со 120 атомами, тогда как в работе Хорнера и др. [93] число атомов равнялось 225. Влияние числа атомов на оптические свойства изучалось для изохоры 0.954 г/см^3 ; из этого рассмотрения представляется маловероятным, чтобы расхождение при низких частотах (рис. 6.6) было вызвано различием в числе атомов. Более вероятной причиной расхождения является выбор начальной ионной конфигурации. В этой работе в начальный момент ионы углерода и водорода помещаются в случайные узлы вспомогательной простой кубической решетки (раздел 6.2). В работе [93] в начальный момент в случайные позиции расставляются «молекулы» CH_2 .

Качественные результаты этой работы совпадают со статьей [93]. В работе [93] отмечены невысокая (по сравнению с металлами) $\sigma_{1\text{DC}}$ порядка $10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ и недрудевские кривые $\sigma_1(\omega)$ с максимумами при ненулевой ча-

стоте. Сравнение результатов этой работы по $\sigma_{1\text{DC}}$ с работой Хорнера и др. [93] представлено на рис. 6.4а для $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и $T = 1 \text{ эВ}$.

6.5. Интерпретация полученных результатов

Прежде всего, следует отметить, что в рассматриваемых условиях статическая электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$ пластиков по порядку величины равна $10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. $\sigma_{1\text{DC}}$ хорошо проводящих металлов при плотностях, близких к нормальной, и температурах порядка нескольких десятков тысяч кельвинов имеет порядок $10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ (результаты по алюминию приведены в главе 5). $\sigma_{1\text{DC}}$ хорошо проводящих металлов (алюминий, серебро) при нормальных условиях имеет порядок $10^7 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ [69] (таблица 21.1).

Наиболее заметным результатом по переносным свойствам пластиков, полученным в этой работе, является резкий рост $\sigma_{1\text{DC}}$ при $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ (рис. 6.4а). Для того, чтобы убедиться, что это не следствие погрешности, вызванной расчетом с малым числом атомов, было произведено несколько расчетов с бóльшим числом атомов. Результаты представлены на рис. 6.4: увеличение числа атомов не привело к качественным изменениям ни $\sigma_{1\text{DC}}$, ни теплопроводности K .

Для того, чтобы лучше понять причины роста $\sigma_{1\text{DC}}$, были выбраны две температуры (5 кК и 10 кК) и сопоставлены различные величины, рассчитанные для этих температур.

Были сопоставлены временные зависимости энергии и давления. Эти зависимости для температур 5 кК и 10 кК качественно схожи: энергия и давление флуктуируют вокруг некоторых равновесных значений.

Также в температурном диапазоне $5 \div 10 \text{ кК}$ были рассмотрены термодинамические свойства.

При $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ давление без учета кинетического вклада ионов

$p - p_i^{\text{kin}}$ отрицательно и практически постоянно ($-114 \div -106$ кбар). Полное давление p отрицательное при 5 кК (-23 кбар) и положительное при 10 кК (62 кбар), однако это обусловлено растущим положительным p_i^{kin} . Теплоемкость C_v уменьшается в рассматриваемом диапазоне температур.

Судя по имеющимся данным, при $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ происходит некоторый процесс, который уменьшает C_v и оставляет практически неизменным $p - p_i^{\text{kin}}$. Процесс, происходящий со значительным поглощением энергии, может приводить к острому максимуму на зависимости $C_v(T)$. В рассматриваемом случае, скорее всего, наблюдается нисходящая ветвь такого максимума. Также этот процесс сопровождается резким ростом $\sigma_{1\text{DC}}$.

Были визуально сопоставлены ионные конфигурации при 5 кК и 10 кК, выбранные с равновесного участка КМД-моделирования. При обеих температурах распределение ионов по вычислительной суперячейке было достаточно однородным. Грубых ошибок (например таких, как нефизические полости) также не было обнаружено.

Также были сопоставлены плотности электронных состояний (ПЭС) при температурах 5 кК и 10 кК; результаты представлены на рис. 6.7. Сплошной линией изображена плотность электронных состояний $g(\epsilon - \mu)/\Omega$, которая рассчитывалась так, как было описано в разделе 3.12. Собственные значения энергии электронов (для краткости — энергии электронов) отсчитывались от химического потенциала μ . ПЭС рассчитывалась для 249 атомов в вычислительной ячейке. Штриховой кривой изображены числа заполнения, задаваемые распределением Ферми-Дирака $f(\epsilon - \mu) = \left(\frac{\epsilon - \mu}{kT} + 1\right)^{-1}$. Заштрихованы те значения энергии $\epsilon - \mu$, которые дают наиболее значительный вклад в $\sigma_{1\text{DC}}$. Эта штриховка соответствует ширине на половине высоты кривой $-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}(\epsilon - \mu)$.

Выбор заштрихованной области базируется на следующих рассуждениях. Формулу Кубо-Гринвуда (1.45) можно представить в следующей непре-

рывной форме (приведена, например, в работе [30]):

$$\sigma_1(\omega) \propto \int |\nabla(\epsilon, \epsilon + \hbar\omega)|^2 \frac{f(\epsilon) - f(\epsilon + \hbar\omega)}{\hbar\omega} g(\epsilon)g(\epsilon + \hbar\omega) d\epsilon. \quad (6.1)$$

Здесь $|\nabla(\epsilon_1, \epsilon_2)|^2$ — некоторая непрерывная форма матричных элементов $\frac{1}{3} \sum_{\alpha} |\langle \Psi_i | \nabla_{\alpha} | \Psi_j \rangle|^2$. В коэффициент пропорциональности в (6.1) могут входить только фундаментальные постоянные и объем суперячейки Ω . В этой работе формула (6.1) называется *непрерывной формулой Кубо-Гринвуда*. В пределе $\omega \rightarrow 0$ (6.1) сводится к:

$$\sigma_{1\text{DC}} \propto \int |\nabla(\epsilon, \epsilon)|^2 \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}(\epsilon) \right) g^2(\epsilon) d\epsilon. \quad (6.2)$$

Функция $-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}(\epsilon)$ имеет вид колокола, локализованного вокруг μ и имеющего характерную ширину порядка нескольких T_e . Поэтому вклад слишком высоких или слишком низких энергий ϵ подавляется быстрым убыванием функции $-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}(\epsilon)$. Тогда можно оценить диапазон энергий, дающих наиболее существенный вклад в $\sigma_{1\text{DC}}$, как ширину на половине высоты кривой $-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}(\epsilon)$. Также из (6.2) можно заметить, что чем выше $g(\epsilon)$, тем выше вклад данной энергии ϵ в $\sigma_{1\text{DC}}$.

На рис. 6.7а представлена ПЭС при $T = 5$ кК. Область энергий, дающих наиболее существенный вклад в $\sigma_{1\text{DC}}$, приходится на провал на кривой $g(\epsilon - \mu)$. В формировании статической электропроводности участвует небольшое число зон, поэтому значения $\sigma_{1\text{DC}}$ достаточно низкие.

Также на кривой ПЭС заметен пик при $\epsilon_1 - \mu \approx -5$ эВ. Зоны, которые расположены при $\epsilon_1 - \mu \approx -5$ эВ, заполнены полностью. Переход из этих зон в зоны, расположенные при -5 эВ $\lesssim \epsilon_2 - \mu \lesssim 0$ эВ, практически невозможен из-за высоких чисел заполнения конечных зон. Переход из зон $\epsilon_1 - \mu \approx -5$ эВ в зоны 0 эВ $\lesssim \epsilon_2 - \mu \lesssim 5$ эВ затруднен из-за низкой плотности электронных состояний $g(\epsilon_2 - \mu)$. Плотность конечных электронных состояний $g(\epsilon_2 - \mu)$ становится достаточно высокой при $\epsilon_2 - \mu \approx 5$ эВ. Поэтому автор считает,

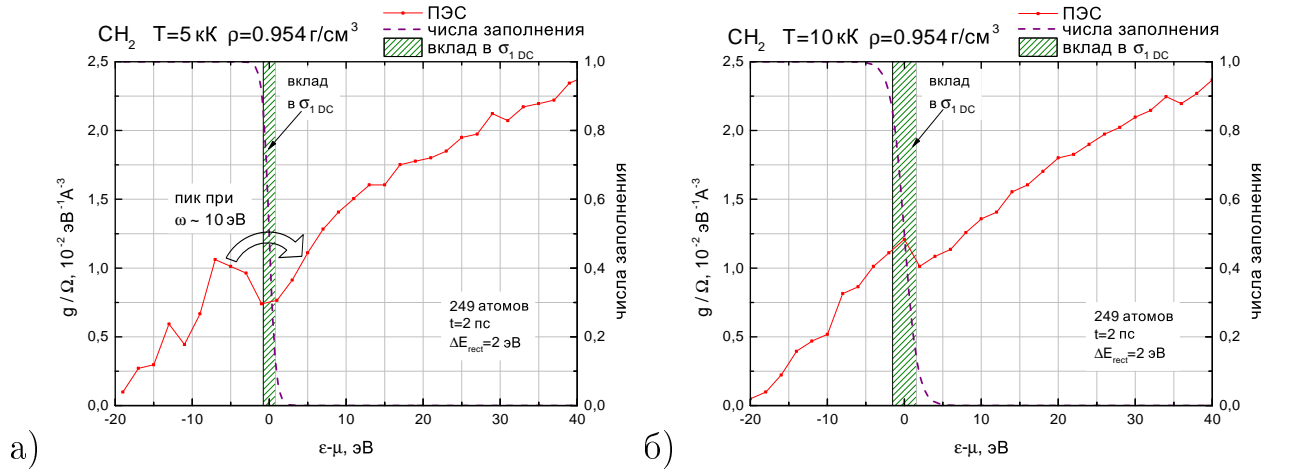


Рис. 6.7. Зависимость плотности электронных состояний от собственных значений энергии электронов ϵ (для краткости — зависимость от энергии электронов). Сплошная кривая — ПЭС $g(\epsilon - \mu)/\Omega$ (разделенная на объем суперячейки Ω). Штриховая линия — числа заполнения $f(\epsilon - \mu) = \left(\frac{\epsilon - \mu}{kT} + 1\right)^{-1}$, задаваемые распределением Ферми-Дирака. Штриховка — значения энергии $\epsilon - \mu$, дающие наиболее значительный вклад в σ_{1DC} ; заштрихованная область определяется шириной на половине высоты кривой $-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}(\epsilon - \mu)$. (а) $T = 5$ кК. Штриховка приходится на провал на кривой $g(\epsilon - \mu)$, поэтому электропроводность σ_{1DC} низкая. Стрелкой отмечен переход, создающий пик при $\omega \approx 10$ эВ на кривой $\sigma_1(\omega)$ (рис. 6.3а). (б) $T = 10$ кК. Штриховка приходится на достаточно высокую ПЭС $g(\epsilon - \mu)$, поэтому электропроводность σ_{1DC} высокая.

что именно переход из $\epsilon_1 - \mu \approx -5$ эВ в $\epsilon_2 - \mu \approx 5$ эВ дает заметный пик при $\omega \approx 10$ эВ на кривой $\sigma_1(\omega)$ (рис. 6.3а). Этот переход обозначен стрелкой на рис. 6.7а.

Переход из $\epsilon_1 - \mu \approx -5$ эВ в еще более высоко лежащие зоны $\epsilon_2 - \mu \gtrsim 5$ эВ, вероятно, затруднен из-за небольших значений $|\nabla(\epsilon_1 - \mu, \epsilon_2 - \mu)|^2$ при высоких $\epsilon_2 - \mu$. Этим объясняется спад $\sigma_1(\omega)$ при $\omega \gtrsim 10$ эВ (рис. 6.3а). Также свой вклад в спад $\sigma_1(\omega)$ дает множитель $\hbar\omega$ в знаменателе (6.1).

На рис. 6.7б представлена ПЭС при $T = 10$ кК. Область энергий, дающих наиболее значительный вклад в σ_{1DC} , теперь соответствует небольшому пику на кривой $g(\epsilon - \mu)$. Значения ПЭС в заштрихованной области теперь выше, чем значения ПЭС в заштрихованной области при $T = 5$ кК. В форми-

ровании статической электропроводности участвует большее число зон, чем при 5 кК. Поэтому и $\sigma_{1\text{DC}}$ при 10 кК больше, чем при 5 кК (рис. 6.4а).

Более гладкие кривые ПЭС при 10 кК приводят к тому, что кривые $\sigma_1(\omega)$ тоже становятся более гладкими (рис. 6.3а).

В основном расчеты переносных свойств (рис. 6.4) производились для суперячейки со 120 атомами; конечный результат получался путем усреднения по 15 ионным конфигурациям. Некоторые результаты (рис. 6.4) были получены для суперячейки с 249 атомами; проводилось усреднение по 15 ионным конфигурациям. Изменение числа атомов не оказало качественного влияния на результаты по $\sigma_{1\text{DC}}$ (рис. 6.4). Анализ ПЭС проводился для 249 атомов и одной ионной конфигурации (соответствующей $t = 2$ пс). Также строилась кривая ПЭС для 120 атомов; качественного изменения $g(\epsilon - \mu)/\Omega$ не происходило. Те же кривые ПЭС получались при выборе других ионных конфигураций. Следовательно, в расчетах ПЭС можно использовать более одной ионной конфигурации, но это не даст ничего качественно нового. Поэтому анализ ПЭС можно проводить как для 120, так и для 249 атомов, и для любого числа ионных конфигураций.

В этой работе была получена ступенчатая зависимость $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ для пластиков эффективного состава CH_2 на изохоре 0.954 г/см^3 . «Колено» зависимости $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ располагается примерно при 15 кК. Похожее поведение при нескольких других условиях было получено в ряде предыдущих работ.

В работе Теофаниса и др. [15] методом молекулярной динамики с волновыми пакетами изучалась статическая электропроводность пластиков эффективного состава CH_2 вдоль ударной адиабаты сплошного вещества. На ударной адиабате была получена ступенчатая зависимость $\sigma_{1\text{DC}}(T)$. Хотя точность расчета электропроводности в работе [15] невелика, можно определить, что «колени» зависимости $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ располагается примерно при 5 кК. Значение электропроводности на плато в работе [15] лежит в диапазоне

$2 \div 4 \times 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. По порядку величины это близко к значению на плато в этой работе. «Колено» зависимости $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ в статье Теофаниса и др. лежит при более низких температурах, чем в этой работе. Вероятно, это связано с тем, что при одинаковых температурах плотность на ударной адиабате сплошного вещества выше нормальной. В работе [15] ступенчатая зависимость $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ называется «переходом в металлическое состояние».

В работе [89] изучалась ударная адиабата сплошного вещества для пластиков эффективного состава СН. Метод расчета был аналогичен использованному в этой работе. Были получены ступенчатые зависимости статической электропроводности $\sigma_{1\text{DC}}(u_s)$ и отражательной способности $R_{\lambda=532 \text{ нм}}(u_s)$ от скорости ударной волны u_s . В работе [91] исследовалась ударная адиабата сплошного вещества для пластиков эффективного состава СН; метод расчета аналогичен использованному в этой работе. Была получена ступенчатая зависимость отражательной способности от давления $R_{\lambda=532 \text{ нм}}(p)$.

6.6. Основные результаты шестой главы

В шестой главе были получены следующие результаты:

1. Произведен расчет термодинамических, переносных и оптических свойств пластиков эффективного состава СН₂ при плотности 0.954 г/см^3 и температурах $5 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$.
2. Получена ступенчатая зависимость статической электропроводности от температуры $\sigma_{1\text{DC}}(T)$. Электропроводность быстро возрастает при $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ и практически постоянна при $20 \text{ кК} \leq T \leq 60 \text{ кК}$.
3. Быстрый рост электропроводности $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ при $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$ сопровождается убыванием теплоемкости $C_v(T)$ и постоянством давления без учета кинетического вклада ионов $p(T) - p_i^{\text{kin}}(T)$.
4. Быстрый рост электропроводности $\sigma_{1\text{DC}}(T)$ при $5 \text{ кК} \leq T \leq 10 \text{ кК}$

был объяснен ростом плотности электронных состояний при энергии электронов, равной химическому потенциалу $\epsilon = \mu$.

Результаты главы опубликованы в статье в рецензируемом издании [58] и тезисах докладов [95–97].

Заключение

В этой работе были получены следующие основные результаты:

1. Для жидкого алюминия при температуре, немногим выше температуры плавления ($T = 1273$ К) и плотности, близкой к плотности при нормальном давлении ($\rho = 2.249$ г/см³) произведена оценка погрешности расчета статической электропроводности σ_{1DC} . Факторы, уменьшающие σ_{1DC} , дают погрешность -23% . Факторы, увеличивающие σ_{1DC} , дают погрешность $+8\%$. Основной вклад в погрешность на данный момент вносит зависимость от числа атомов и числа \mathbf{k} -точек.
2. Для алюминия произведено сравнение электропроводности, теплопроводности и оптических свойств с расчетами других авторов аналогичным методом, справочными и экспериментальными данными.
3. Произведены расчеты электропроводности, теплопроводности и оптических свойств алюминия при $\rho = 2.70$ г/см³, 3 кК $\leq T_i \leq T_e \leq 20$ кК. На основе результатов расчета построена эмпирическая аппроксимация рассчитанных свойств: $\sigma_{1DC} \propto 1/T_i^{0.25}$, $L_{22} \propto T_e/T_i^{0.25}$. Рассчитанная электропроводность, теплопроводность (без учета термоэлектрического члена) и оптические свойства также могут быть описаны теорией Друде со временем релаксации $\tau \propto T_i^{-0.25}$.
4. Произведены расчеты термодинамических, переносных и оптических свойств пластиков эффективного состава CH_2 при $\rho = 0.954$ г/см³ и 5 кК $\leq T \leq 100$ кК. Электропроводность пластиков σ_{1DC} резко возрастает при 5 кК $\leq T \leq 10$ кК и остается практически постоянной при 20 кК $\leq T \leq 60$ кК. Быстрый рост σ_{1DC} был объяснен ростом плотности электронных состояний при энергии электронов ϵ , равной химическому потенциалу μ .

Результаты работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых изданиях [54, 57, 58, 85], 2 статьях в сборниках трудов конференций [86, 87] и 23 тезисах докладов [95–117].

Приложение А

Электропроводность и теплопроводность жидкого алюминия в двухтемпературном случае

В таблице приведены статическая электропроводность $\sigma_{1\text{DC}}$ и теплопроводность K жидкого алюминия для нормальной плотности $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$ в двухтемпературном случае $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 50 \text{ кК}$. Результаты получены методом, основанным на квантовой молекулярной динамике и формуле Кубо-Гринвуда. Приведенные в таблице результаты по алюминию обсуждаются в разделе 5.1.

Таблица А.1. Электропроводность и теплопроводность жидкого алюминия в двухтемпературном случае.

T_i , кК	T_e , кК	$\sigma_{1\text{DC}}$, $10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	K , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$
3	3	4.091	297
3	5	4.083	481
3	7	4.085	683
3	10	3.988	971
3	13	4.053	1259
3	15	4.030	1415
3	17	4.028	1574
3	20	4.020	1789
3	50	3.472	2734
5	5	3.440	411
5	20	3.478	1548

Таблица А.1. Электропроводность и теплопроводность жидкого алюминия в двухтемпературном случае.

T_i , кК	T_e , кК	σ_{1DC} , $10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	K , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$
7	7	3.164	538
7	20	3.118	1391
10	10	2.886	712
10	20	2.829	1267
13	13	2.668	841
15	15	2.598	931
15	20	2.516	1135
17	17	2.502	988
17	20	2.507	1124
20	20	2.363	1062
50	50	1.690	1493

Приложение Б

Термодинамические и переносные свойства пластиков эффективного состава СН_2

В таблице приведены значения удельной энергии E , давления p , теплоемкости C_v , статической электропроводности $\sigma_{1\text{DC}}$ и теплопроводности K пластиков эффективного состава СН_2 . Данные приведены для $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$ и $5 \text{ кК} \leq T \leq 100 \text{ кК}$. Данные получены методом, основанным на квантовой молекулярной динамике и формуле Кубо-Гринвуда. Приведенные в таблице результаты обсуждаются в разделе 6.3.

Таблица Б.1. Термодинамические и переносные свойства пластиков эффективного состава СН_2 .

T , кК	E , МДж/кг	p , Мбар	C_v , кДж/(кг · К)	$\sigma_{1\text{DC}}$, $10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	K , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$
5	-85.2	-0.0234	7.502	0.715	9.35
6	-77.7	-0.0070	6.889	1.069	16.90
7	-71.4	0.0065	5.854	1.458	25.45
8	-65.9	0.0223	5.340	1.704	31.67
9	-60.7	0.0377	5.082	1.980	40.88
10	- 55.8	0.0622	4.741	2.096	46.37
15	- 33.0	0.180	4.626	2.243	71.03
20	-9.5	0.311	4.790	2.371	96.57
30	39.4	0.599	5.103	2.357	164.0
40	92.5	0.911	5.523	2.365	270.4
50	149.9	1.241	5.920	2.335	391.9
60	210.9	1.585	6.262	2.403	527.0

Таблица Б.1. Термодинамические и переносные свойства пластиков эффективного состава CH_2 .

T , кК	E , МДж/кг	p , Мбар	C_v , кДж/(кг · К)	σ_{1DC} , $10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$	K , $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$
70	275.1	1.943	6.551	2.497	648.8
80	341.9	2.317	6.793	2.682	783.5
90	411.0	2.701	6.977	2.882	900.2
100	481.5	3.091	7.053	3.101	1048

Список литературы

1. Фортов В. Е. Экстремальные состояния вещества. Москва: Физматлит, 2009.
2. Veysman M. E., Agranat M. B., Andreev N. E. et al. Femtosecond optical diagnostics and hydrodynamic simulation of Ag plasma created by laser irradiation of a solid target // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2008. Vol. 41. P. 125704.
3. Povarnitsyn M. E., Andreev N. E., Apfelbaum E. M. et al. A wide-range model for simulation of pump-probe experiments with metals // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. P. 9480–9483.
4. URL: <http://v11.ihed.ras.ru/>.
5. Povarnitsyn M. E., Andreev N. E., Levashov P. R. et al. Laser irradiation of thin films: Effect of energy transformation // *Laser and Particle Beams*. 2013. Vol. 31, no. 4. P. 663–671.
6. Иногамов Н. А., Петров Ю. В. Теплопроводность металлов с горячими электронами // *ЖЭТФ*. 2010. Т. 137, № 3. С. 505–529.
7. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. 2-е изд. Москва: Физматлит, 2007.
8. Spitzer L., Härm R. Transport phenomena in a completely ionized gas // *Phys. Rev.* 1953. Vol. 89, no. 5. P. 977–981.
9. Lee Y. T., More R. M. An electron conductivity model for dense plasmas // *Phys. Fluids*. 1984. Vol. 27, no. 5. P. 1273–1286.
10. Apfelbaum E. M. The Electron Transport Coefficients of Boron and Silicon Plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2013. Vol. 53, no. 4–5. P. 317–325.
11. Гантмахер В. Ф. Электроны в сильнонеупорядоченных средах. Москва: Физматлит, 2003.
12. Апфельбаум Е. М. Расчет электропроводности жидкого алюминия, меди

- и молибдена // [ТВТ](#). 2003. Т. 41, № 4. С. 534–539.
13. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Москва: Мир, 1978.
 14. Морозов И. В. Столкновения и плазменные волны в неидеальной плазме: Кандидатская диссертация / ОИВТ РАН. 2004.
 15. Theofanis P. L., Jaramillo-Botero A., Goddard III W. A. et al. Electron dynamics of shocked polyethylene crystal // [Phys. Rev. B](#). 2012. Vol. 85. P. 094109.
 16. Johnson W. R. Low-frequency conductivity in the average-atom approximation // [High Energy Density Physics](#). 2009. Vol. 5. P. 61–67.
 17. Ovechkin A. A., Loboda P. A., Novikov V. G. et al. RESEOS – A model of thermodynamic and optical properties of hot and warm dense matter // [High Energy Density Physics](#). 2014. Vol. 13. P. 20–33.
 18. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Москва: Мир, 1979.
 19. Зубарев Д. Н., Морозов В. Г., Рёпке Г. Статистическая механика неравновесных процессов. Москва: Физматлит, 2002.
 20. Car R., Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // [Phys. Rev. Lett](#). 1985. Vol. 55, no. 22. P. 2471–2474.
 21. Fois E. S., Selloni A., Parrinello M., Car R. Bipolarons in Metal-Metal Halide Solutions // [J. Phys. Chem](#). 1988. Vol. 92, no. 11. P. 3268–3273.
 22. Silvestrelli P. L., Alavi A., Parrinello M., Frenkel D. Nonmetal-metal transition in metal-molten-salt solutions // [Phys. Rev. B](#). 1996. Vol. 53, no. 19. P. 12750–12760.
 23. Silvestrelli 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. 15515–15522.
 24. Silvestrelli 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. 16382–16388.
25. Kwon I., Collins L., Kress J., Troullier N. Electrical conductivities for hot, dense hydrogen // [Phys. Rev. E](#). 1996. Vol. 54, no. 3. P. 2844–2851.
 26. Collins L. A., Kress J. D., Bickham S. R. et al. Molecular dynamics simulations of compressed hydrogen // [High Pres. Res.](#) 2000. Vol. 16, no. 5–6. P. 313–329.
 27. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals // [Phys. Rev. B](#). 1993. Vol. 47. P. 558–561.
 28. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // [Phys. Rev. B](#). 1994. Vol. 49. P. 14251–14269.
 29. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total- calculations using a plane-wave basis set // [Phys. Rev. B](#). 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
 30. Collins L. A., Bickham S. R., Kress J. D. et al. Dynamical and optical properties of warm dense hydrogen // [Phys. Rev. B](#). 2001. Vol. 63. P. 184110.
 31. 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.
 32. Recoules V., Crocombette J.-P. *Ab initio* determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum // [Phys. Rev. B](#). 2005. Vol. 72. P. 104202.
 33. Holst B., French M., Redmer R. Electronic transport coefficients from *ab initio* simulations and application to dense liquid hydrogen // [Phys. Rev. B](#). 2011. Vol. 83. P. 235120.
 34. Pozzo M., Desjarlais M. P., Alfè D. Electrical and thermal conductivity of liquid sodium from first-principles calculations // [Phys. Rev. B](#). 2011. Vol. 84. P. 054203.

35. Recoules V., Renaudin P., Cl  rouin J. et al. Electrical conductivity of hot expanded aluminum: Experimental measurements and *ab initio* calculations // [Phys. Rev. E](#). 2002. Vol. 66. P. 056412.
36. Recoules V., Cl  rouin J., Renaudin P. et al. Electrical conductivity of a strongly correlated aluminium plasma // [J. Phys. A: Math. Gen.](#) 2003. Vol. 36. P. 6033–6039.
37. Mazevet S., Desjarlais M. P., Collins L. A. et al. Simulations of the optical properties of warm dense aluminum // [Phys. Rev. E](#). 2005. Vol. 71. P. 016409.
38. Alemany M. M. G., Gallego L. J., Gonz  lez D. J. Kohn-Sham *ab initio* molecular dynamics study of liquid Al near melting // [Phys. Rev. B](#). 2004. Vol. 70. P. 134206.
39. 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.
40. Norman G., Saitov I., Stegailov V., Zhilyaev P. Atomistic Modelling and Simulation of Warm Dense Matter. Conductivity and Reflectivity // [Contrib. Plasma Phys.](#) 2013. Vol. 53, no. 4–5. P. 300–310.
41. Norman G., Saitov I., Stegailov V., Zhilyaev P. *Ab initio* calculation of shocked xenon reflectivity // [Phys. Rev E](#). 2015. Vol. 91. P. 023105.
42. Mazevet S., Cl  rouin J., Recoules V. et al. Ab-Initio Simulations of the Optical Properties of Warm Dense Gold // [Phys. Rev. Lett.](#) 2005. Vol. 95. P. 085002.
43. Chen Z., Holst B., Kirkwood S. E. et al. Evolution of ac Conductivity in Nonequilibrium Warm Dense Gold // [Phys. Rev. Lett.](#) 2013. Vol. 110. P. 135001.
44. Синько Г. В. Описание систем многих частиц методом функционала плотности // Математическое моделирование. 1989. С. 197–231.
45. Martin R. M. Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods.

- Cambridge: University Press, 2004.
46. Perdew J. P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B.* 1981. Vol. 23, no. 10. P. 5048–5079.
 47. Filippi C., Gonze X., Umrigar C. J. Generalized gradient approximations to density functional theory: comparison with exact results, published in *Recent Developments and Applications of Density Functional Theory* / Ed. by J. M. Seminario. Amsterdam: Elsevier, 1996.
 48. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77, no. 18. P. 3865–3868.
 49. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 41, no. 11. P. 7892–7895.
 50. Blöchl P. E. Projector augmented wave method // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50, no. 24. P. 17953–17979.
 51. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59, no. 3. P. 1758–1775.
 52. Moseley L. L., Lukes T. A simplified derivation of the Kubo-Greenwood formula // *Am. J. Phys.* 1978. Vol. 46. P. 676–677.
 53. Белоусов Ю. М. Курс квантовой механики. Нерелятивистская теория. Москва: Физтех–Полиграф, 2006.
 54. Knyazev D. V., Levashov P. R. *Ab initio* calculation of transport and optical properties of aluminum: Influence of simulation parameters // *Comput. Mater. Sci.* 2013. Vol. 79. P. 817–829.
 55. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Часть I. Москва: Физматлит, 2010.
 56. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. 4-е изд. Москва: Физматлит, 2005.
 57. Knyazev D. V., Levashov P. R. Transport and optical properties of warm

- dense aluminum in the two-temperature regime: *Ab initio* calculation and semiempirical approximation // [Phys. Plasmas](#). 2014. Vol. 21. P. 073302.
58. Кныазев Д. В., Левашов П. Р. *Ab initio* calculation of thermodynamic, transport, and optical properties of CH₂ plastics // [Phys. Plasmas](#). 2015. Vol. 22. P. 053303.
59. Никифоров А. Ф., Новиков В. Г., Уваров В. Б. Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы и методы расчета росселандовых пробегов и уравнений состояния. Москва: Физико-математическая литература, 2000.
60. Gajdoš M., Hummer K., Kresse G. et al. Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology // [Phys. Rev. B](#). 2006. Vol. 73. P. 045112.
61. Levashov P. R., Sin'ko G. V., Smirnov N. A. et al. Pseudopotential and full-electron DFT calculations of thermodynamic properties of electrons in metals and semiempirical equations of state // [J. Phys.: Condens. Matter](#). 2010. Vol. 22. P. 505501.
62. Hamel S., Benedict L. X., Celliers P. M. et al. Equation of state of CH_{1.36}: First-principles molecular dynamics simulations and shock-and-release wave speed measurements // [Phys. Rev. B](#). 2012. Vol. 86. P. 094113.
63. Mazevet S., Zérah G. *Ab Initio* Simulations of the *K*-Edge Shift along the Aluminum Hugoniot // [Phys. Rev. Lett](#). 2008. Vol. 101. P. 155001.
64. 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.
65. Wang X. Y., Riffe D. M., Lee Y.-S., Downer M. C. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission // [Phys. Rev. B](#). 1994. Vol. 50, no. 11. P. 8016–8019.

66. Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твердых телах. Москва: Издательство иностранной литературы, 1962.
67. Anisimov S. I., Rethfeld B. On the theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal // [Proc. SPIE](#). 1997. Vol. 3093. P. 192–203.
68. Анисимов С. И., Жаховский В. В., Иногамов Н. А. и др. Разлет вещества и формирование кратера под действием ультракороткого лазерного импульса // [ЖЭТФ](#). 2006. Т. 130, № 2. С. 212–227.
69. Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Москва: Энергоатомиздат, 1991.
70. Ziman J. M. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: The monovalent metals // [Philosophical Magazine](#). 1961. Vol. 6, no. 68. P. 1013–1034.
71. Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // [Phys. Rev. B](#). 1976. Vol. 13, no. 12. P. 5188–5192.
72. Lambert F., Recoules V., Decoster A. et al. On the transport coefficients of hydrogen in the inertial confinement fusion regime // [Phys. Plasmas](#). 2011. Vol. 18. P. 056306.
73. Rhim W.-K., Ishikawa T. Noncontact electrical resistivity measurement technique for molten metals // [Rev. Sci. Instrum.](#) 1998. Vol. 69, no. 10. P. 3628–3633.
74. Desai P. D., James H. M., Ho C. Y. Electrical Resistivity of Aluminum and Manganese // [J. Phys. Chem. Ref. Data](#). 1984. Vol. 13, no. 4. P. 1131–1172.
75. Plevachuk Y., Sklyarchuk V., Yakymovych A. et al. Density, Viscosity, and Electrical Conductivity of Hypoeutectic Al-Cu Liquid Alloys // [Metallurgical and Materials Transactions A](#). 2008. Vol. 39, no. 12. P. 3040–3045.
76. Landolt-Börnstein. Zahlenwerte und Funktionen. IV Bd, 3 Teil. 6 Auflage. Berlin: Springer-Verlag, 1957.
77. Roll A., Motz H. The electrical resistance of metals. I. Measuring method

- and electrical resistance of molten pure metals // *Z. Metallkunde*. 1957. Bd. 48, H. 5. S. 272–280.
78. Iida T., Guthrie R. I. L. *The Physical Properties of Liquid Metals*. Oxford: Clarendon Press, 1988.
 79. Cusack N., Enderby J. E. A Note on the Resistivity of Liquid Alkali and Noble Metals // *Proc. Phys. Soc.* 1960. Vol. 75, no. 3. P. 395–401.
 80. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005 / Ed. by David R. Lide. 85th edition. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
 81. Krishnan Sh., Nordine P. C. Optical properties of liquid aluminum in the energy range 1.2–3.5 eV // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47, no. 18. P. 11780–11787.
 82. Miller J. C. Optical properties of liquid metals at high temperatures // *Philosophical Magazine*. 1969. Vol. 20. P. 1115–1132.
 83. Handbook of Optical Constants of Solids. Vol 1 / Ed. by Edward D. Palik. Academic Press, 1997.
 84. Shiles E., Sasaki T., Inokuti M., Smith D. Y. Self-consistency and sum-rule tests in the Kramers-Kronig analysis of optical data: Applications to aluminum // *Phys. Rev. B*. 1980. Vol. 22, no. 4. P. 1612–1628.
 85. Povarnitsyn M. E., Knyazev D. V., Levashov P. R. *Ab initio* simulation of complex dielectric function for dense aluminum plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2012. Vol. 52, no. 2. P. 145–148.
 86. Knyazev D. V., Levashov P. R. *Ab initio* calculation of static and dynamic conductivity of aluminum // *Physics of Extreme States of Matter – 2012* / Ed. by V. E. Fortov et al. Chernogolovka: IPCP RAS, 2012. P. 12–14.
 87. Knyazev D. V., Levashov P. R. Transport properties of aluminum in the two-temperature regime // *Physics of Extreme States of Matter – 2014* / Ed. by V. E. Fortov et al. Moscow: Publishing Group “Granica”, 2014. P. 12–15.
 88. Lambert F., Recoules V. Plastic ablator and hydrodynamic instabilities: A

- first-principles set of microscopic coefficients // [Phys. Rev. E](#). 2012. Vol. 86. P. 026405.
89. Wang C., He X.-T., Zhang P. Thermophysical properties for shock compressed polystyrene // [Phys. Plasmas](#). 2011. Vol. 18. P. 082707.
90. Chantawansri T. L., Sirk T. W., Byrd E. F. C. et al. Shock Hugoniot calculations of polymers using quantum mechanics and molecular dynamics // [J. Chem. Phys.](#) 2012. Vol. 137. P. 204901.
91. Hu S. X., Boehly T. R., Collins L. A. Properties of warm dense polystyrene plasmas along the principal Hugoniot // [Phys. Rev. E](#). 2014. Vol. 89. P. 063104.
92. Mattsson T. R., Lane J. M. D., Cochrane K. R. et al. First-principles and classical molecular dynamics simulation of shocked polymers // [Phys. Rev. B](#). 2010. Vol. 81. P. 054103.
93. Horner D. A., Kress J. D., Collins L. A. Effects of metal impurities on the optical properties of polyethylene in the warm dense-matter regime // [Phys. Rev. B](#). 2010. Vol. 81. P. 214301.
94. Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J. *Ab initio* study of the thermodynamic properties of nonmagnetic elementary fcc metals: Exchange-correlation-related error bars and chemical trends // [Phys. Rev. B](#). 2007. Vol. 76. P. 024309.
95. Knyazev D. V., Levashov P. R. Thermodynamic, transport and optical properties of plastics by the ab initio calculation // [XXX International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Book of Abstracts](#) / Ed. by V. E. Fortov et al. Nalchik: KBSU, 2015. P. 160–161.
96. Knyazev D. V., Levashov P. R. Thermodynamic, transport and optical properties of plastics, used for the contrast improvement of intense laser pulses // [7th International EMMI Workshop on Plasma Physics with Intense Heavy Ion and Laser Beams at FAIR, Abstracts](#). 2014.

97. Князев Д. В., Левашов П. Р. Первопринципный расчет термодинамических, переносных и оптических свойств пластика // Тезисы Научно-координационной Сессии «Исследования неидеальной плазмы». 2014.
98. Knyazev D. V., Levashov P. R. First-Principle Calculations of Optical Conductivity of Aluminum // XXVI International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Book of Abstracts / Ed. by V. E. Fortov et al. Chernogolovka: IPCP RAS, 2011. P. 130.
99. Князев Д. В., Левашов П. Р. Первопринципный расчет оптических свойств алюминия // Тезисы докладов 9-го Российского симпозиума «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» / Под ред. Нормана Г. Э. и др. Москва: ОИВТ РАН, 2011. С. 20.
100. Князев Д. В., Левашов П. Р. Первопринципный расчет оптических свойств алюминия // Труды 54-й научной конференции МФТИ / Под ред. Алексеенко В. А. и др. Т. 4. Долгопрудный: Физтех–Полиграф, 2011. С. 158–159.
101. Knyazev D. V., Levashov P. R. First-principle calculations of transport and optical properties of aluminium and silver // XXVII International Conference on Equations of State for Matter, Book of Abstracts / Ed. by V. E. Fortov et al. Chernogolovka: IPCP RAS, 2012. P. 19–20.
102. Князев Д. В., Левашов П. Р. Первопринципный расчет переносных свойств алюминия // Тезисы докладов 10-го Российского симпозиума «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» / Под ред. Нормана Г. Э. и др. 2012. С. 17–18.
103. Knyazev D. V., Levashov P. R. Ab initio calculations of transport and optical properties of dense metal plasma // 14th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas, Book of Abstracts. 2012. P. 128.
104. Князев Д. В., Левашов П. Р. Первопринципные расчеты переносных свойств алюминия с неравновесно возбужденной электронной подсисте-

- мой // Труды 55-й научной конференции МФТИ / Под ред. Грознова И. Н. и Яворского В. А. Т. 4. Долгопрудный: Физтех–Полиграф, 2012. С. 124–125.
105. Knyazev D. V., Levashov P. R. *Ab initio* calculations of transport and optical properties of metals: aluminum and silver // XXVIII International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter, Book of Abstracts / Ed. by V. E. Fortov et al. Moscow: Publishing Group “Granica”, 2013. P. 126–127.
106. Knyazev D. V., Levashov P. R. *Ab initio* calculation of transport and optical properties of metals in WDM regime // 7th International Workshop on Warm Dense Matter (Warm Dense Matter 2013), Book of abstracts. 2013. P. 54.
107. Князев Д. В., Левашов П. Р. Первопринципный расчет электро- и теплопроводности серебра // Тезисы докладов 11-го Российского симпозиума «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» / Под ред. Нормана Г. Э. и др. 2013. С. 16.
108. Knyazev D. V., Levashov P. R. *Ab initio* calculation of transport and optical properties of dense metal plasma created by intense laser radiation // 5th international EMMI Workshop “High energy density plasma diagnostic at FAIR: Novel laser based photon and particle sources”, Book of Abstracts. 2013. P. 66–67.
109. Князев Д. В., Левашов П. Р. Первопринципный расчет переносных и оптических свойств металлов: сравнение результатов для алюминия и серебра // Труды 56-й научной конференции МФТИ / Под ред. Некипелова В. М. и Яворского В. А. Т. 4. Долгопрудный: Физтех–Полиграф, 2013. С. 27–28.
110. Князев Д. В., Левашов П. Р. Первопринципный расчет переносных и оптических свойств плотной сильнонеидеальной металлической плазмы // Тезисы Научно-координационной Сессии «Исследования неидеальной

плазмы». 2013.

111. Knyazev D. V., Levashov P. R. Ab initio calculations of transport and optical properties of aluminum and their theoretical interpretation // [XXIX International Conference on Equations of State for Matter, Book of Abstracts](#) / Ed. by V. E. Fortov et al. Moscow: Publishing Group “Granica”, 2014. P. 41–42.
112. Knyazev D. V., Levashov P. R. Transport and optical properties of dense non-equilibrium aluminum plasma // [Plasma Physics and Technology](#). 2014. Vol. 1, no. 1. P. 45.
113. Knyazev D. V., Levashov P. R. Transport and optical properties of dense aluminum plasma in the two-temperature regime // [41st EPS Conference on Plasma Physics, Abstracts](#). 2014. P.1.089.
114. Knyazev D. V., Levashov P. R. Transport and optical properties of aluminum in the two-temperature regime // [16th International Workshop on Radiative Properties of Hot Dense Matter, Abstracts, Opacity and EOSs](#). 2014. Abstract #11.
115. Левашов П. Р., Князев Д. В., Минаков Д. В., Ченцов А. В. Первопринципный расчет теплофизических свойств: текущее состояние и перспективы // [XIV Российская конференция \(с международным участием\) по теплофизическим свойствам веществ. Материалы конференции](#) / Под ред. Дьяконова Г. С. и др. Т. 1. Казань: Изд-во «Отечество», 2014. С. 219.
116. Князев Д. В., Левашов П. Р. Переносные и оптические свойства плотной плазмы алюминия в двухтемпературном режиме // [XIV Российская конференция \(с международным участием\) по теплофизическим свойствам веществ. Материалы конференции](#) / Под ред. Дьяконова Г. С. и др. Т. 1. Казань: Изд-во «Отечество», 2014. С. 326–327.
117. Князев Д. В., Левашов П. Р. Переносные и оптические свойства алюминия в двухтемпературном случае: первопринципный расчет и полу-

эмпирическая аппроксимация // Труды 57-й научной конференции МФ-ТИ / Под ред. Некипелова В. М. и Яворского В. А. Долгопрудный: Физтех–Полиграф, 2014. С. 90–92.