

ФГУП "ВНИИА им. Н. Л. Духова"

на правах рукописи

МИГДАЛ Кирилл Петрович

**Термодинамические и кинетические свойства металлов с
возбуждённой электронной подсистемой**

Специальность 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук

Н. А. Иногамов

Москва – 2017

Оглавление

Введение	6
Список использованных сокращений	10
1 Обзор	12
1.1 Обзор экспериментальных работ	13
1.1.1 Экспериментальное подтверждение основных теоретических представлений о 2ТС	15
1.1.2 Верификация результатов теоретических расчётов	18
1.1.3 Справочные данные, используемые при построении модели электронных характеристик	22
1.2 Обзор работ по электронной термодинамике	24
1.2.1 Основы двухтемпературной модели	24
1.2.2 О применимости модели разделяющихся подсистем	26
1.2.3 Широкодиапазонные модели горячего плотного вещества	30
1.2.4 Расчёты свойств ЭП с помощью МФП	32
1.2.5 Применение метода МД в задачах субпикосекундной лазерной абляции	35
1.2.6 Использование метода КМД в задачах субпикосекундной лазерной абляции	38
1.3 Обзор работ по электронной кинетике	39
1.3.1 Условия применимости полуклассического приближения и ПВР	39
1.3.2 Модель ЭИР в рамках классического кинетического уравнения	41
1.3.3 Модель электронной теплопроводности простых металлов Иногамова-Петрова	43
1.3.4 Применение плазменных моделей в задаче о горячем плотном веществе	44
1.3.5 Расчёт эффективных частот ЭЭС по измерениям оптических коэффициентов	45

1.3.6	КМД расчёты электронных кинетических коэффициентов по Кубо и Гринвуду	46
1.3.7	Модели по определению коэффициента ЭФТ	48
1.4	Краткое описание метода функционала плотности	52
1.4.1	Фундаментальные основы метода функционала плотности	52
1.4.2	Свойства обменно-корреляционного функционала	53
1.4.3	Расчёт тензора напряжений в МФП	54
1.4.4	Схема электронных итераций при поиске энергии основного состояния в рамках МФП	58
1.4.5	О размывании распределения электронов по импульсам	61
1.4.6	Полноэлектронные подходы в МФП на примере метода FP-LAPW	61
2	Электронная термодинамика в МФП и в 2ПП	65
2.1	Описание двухпараболической модели	66
2.2	Влияние изменения ПЭС на термодинамические характеристики при нагреве ЭП	73
2.3	Электронное давление в 2ПП	78
2.3.1	Особый случай узких полувалентных зон	84
3	Уравнения состояния вещества на двухтемпературной стадии	96
3.1	Влияние гидростатических сжатий/растяжений на ПЭС металлов	98
3.2	Расчёты холодного сжатия металлов МФП	105
3.3	Совмещение влияния сжатия/растяжения и электронного нагрева на термодинамические характеристики металлов	107
3.3.1	Схема разделения вкладов холодного сжатия/растяжения, нагрева электронов и ионов	107
3.3.2	Примеры 2Т-УрС	111
3.3.3	Влияние электронного нагрева на свойства ИП	113
3.4	Проверка данных расчётов МФП для электронных термодинамических характеристик	121
4	Кинетические характеристики электронов металла в двухтемпературном состоянии	126
4.1	Использование полуклассического приближения для описания электронной кинетики в металлах	128

4.1.1	Формулировка соотношений приближения времени релаксации в сочетании с электронным спектром в 2ПП	128
4.1.2	Условия применимости полученных выражений для вклада ЭЭС	131
4.1.3	Определение вклада ЭИС в модели Друде	133
4.1.4	Обсуждение недостатков реализации расчёта вклада ЭИС	134
4.2	Электронные кинетические коэффициенты в рамках ПВР	138
4.2.1	Обоснование пренебрежения переносом d-электронами	138
4.2.2	Расчёт частоты ЭИС по экспериментальным данным для электросопротивления	142
4.2.3	Вклады ss- и sd-столкновений в суммарную частоту	143
4.2.4	Влияние ЭЭС в кинетических коэффициентах металлов с горячими электронами	149
4.2.5	Учёт влияния плотности вещества при расчёте ЭТ	151
4.3	Роль электронной экранировки в определении кинетических характеристик	153
4.4	Вычисление термоэлектрических коэффициентов для металлов в двухтемпературном состоянии	164
4.5	Результаты и сравнение для ЭТ металлов в 2ТС	167
4.5.1	Сравнение результатов модели с данными КМД расчётов по Кубо и Гринвуду для алюминия	167
4.5.2	Сравнение с квантовыми расчётами по Кубо и Гринвуду в случае меди	174
4.6	Метод расчёта коэффициента ЭФТ и его результаты	182
5	Верификация модели на основе 2ПП для термодинамических и кинетических характеристик электронов металла в 2ТС	189
5.1	Влияние описания 2Т стадии на примере выхода УВ на заднюю поверхность в никеле	190
5.1.1	Постановка 2ТГД расчёта	190
5.1.2	Выражения для электронных характеристик, использованных в 2ТГД расчётах	191
5.1.3	Аналитические оценки динамики релаксации после СПЛН	194
5.1.4	Сравнение результатов расчётов с разными моделями и с аналитическими оценками	198
5.1.5	Рекомендации по использованию полученных результатов при анализе экспериментов	199

5.2	Проверка модели на основе данных эксперимента для тонкой плёнки	202
5.2.1	Постановка 2ТГД расчёта	202
5.2.2	Использованные выражения для электронных характеристик, необходимых для 2ТНД расчётов	202
5.2.3	Анализ двух возможных режимов поглощения в эксперименте с тонкой пленкой	203
5.2.4	Сравнение с данными эксперимента по динамике ЭИР	205
	Заключение	211
	Список публикаций автора	212
	Список литературы	217

Введение

Диссертация посвящена исследованию электронных термодинамических и кинетических свойств металлов в состоянии с возбуждённой электронной подсистемой. Под возбуждением электронной подсистемы понимается поглощение электронами металла энергии лазерного импульса субпикосекундной длительности. После возбуждения и установления равновесия между электронами в прогретом слое возникает состояние, характеризующееся двумя температурами и являющееся следствием различия в темпах нагрева и остывания электронов. Электронная подсистема прогретого слоя до установления равновесия во всём металле передает энергию в более глубокие слои за счёт теплопроводности и ионам того же слоя за счёт электрон-фононного теплообмена. В силу того, что в течение этого процесса она обладает избыточной энергией, данное состояние электронной подсистемы называется возбуждённым. Энергия лазерного импульса, действующего на область фокального пятна, находится в диапазоне от нескольких единиц до нескольких тысяч Дж/м². В этом случае максимальные значения температуры электронной подсистемы ограничены интервалом от температуры Дебая до температуры Ферми рассматриваемого металла.

Состояние металла с возбуждённой электронной подсистемой ограничено во времени интервалом около 1-10 пс в зависимости от ряда параметров лазера и мишени. В рамках данной работы возбуждённая электронная подсистема рассматривается такой, что любой точке облученного объёма металла можно сопоставить значение электронной температуры. Это условие будет нарушаться при вложениях энергии лазерного импульса на единицу площади поверхности металла менее 10 Дж/м² [1]. Данное характерное значение определяет нижнюю границу рассматриваемых значений вложенной на единицу площади энергии лазерного импульса. Также вышеуказанное условие будет неверным, если рассматриваются ещё более короткие лазерные импульсы, чем характерное время электрон-электронной релаксации (100 фс), либо настолько интенсивные, что частота столкновений в слое прогрева становится одного порядка с частотой импульса [2]. Однако верхняя граница вложенной энергии определяется более жестким условием, а именно, вызванной нагревом ионизацией, когда часть

электронов, прежде локализованных у ионов, перестаёт быть связанными и может покинуть металл вследствие термоэмиссии [3, 4]. Тогда справедливо условие, что максимальная электронная температура, достигнутая после воздействия лазерного импульса, меньше, чем первый порог ионизации. Для рассмотренных в настоящей работе металлов данный порог составляет $T_e \leq 6$ эВ. Тогда максимальная величина вложенной энергии определяется исходя из информации о коэффициенте отражения поверхности металла для длины волны падающего излучения, глубины скин-слоя, в котором излучение поглощается и зависимости электронной теплоёмкости от электронной температуры. По порядку величины она равна 10^3 Дж/м².

В работе использованы метод функционала плотности для описания электронной структуры и термодинамики металла в двухтемпературном состоянии. Для приближённого аналитического описания электронной термодинамики и построения дисперсионного соотношения горячих электронов разработано двухпараболическое приближение. Кинетические свойства возбуждённой электронной подсистемы были исследованы на основе решения кинетического уравнения Больцмана с интегралом столкновений в приближении времени релаксации. Описание электрон-фононного обмена построено на модели, являющейся модификацией теории Каганова-Лифшица-Танатарова [5] для систем с двухпараболическим электронным спектром.

Изучено влияние электронной температуры и плотности вещества на электронные термодинамические характеристики методом функционала плотности для ряда металлов. Исследовано поведение коэффициента электронной теплопроводности для металлов с двумя электронными зонами с помощью аналитического решения уравнения Больцмана в приближении времени релаксации. Разработана двухпараболическая модель плотности электронных состояний и электронных термодинамических характеристик. Данная модель совместно с теорией Каганова-Лифшица-Танатарова использована для изучения электрон-фононного теплообмена в металлах с возбуждённой электронной подсистемой.

При проведении двухтемпературных расчётов [6] необходимо знать зависимости электронных давления теплоёмкости, теплопроводности и электрон-фононного теплообмена как функций электронной температуры и плотности. В случае электронной теплопроводности добавляется зависимость от ионной температуры. Использование для всех указанных здесь величин зависимостей, справедливых при равновесии электронной и ионной подсистем, невозможно. Это вызвано влиянием возбуждения электронов на уравнение состояния вещества и темпы процессов переноса энергии и импульса [7]. Поэтому исследования, являющиеся целью данной работы, имеют непосредственное значение для понимания процессов, вызванных

субпикосекундным лазерным облучением.

Среди прикладных результатов, полученных благодаря субпикосекундному облучению металлов, можно отметить данные исследований об использовании лазерной абляции для задач наноплазмоники [8, 9], обработки и очистки поверхности металлов [10–13], спинтроники [14], разработки возобновляемых источников электроэнергии [15], получения наночастиц [16] и медицины [17]. Эти результаты свидетельствуют о перспективности данного направления для дальнейших фундаментальных и прикладных исследований.

Ситуация с указанными параметрами имеет научный интерес в силу возникновения не наблюдаемой при других существующих режимах облучения стадии, когда значительная по всем измерениям по сравнению с размерами отдельного атома область металла, оставаясь в течение данной стадии в конденсированном состоянии, находится в электрон-ионном неравновесии. Данная стадия имеет длительность много большую, чем время электрон-электронной релаксации [18–22], но меньшую, чем время начала гидродинамической разгрузки возникших механических напряжений в приповерхностном слое [23, 24]. При плотностях поглощенной лазерной энергии, соответствующих указанному выше диапазону вложенных энергий, возникшие в течение данной стадии механические напряжения приводят к появлению в металле сильных ударных и пластических волн, имеющих амплитуды, сравнимые с динамическим пределом упругости данного металла [23, 24]. Действие волны разрежения в области фазовых переходов приповерхностного слоя приводит к наблюдаемому эффекту абляции [24–26].

К настоящему времени в результате экспериментальных исследований установлено, что физический механизм субпикосекундной лазерной абляции в металлах имеет несколько разделенных по времени стадий [26, 27]. Описание данных стадий требует комплексного подхода с включением аппарата физики неравновесных квантовых систем, квантовой теории твердого тела, теории фазовых переходов и механики сплошных сред. Последовательное рассмотрение всех стадий включает в себя изучение поглощения фотонов лазерного импульса на электронах металла и исследование динамики абляционного слоя.

Кроме того следует учитывать, что механизмы поглощения лазерного импульса и дальнейшие процессы реакции металла на лазерное воздействие будут иными при изменении порядков величин параметров лазера и мишени в соответствующих диапазонах для лазерных импульсов [1, 28]. По этой причине уже имеющиеся модели [28, 29], описывающие воздействие наносекундными лазерными импульсами, не применимы в рассматриваемом автором случае. Такое же замечание следует сделать и в случае изменения диэлектрических свойств мишени, поскольку процессы поглощения и передачи лазерной энергии в диэлектриках и

полупроводниках будут сильно отличаться от рассматриваемого случая [30, 31].

Список использованных сокращений

- **2ПП** - двухпараболическое приближение;
- **2ТГД** - двухтемпературная гидродинамика;
- **2ТС** - двухтемпературная стадия;
- **2Т-УрС** - двухтемпературное УрС;
- **FP-LAPW** - полнопотенциальная версия метода линейризованных присоединённых плоских волн (full-potential linearized augmented plane waves);
- **GGA** - обобщённое градиентное приближение для **ОКР**, (generalized gradient approximation);
- **LDA** - приближение локальной плотности для **ОКР**, (local density approximation);
- **PBE** - форма **ОКР** в рамках *textbfGGA*-приближения согласно Пердью, Бурке и Эрнцерхофу (Perdew, Burke, Ernzerhof) [32];
- **ГПУ** - гексагональная плотноупакованная кристаллическая решётка;
- **ГЦК** - гранецентрированная кубическая кристаллическая решётка;
- **ИП** - ионная подсистема;
- **КЛТ** - теория электрон-фононного теплообмена Каганова-Лифшица-Танатарова [5];
- **КМД** - квантовая (*ab initio*) молекулярная динамика;
- **МД** - классическая молекулярная динамика;
- **КУрБ** - кинетическое уравнение Больцмана;
- **МФП** - метод функционала плотности;
- **ОКФ** - обменно-корреляционный функционал;

- **ОЦК** - объемно-центрированная кубическая кристаллическая решётка;
- **ПЭС** - плотность электронных состояний;
- **ПВР** - приближение времени релаксации;
- **СПЛИ** - субпикосекундный лазерный импульс;
- **СПЛН** - субпикосекундный лазерный нагрев;
- **УрС** - уравнение состояния;
- **ЭП** - электронная подсистема;
- **ЭИР** - электрон-ионная релаксация;
- **ЭИС** - электрон-ионные столкновения;
- **ЭТ** - электронная теплопроводность;
- **ЭФТ** - электрон-фононный теплообмен;
- **ЭЭС** - электрон-электронные столкновения.

Глава 1

Обзор

Представлен обзор полученных ранее результатов исследований и описание основных методов исследования в данной области. В параграфе 1.1 сделан обзор экспериментальных работ. В параграфе 1.2 рассмотрены выдвинутые теоретические модели и расчётные работы по исследованию электронной зонной структуры и гидродинамики в условиях 2ТС [6, 33–38]. В параграфе 1.3 приведено краткое описание основных работ, посвящённых исследованию кинетических свойств ЭП металла в полуклассическом подходе с описанием столкновений с использованием ПВР и сделано обсуждение теории Каганова-Лифшица-Танатарова [5], посвящённой изучению явления ЭФТ в неравновесных металлах. В параграфе 1.4 дано краткое описание МФП.

1.1 Обзор экспериментальных работ

В прошедшие несколько десятилетий развитие технологий получения все более коротких и высокоинтенсивных лазерных импульсов, а также создание мишеней толщиной вплоть до нескольких десятков нанометров сделало ощутимым прогресс техники экспериментов по изучению неравновесных процессов в плотном веществе. Благодаря этому стали появляться новые возможности как для подтверждения предсказаний теоретических расчётов и моделирования, так и исследование процессов, перспективных для получения новых технологий, в которых может быть использован процесс облучения поверхности материала СПЛИ умеренной ($1-10 \text{ ТВт/см}^2$) интенсивности.

Многообразие экспериментов, проведённых применительно к облучению поверхностей металлов СПЛИ, требует введения классификации, в наиболее логичной форме систематизирующей эти исследования. Базовым критерием такой классификации может быть основная цель эксперимента в смысле определяемого в работе физического явления. Этот критерий позволяет охарактеризовать множество работ, проведённых с помощью многочисленных методик и различающихся по выдвинутым утверждениям, в весьма компактной форме. Нужно отметить, что выбранная методика классификации обсуждаемых здесь экспериментальных исследований, как будет видно ниже, коррелирует с поставленной целью исследования. По этой причине можно выбрать также в качестве классифицирующего критерия сами экспериментальные методики. Однако в силу того, что данная работа относится к области расчётных исследований, такой выбор является нецелесообразным.

Применительно к процессу СПЛИ поверхности металла можно предложить следующую классификацию экспериментальных исследований, которая основана на рассмотрении данного процесса как движения по последовательности эффектов, связанных с одночастичными свойствами вещества, к гидродинамическим явлениям. Можно подчеркнуть, что данный переход происходит в хронологическом порядке. Это является дополнительным фактором в пользу избранной иерархии в рамках предлагаемой классификации.

В первую очередь, следует упомянуть об исследованиях, где проводятся фундаментальные исследования электронной кинетики, к которым относятся, например, работы об определении распределения электронов по энергиям и расчётам времён жизни возбуждённых фотонами электронных состояний. Вторым направлением среди обсуждаемых работ является исследование влияния СПЛИ на оптические свойства различных материалов, в том числе металлов, находящихся в 2ТС. В работах, относящихся к третьему направлению, проводится изучение временной эволюции процессов теплопереноса в 2ТС и вызван-

ных этими процессами термодинамических явлений. Здесь стоит упомянуть эксперименты по измерению толщины слоя прогрева, времени двухтемпературной релаксации. Близким к таким работам являются эксперименты, относящиеся к четвёртому направлению, в которых рассматриваются эффекты, связанные с изменением параметров лазерного импульса и мишени. К ним можно отнести исследования на субмикронных плёнках и работы, проводимые с лазерными импульсами различных диапазонов частоты, таких как оптический и [мягкий] рентгеновский. К следующему, пятому направлению относятся работы, в которых исследуются процессы, следующие за 2ТС. Главным образом, это изучение движения ударных волн и волн разрежения в мишени, а также наблюдения за динамикой фронтальной абляции и откола на задней поверхности мишени. Наконец, к шестому направлению относятся исследования, посвящённые наблюдению структур на поверхности и внутри субмикронного слоя около неё, возникающих после завершения всех инициированных облучением процессов.

Приведённые примеры позволяют сформировать представление о связях между экспериментальными исследованиями и работой, проводимой автором. С этой точки зрения можно иначе охарактеризовать эти работы. Во-первых, нужно сделать акцент на тех из них, что являются прямым экспериментальным подтверждением базовых представлений о ходе релаксации поверхности металла после СПЛН. Это наличие самой 2ТС, т.е. существования слоя горячих электронов на поверхности металла в течение времени, много большего, чем время импульса. Подтверждённым экспериментально является также такой факт, как значительное изменение электронных термодинамических, кинетических и оптических свойств, имеющее заметное влияние на динамику дальнейших процессов. Кроме того, это возможность откола приповерхностного слоя, толщиной сопоставимого со скин-слоем, вследствие термомеханических процессов в зоне волны разрежения. К таким исследованиям нужно отнести и те, что посвящены определению входных параметров лазера и мишени, при которых 2ТС возникает. Наконец, нужно привести пример экспериментальных работ, результаты которых являлись основанием для пересмотра сложившихся теоретических представлений и причиной появления качественно новых по постановке задач в расчётах.

Вторым типом исследований, востребованным в рамках проводимой автором работы, являются эксперименты, в которых описываются свойства вещества уже после завершения 2ТС. Такие работы не несут информации, которая могла бы использоваться при формулировке адекватной теоретической модели такой стадии. Успех двухтемпературной модели, а также её модификации, связанной с проведением МД расчётов, в качественном объяснении динамики релаксации поверхности металла после СПЛН позволяет использовать её для проверки востребованных этой моделью электронных характеристик путём сравнения данных

модели с результатами таких экспериментов. Здесь нужно дополнить, что данная модель оказалась вполне пригодной для предсказания времени электрон-ионной релаксации, слоя прогрева и амплитуд возникающих ударных волн, когда электронные характеристики описывались в рамках низкотемпературных асимптотик, определённых как первые исчезающие элементы разложения Зоммерфельда по параметру $(k_B T_e)/\varepsilon_F$, ионное уравнение состояния – в модели Ми-Грюнайзена, а характеристика передачи тепла от нагретых электронов к ионам считалась постоянной и находилась из опытов [39, 40] при низких относительно рассматриваемых в данной работе температурах.

Наконец, существует отдельный класс экспериментов, как правило, не относящихся к СПЛН вещества, результаты которых используются автором при построении модели расчётов свойств вещества с нагретыми электронами. К таким экспериментам относятся измерения зависимости электросопротивления от равновесной температуры, которая не превышает по порядку температуры плавления. В этом случае можно рассматривать электросопротивление как характеристику, определяемую темпом ЭИС, но не ЭЭС. К таким экспериментам относятся опыты по нагреву сильным током проволочек и мембран, сопровождающиеся их последующим переходом в состояние расплава.

Далее можно сделать короткое описание некоторых работ, относящихся к каждому из вышеназванных направлений.

1.1.1 Экспериментальное подтверждение основных теоретических представлений о 2ТС

Одной из первых работ, в которых на основе сравнения данных проведённого эксперимента и 2ТГД сообщалось, что разрушение поверхности мишени, вызванное ультракоротким лазерным импульсом, не может быть объяснено без использования предположения о сильном изменении электронных свойств металла после нагрева, было исследование [41]. В этой работе было произведено облучение импульсами длительностью от 2.5 до 80 пс мишеней из меди и молибдена. Непосредственно измерялись энергии падающего и отражённого от поверхности импульсов. По экспериментальной зависимости энергии поглощённого излучения от времени действия импульса было проверено влияние коэффициента ЭФТ на предсказываемые из расчётов 2ТГД аналогичные кривые. К работам по обнаружению слоя с возбуждёнными СПЛИ электронами относится исследование [27], проведённое с помощью метода теплоотражательной спектроскопии. Этот подход позволил автору работы [27] изучить межзонные переходы в приповерхностном слое медной мишени, облучённой СПЛИ. Его интенсивность

была выбрана столь малой, что подъём температуры решётки через 12 пс составил несколько К. Автором [27] были получены зависимости коэффициента поглощения лазерного излучения от времени в течение первых 10 пс. Начальная температура мишени также была близка к абсолютному нулю. Эти условия были выбраны таким образом, чтобы исключить влияние на измеряемые свойства эффектов, связанных с колебаниями решётки. Ценность этой работы для дальнейших исследований состоит как минимум в том, что предложенные её автором условия проведения эксперимента для исследования межзонных переходов в веществе после лазерного облучения неоднократно использовались позднее.

В другой работе [42] 2ТС в очень тонкой медной плёнке (20 нм) было обнаружено с помощью облучения греющим и диагностирующим СПЛИ оптического диапазона с последующим анализом прошедшего через плёнку излучения. Был обнаружен рост времени ЭИР с увеличением энергии падающего импульса. Используя знание этой характеристики для различных энергий, авторы с помощью 2ТГД определили также величину коэффициента ЭФТ.

Прямое наблюдение термализации электронов после облучения поверхности золотого образца, находящегося в условиях сверхвысокого вакуума ($5 \cdot 10^{-11}$ Па) было проведено с помощью измерения электронной фотоэмиссии в работе [1]. Построенная зависимость числа электронов от обладаемой ими энергии показала, что в течение 1.3 пс имеется сильное отклонение их распределения от фермиевского вида таким образом, что верхняя граница энергии составляет ту же величину, что и энергия фотонов в лазерном импульсе. Было также обнаружено, что при использовании крайне малых вложений энергии импульса в ЭП (100 мкДж/см^2) время электрон-электронной релаксации может быть того же порядка, что и перехода к электрон-ионному равновесию и даже больше, что находится в соответствии с приведёнными в работе выражениями теории Ферми-жидкости Ландау. Вывод об отсутствии электрон-электронного равновесия в образцах серебра и золота, подвергнутых облучению СПЛИ слабой интенсивности, так что плотность вложенной энергии составила 1.3 Дж/см^3 , был сделан в работе [22]. В ней также было показано, что при столь малых значениях вложенной энергии нарушается ещё одно допущение модели 2ТГД, состоящее в независимости величины коэффициента ЭФТ от температуры решётки. Было обнаружено, что данный коэффициент будет расти в описанных условиях, а также при понижении температуры решётки. Среди современных экспериментов, результаты которых позволяют сделать выводы о подтверждении имеющихся представлений, можно назвать работу [43]. В ней с помощью метода рентгеновской дифракции измерялся отклик поверхности на все значительные процессы, проходящие внутри слоя прогрева после СПЛИ. Оно было произведено

с помощью третьей гармоники титан-сапфирового лазера. В качестве мишени была выбрана плёнка толщиной 150 нм. Рассматривая изменяющееся со временем положение дифракционного максимума, авторы установили, что формирование ударной волны происходит уже через 2 пс после окончания действия лазерного импульса. Это время устанавливает верхнюю границу времени ЭИР в металле. Сделано утверждение о баллистическом характере движения нагретых электронов в твёрдом серебре вдоль направления [111], поскольку средний пробег в этом направлении составляет около 70 нм. Показано, что первый сдвиг дифракционного максимума связан с появлением сильных градиентов электронной температуры, поскольку столь сильное растяжение решётки за счёт ионного нагрева не может быть достигнуто в начале 2ТС.

К числу важных экспериментов с точки зрения проверки сложившихся представлений о протекании 2ТС относится также работа [44]. В ней с помощью анализа полученных спектров поглощения в субмикронной плёнке меди рентгеновских СПЛИ было доказано предположение, сделанное в DFT расчёте [36] о смещении плотности d-электронных состояний благородных металлов в область более низких энергий. При этом, однако было показано, что верхний край зоны d-электронов лежит на 0.4 эВ ниже, чем это обнаружено в расчётах [38].

Наконец, в работе [45] было опровергнуто выдвинутое предположение [46] о возможности нетеплового механизма абляции в алюминии, одновременно подтвердив наличие двухфазной области жидкость – твёрдое тело уже в течение 2ТС.

Нужно отметить, что вывод о том, что механизм абляции в металлах является всегда тепловым, относится в первую очередь к случаям, когда достигается большая величина коэффициента ЭФТ при типичных температурах электронов, обнаруживаемых при облучении СПЛИ с вложением энергии, близкими к порогу тепловой абляции. В противном случае может реализоваться третий механизм абляции, связанный с действием градиента электронного давления, направленного в силу одномерности задачи прогрева вещества перпендикулярно поверхности. В случае таких металлов, как золото, абляция, вызванная градиентом электронного давления, является одним из обсуждаемых явлений в настоящее время [47–49].

В качестве итога можно перечислить те результаты описанных здесь экспериментов, которые представляются безусловно важными для дальнейшей работы. Это, в первую очередь, доказательство наличия 2ТС, непосредственное обнаружение изменения распределения электронов в течение 2ТС, подтверждение её характерной длительности, равной нескольким пикосекундам. Во-вторых, это обнаружение предсказанного в расчётах изменения электронного спектра с нагревом ЭП. В-третьих, это обнаружение начала плавления в слое прогрева мишени уже на 2ТС.

1.1.2 Верификация результатов теоретических расчётов

Экспериментальные исследования, результаты которых могут быть использованы для проверки предсказаний данной работы, разделены далее на две группы. В первую группу можно объединить те данные экспериментов, которые востребованы при анализе промежуточных расчётов. Это могут быть зависимости давления от объема на нулевой изотерме, данные о частотах ЭЭС и уже упомянутый выше электронный коэффициент Грюнайзена. В другую группу входят статьи, посвящённые протеканию процессов субпикосекундной абляции, наноткола, образования нанополостей в приповерхностном слое и наноструктур на поверхности мишени. В этом случае предсказанные зависимости для характеристик возбуждённой ЭП используются в 2ТГД. При таком моделировании кроме упомянутых характеристик используются также данные о поведении ИП при нагреве, заданное распределение энергии лазерного импульса на мишени. В силу этого хорошее согласие между 2ТГД и экспериментом является необходимым, но не достаточным условием того, что электронная часть УрС определена верно.

Результаты экспериментальных работ по измерению отклика вещества на сжатие, проводимых с помощью алмазных наковален и генерации сильных ударных волн необходимы для проверки точности расчётов МФП. Здесь нужно отметить, что непосредственно в 2ТС изменения объёма не происходит, так как образование слоя прогрева на поверхности вещества является результатом распространения электронной тепловой волны, имеющей до достижения границы слоя сверхзвуковую скорость. Однако после окончания 2ТС на границе слоя происходит прогрев появления ударных волн, движущихся в обе стороны от него. После достижения границ мишени в обратную сторону движутся волны разрежения. В силу этого обстоятельства корректное описание электронных характеристик требует, чтобы они имели правильное поведение в диапазоне по объёму от сжатия давлением около 100 ГПа до достижения спинодали при растяжении ($\approx -20 - -30$ ГПа). По этой причине все расчёты МФП, результаты которых используются для построения модели электронных двухтемпературных характеристик, должны проверяться на достоверность в указанном диапазоне по объёму.

Среди работ по экспериментальному изучению отклика металлов на холодное гидростатическое сжатие можно отметить исследование [50], где в алмазных наковальнях была измерена холодная кривая тантала до 174 ГПа. Для достижения условий гидростатичности при сжатии двумя гранями алмаза, имеющими малую площадь, исследуемое вещество измельчается в пудру, чтобы достичь условия поликристалличности образца, и погружается в промежуточную среду, представляющую собой жидкость или сжиженный газ. Вывод о

степени сжатия при заданном давлении делается с помощью анализа данных рентгеновской дифракции, проводящейся одновременно со сжатием образца. Современный уровень экспериментов по сжатию на алмазных наковальнях позволяет существенно расширить диапазон, в котором можно проверить данные для холодных кривых металлов, полученных в расчётах МФП. Так, в работе [51] было достигнуто давление холодного сжатия осмия 750 ГПа. В свою очередь, если рассматривать ударное сжатие, проводимое либо во взрывных экспериментах, где результатом является адиабата Гюгонио исследуемого материала [52–54], либо методом динамического сжатия наклонной плоскостью [55] (англ. *dynamic ramp compression*), где достигаются изоэнтропические условия, то давления около 1 ТПа этими методами было достигнуто ещё раньше. Используя тот факт, что при двукратном сжатии по объёму достигаются значения температуры порядка 30 – 50 кК, можно сказать, что использование экспериментальных адиабат Гюгонио представляет собой ещё один тест для первопринципных расчётов, в которых уделяется внимание электронному нагреву.

Тем не менее, автор находит такой тест выходящим за рамки поставленных целей работы, поскольку одновременный учёт нагрева и электронов, и ионов до температур порядка 10 000 К требует либо КМД моделирования, либо, с учётом достигнутых величин давления, метода Томаса-Ферми в его усовершенствованных вариантах, либо использования известного широкодиапазонного УрС с обязательным условием его верификации в рассматриваемой области давлений и температур. Другое замечание состоит в том, что даже хорошее согласие по электронному вкладу с данными экспериментов по ударному сжатию в области, когда в условиях равновесия между подсистемами вклад электронов в термодинамические свойства становится одного порядка с тепловым ионным (0.5 – 1 ТПа), не является доказательством достоверности поведения электронных тепловых характеристик в области давлений, возникающих при СПЛН (-30 – 100 ГПа).

Как правило, значения термодинамических величин ЭП, такие как электронный химический потенциал, электронная теплоёмкость и вклад в давление со стороны нагретых электронов определяются исключительно с помощью расчётов. Важное исключение составляет электронный коэффициент Грюнайзена, который может быть найден [56, 57] с помощью анализа смещений со временем дифракционного пика в модели затухающих гармонических колебаний.

В работе [56], где впервые был измерен электронный коэффициент Грюнайзена, алюминиевая мишень облучалась по модифицированной методике *rump-probe*, где в качестве диагностического использовался электронный пучок, полученный с использованием части энергии греющего лазерного пучка в ондуляторе. В результате для области фокального пят-

на в алюминии, прогретой импульсом с вложением энергии около 1.3 мДж/см^2 , электронный коэффициент Грюнайзена был найден равным (1.4 ± 0.3) , что меньше, чем ионный коэффициент Грюнайзена 2.16, но больше величины этого коэффициента в модели идеального Ферми-газа – $2/3$. Авторы работы [57] смогли провести экспериментальное определение электронного коэффициента Грюнайзена с помощью рентгеновской дифракции для плёнки золота. Они определили его равным (1.48 ± 0.3) , тогда как согласно данным ранее проведённого эксперимента для сверхнизких температур [58], полученные на основе анализа величина фактора Дебая-Уоллера, он составляет (1.6 ± 0.5) . Таким образом, одним из выводов этой работы является практически не меняющееся значение этой величины с электронным нагревом. Кроме того, пользуясь моделью затухающих гармонических колебаний для смещения дифракционного пика, авторы определили время ЭИР в золоте равным $(5 \pm 0.3) \text{ пс}$.

Среди работ, посвящённых экспериментальному определению изменения оптических характеристик в течение нескольких пикосекунд после облучения мишени, наибольший интерес вызывает исследование [59], в котором был сделан шаг в сторону интерпретации полученных данных с помощью модели Друде для выражения значений частот ЭЭС. В этой работе было проведено непосредственное измерение отношения s- и p-поляризованного вкладов в отражённое излучение в зависимости от вложенной энергии на площадь мишени. Данное измерение было проведено методом микроинтерферометрии, где использовалась длина волны греющего и пробного импульса 800 нм, длительность импульсов составляла 30 фс, временное разрешение – 50 фс. Мишень представляла собой плёнку золота толщиной 300 нм. Нужно при этом отметить, что проведённая авторами [59] интерпретация была сделана с некоторыми допущениями. Так, используемые константы, определяющие статические действительную и мнимую часть диэлектрической проницаемости были взяты постоянными, т.е. не зависящими от температур электронов и ионов. Кроме того, для золота, имеющего заметный вклад межзонных переходов вблизи высокочастотного края оптической области спектра, применимость модели Друде требует проверки. Однако, как будет показано ниже при обсуждении других экспериментальных работ, посвящённых измерению оптических характеристик, влияние электронной температуры не приводит к изменениям диэлектрической проницаемости более, чем на 30-40 %. Поэтому можно считать выводы этой работы качественно верными. В работе [60] было измерено влияние вложенной на единицу поверхности мишени энергии СПЛН на коэффициент отражения. Для этого плёнки золота облучались греющим импульсом длиной волны 400 нм, а затем пробным импульсом с двух поверхностей тонкой мишени длиной волны 800 нм. Коэффициент отражения измерялся вместе со сдвигом фазы излучения с помощью микроинтерферометрии. Было обнаружено, что данный коэффициент прак-

тически не меняется в рамках значений вложенной на единицу поверхности энергии от 0 до 2 Дж/см². Также были представлены данные о зависимости скорости движения фронтальной поверхности после облучения греющим импульсом. Эти данные показывают приблизительно линейный рост скорости с увеличением вложенной энергии на единицу площади, так что при максимальном из рассмотренных значений 0.6 Дж/см² становится заметной тенденция к выходу рассматриваемой зависимости на насыщение.

В работе [61] методом микроинтерферометрии также были измерены коэффициент отражения и сдвиг фазы отражённого пробного импульса. Длина волны этого импульса была 1240 нм, тогда как для греющего – 620 нм. Длительность импульсов составляла 100 фс. В этой работе данные эксперимента сравнивались с результатами 2ТГД, чьи результаты были преобразованы для получения искомым оптических характеристик с помощью решения уравнения Гельмгольца и модели Друде. В отличие от работы [59] учитывался вклад межзонных переходов. При этом частота ЭЭС оценивалась как квадратичная зависимость от электронной температуры, что справедливо только при температурах, много меньших чем температура Ферми. Сравнение с экспериментом для двух подходов в 2ТГД, различавшихся только учётом ЭЭС по описанной формуле показало, что применение этой формулы только ухудшает согласие с экспериментом.

Использование остро сфокусированного субпикосекундного лазерного импульса оптической частоты в сочетании с исследованием поверхности сканирующим электронным микроскопом позволило авторам недавней работы [62] сделать важный вывод о том, что механизмом субпикосекундной лазерной абляции в тонких плёнках золота является вскипание расплава в слое на некоторой глубине, а не действие термоупругих напряжений. В данной работе применялись одиночные импульсы с длиной волны 515 нм, что соответствует второй гармонике иттербиевого лазера. Площадь фокального пятна на мишени из сплава золота и палладия составляла всего 0.45 мкм. Вложение энергии варьировалось от 500 до 2500 мДж/см², что позволило определить характерные диапазоны вложенной энергии, необходимые для появления наноструктур на поверхности мишени.

В группу работ, результаты которых служат для верификации предсказаний 2ТГД и КМД расчётов можно отнести уже упомянутую работу [44]. В ней сопоставлением данных для смещения края поглощения L_3 рентгеновского лазерного импульса с электронной температурой из эксперимента и DFT расчётов была определена зависимость электронной температуры со временем. Авторами был проведён расчёт динамики электронной релаксации, соответствующий постановке проведённого эксперимента, с помощью 2ТГД [6]. В рамках такого расчёта были использованы два набора термодинамических и кинетических ха-

рактических электронов, отличавшиеся только выбором значения коэффициента электрон-фононного взаимодействия. В первом случае он был получен с помощью данных низкотемпературных измерений [42] и предполагался не зависящим от электронной температуры. Во втором случае он был взят из расчёта по схеме Аллена-Даунера [63, 64] и является существенно растущим с электронной температурой. Сравнение данных, выведенных из эксперимента, с одной стороны, и двух результатов двухтемпературного моделирования, позволило авторам сделать вывод, что согласие с кривой на основе данных эксперимента есть только в случае учёта зависимости от электронной температуры коэффициента ЭФТ. Упомянутая зависимость от температуры электронов, полученная в работе [38] была обнаружена входящей в доверительный интервал измерений методом электронной дифракции, опубликованных в работе [65].

1.1.3 Справочные данные, используемые при построении модели электронных характеристик

Те эксперименты, численные данные которых включаются при построении модели двухтемпературных электронных характеристик, классифицируются следующим образом. Во-первых, это данные по фотоэмиссии [66] и рентгеновской спектроскопии пропущенного излучения [44], показывающие, что для ряда металлов расчёты МФП могут недостаточно точно определять ширину и положение заполненной *d*-зоны, лежащей ниже энергии Ферми. Вследствие наличия такой информации оказывается важным проверить, насколько влияние такой ошибки, связанной с неточностями в определении обменного и корреляционного вклада в энергии одночастичных состояний, может повлиять на результат.

Во-вторых, это эксперименты, дающие сведения о поведении удельного электросопротивления на изобаре при температурах, достигающих в ряде случаев критической точки для каждого конкретного вещества. Это могут быть эксперименты, в основе которых лежит изучение электровзрыва проволочек [67–69] или плёнок [70, 71]. В последнем случае достигается расширение металла только в одном направлении, при этом дополнительно снимаются показания о давлении, что в сочетании с информацией об объёме и температуры в этот момент позволяет получить данные об УрС металла при сильном расширении и нагреве.

Таким образом, значение результатов экспериментальных исследований является существенным на каждом этапе работы автора. Наличие прорывных экспериментальных работ серьёзно упрощает поиск новых тем для исследований. При постановке любой расчётной задачи крайне желательно иметь экспериментальное подтверждение всем базовым постула-

там используемой модели. Некоторые из используемых в модели численных характеристик основаны на полученных опытным путём данных. Наконец, на этапе анализа результатов предложенной модели одним из наиболее полезных является сравнение с экспериментально определёнными характеристиками.

1.2 Обзор работ по электронной термодинамике

1.2.1 Основы двухтемпературной модели

В 1974 г. была выпущена статья Анисимова и др.[6], содержащая модель для описания состояния конденсированного вещества при передаче энергии от электронов к ионам в условиях, когда на первых произошло поглощение ультракороткого лазерного импульса с интенсивностью не более 10^{12} - 10^{13} Вт/см².

$$\begin{aligned} c_e(T_e) \frac{\partial T}{\partial t} &= \kappa_e \Delta T_e - \alpha(T_e - T_i) + f(\vec{r}, t) \\ c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} &= \alpha(T_e - T_i) \end{aligned} \quad (1.1)$$

Модель (1.1) представляет собой два уравнения теплопроводности, записанных отдельно для электронов и ионов. Такая формулировка предполагает, что состояния электронной и ионной подсистем могут быть рассмотрены как квазиравновесные. Справедливость такого предположения может быть наиболее кратко прокомментирована тем, что эффективность передачи энергии при ЭИС ограничена по сравнению с электрон-электронными фактором m/M , где m и M - массы электрона и иона, соответственно.

Представленная в работе [6] модель содержит минимальный набор слагаемых в правых частях двух уравнений. Для электронов приведены только вклад переноса энергии электронами, обладающими теплопроводностью κ , вложенная ультракоротким импульсом энергия и перенос энергии за счёт ЭФТ. Последняя величина полностью обуславливает изменение тепловой энергии ионов. В системе уравнений 1.1 только один коэффициент в члене, содержащем одну из искомым функций, является переменным – $c_e(T_e)$. Остальные коэффициенты в уравнениях при неизвестных функциях или их производных являются постоянными. По сравнению с современными вариантами 2ТГД в ней не рассматриваются затраты энергии на гидродинамические эффекты за счёт действия электронного и ионного давлений в каждом случае.

Далее будет проводиться объяснение того, почему в модели (1.1) не учитывается перенос энергии за счёт решёточной теплопроводности в металлах. Прежде всего, необходимо отметить, что мы рассматриваем решётку при температурах около или выше температуры Дебая T_D , когда решёточная теплоёмкость достигает своего предела, описываемому законом Дюлонга-Пти, тогда как в области $T \ll T_D$ она меняется пропорционально T^3 . Согласно множеству экспериментальных данных по теплопроводности металлов [72] в той же области

низких температур теплопроводность металлов заметно выше, чем при комнатных значениях, и это объясняется вкладом решёточной теплопроводности. Эти два известных факта для металлов при $T \ll T_D$ означают, что в этом интервале температур отношение теплопроводности решётки к её теплоёмкости будет существенно выше, чем в рассматриваемом нами случае. Это отношение, называемое температуропроводностью, определяет скорость изменения температуры за счёт переноса тепла при фиксированном температурном градиенте.

Второе замечание относительно отсутствия в модели (1.1) вклада решёточной теплопроводности является следующим. Характерные величины электронной и ионной теплоёмкости, ЭТ и ЭФТ в условиях нагрева ультракоротким лазерным импульсом таковы, что вклады $\kappa \Delta T_e$ и $\alpha(T_e - T_i)$ одинаковы по порядку величины и должны оставаться вместе в рамках одного приближения.

В твёрдом состоянии, когда нагрев ионов после лазерного воздействия ещё не привёл к плавлению, сразу после окончания действия лазерного импульса градиент электронной температуры имеет свою максимальную абсолютную величину, в то время как решётка только начинает в области, ограниченной скин-слоем, получать энергию через ЭФТ от ионов и выходить из состояния с однородной по пространству температурой. Поэтому сразу после окончания действия ультракороткого лазерного импульса поток тепла за счёт ЭТ оказывается много больше, чем поток тепла между ионами в решётке, хотя значения коэффициентов теплопроводности имеют в металлах одинаковый порядок.

Тогда же, когда произошло плавление в приповерхностном слое металла, вклад в теплопроводность за счёт термодиффузии ионов оказывается меньшим за счёт малости соответствующего коэффициента, который можно оценить по формуле $\kappa_{i,liq} = c_i v_i l_i / 3$. Это связано с тем, что длина пробега ионов оказывается меньше, чем соответствующая величина для электронов, а средняя скорость теплового движения ионов $\sqrt{3k_B T_i / M}$ меньше средней электронной скорости $\sqrt{(2E_F + 3k_B T_e) / m}$ примерно на 3 порядка за счёт как отношения масс, так и малости ионной температуры относительно температуры Ферми: $T_i \ll T_F = E_F / k_B$. В условиях нагрева ультракоротким лазерным импульсом электронная температура может достигать по порядку 10 000 К. В этом случае электронная теплоёмкость c_e оказывается одного порядка, что и $c_i \approx k_b n_{at}$, где n_{at} - концентрация рассматриваемого вещества. Таким образом, можно указать, что в жидком металле $\kappa_i \ll \kappa_e$. Поэтому, несмотря на то, что к моменту завершения ЭИР в приповерхностном слое металла характерные профили электронной и ионной температур стремятся принять одинаковую форму, понижение коэффициента теплопроводности ионов после плавления снова позволяет сделать вывод, что вклад в теплоперенос за счёт ионной теплопроводности будет меньше электронного.

В результате получается следующее соотношение между вкладами в изменение энергии в уравнениях двухтемпературной модели Анисимова:

$$\kappa_e \Delta T_e \approx \alpha (T_e - T_i) \gg \kappa_i \Delta T_i. \quad (1.2)$$

Поскольку, как было сказано выше, в формулировке 1.1 приведено минимально необходимое для описания 2ТС число слагаемых, в таком порядке точности член $\kappa_i \Delta T_i$ является избыточным. При этом нужно отметить, что отбрасывание вклада теплопроводности в переносе энергии фононами или ионами будет неверным, если вместо металлов рассматривать полупроводники или диэлектрики. В этих материалах темп ЭФТ оказывается много меньшим, чем в металлах. Аналогичное замечание справедливо и для ЭТ.

Максимальная простота исходной модели 1.1 позволила авторам [6] найти аналитические решения для некоторых комбинаций трёх безразмерных параметров, предполагающих условия на интенсивность вложенного лазерного излучения, темп нагрева ионов и соотношение между темпами передачи энергии ЭТ и ЭФТ. В заключение обсуждения результатов работы [6] нужно отметить, что построение модели 2ТС имело непосредственную цель, а именно обнаружение границы интенсивности, при которой поток фотоиндуцированных электронов, вылетающих с поверхности металла, будет подавлен за счёт термоэмиссии.

За прошедшие 40 лет было опубликовано множество работ, где модель 2ТС не только используется, но и видоизменяется. Здесь нужно упомянуть работы [33, 38, 64, 73, 74]. В этих работах, за исключением последней, использовалась модификация двухтемпературной модели с сохранением линейной зависимости электронной теплоёмкости от температуры электронов, что выведено для $T_e \ll E_F$. Работа [38] содержит описание расчётов, в которых значение C_e вычислялось с помощью МФП, где полная энергия для системы с идеальной кристаллической решёткой рассматривалась при различных значениях температуры электронов. Обнаруженная в таком подходе теплоёмкость при высоких электронных температурах оказывается ниже, чем предсказывается экстраполяцией линейной низкотемпературной асимптотики. Остальные предложенные изменения в этих работах имеют отношение к выбору зависимости от электронной температуры ЭТ и ЭФТ и потому, будут обсуждаться в следующем параграфе.

1.2.2 О применимости модели разделяющихся подсистем

При проведении гидродинамического моделирования движения вещества на ударной адиабате часто использовалась модель электронной термодинамики [75], основанная на при-

менении низкотемпературных асимптотик для электронных давления и внутренней энергии, имеющих качественное поведение $\sim T_e^2$. В основе этой модели – предположение о том, что свободная энергия сильно сжатого вещества, нагретого до высокой температуры, может быть разделена на вклады холодной решётки и слагаемые, связанные с колебаниями решётки (движением ионов в расплаве) и энергией электронного газа. В литературе [76, 77] это предположение аргументируется результатами рассмотрения температурных эффектов в методе Томаса-Ферми [78] как малых поправок [79, 80]. При этом очевидно, что возможность разделения вкладов, соответствующих нагревам электронов и решётке, для низких температур может быть показана и в квазигармоническом приближении в сочетании с моделью Ферми-газа для электронов [77], когда мы можем считать частоты фононных колебаний не зависящими от температуры электронов, а электронные состояния, участвующие в процессах теплового возбуждения, сосредоточены в узкой полосе возле энергии Ферми. Кроме того, нужно отметить, что в работах [79, 80] не был рассмотрен случай неравных температур электронов и ионов, а само температурное разложение показано справедливым в области температур, не превышающих границу, установленную в модели Томаса-Ферми, т.е. формально не обладающей необходимой общностью.

Из общих соображений применимость разложения свободной энергии на три вклада: энергия холодной решётки, фононный (ионный) и электронный тепловые вклады - не является очевидной. Действительно, рассмотрим гамильтониан для системы взаимодействующих электронов и ионов в конденсированном веществе в состоянии термодинамического равновесия между ними:

$$\hat{H} = \sum_{s=e,i} (\hat{T}_s + U_{ss}) + U_{ei}, \quad (1.3)$$

входящий в выражение для свободной энергии системы с фиксированным числом частиц в квантовой статистической механике [81]:

$$F = Tr \hat{\rho} \left(\hat{H} + k_B T \ln \hat{\rho} \right), \quad (1.4)$$

где $\rho = \exp -\hat{H}/(k_B T)/Z$ - матрица плотности, нормированная на статистическую сумму $Z = Tr e^{-\hat{H}/(k_B T)}$. В данном гамильтониане присутствуют слагаемые, определяющие отдельные вклады электронной и ионной подсистем в кинетическую энергию. Мы можем разбить его на два слагаемых, отвечающих только электронным и только ионным вкладам, оставив дополнительное слагаемое – электрон-ионное взаимодействие: $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_i + \hat{U}_{ei}$. Предположим, что в начальный момент времени электроны и ионы находились в равнове-

сии, но не взаимодействовали друг с другом, а после "включения" электрон-ионного взаимодействия оно остаётся слабым. Тогда можно будет записать два отдельных выражения для свободных энергий двух слабовзаимодействующих подсистем, температуры которых в начальный момент различались:

$$F = F_e(T_e) + F_i(T_i) + \Delta F[U_{ei}]. \quad (1.5)$$

При включении электрон-ионного взаимодействия не только в начальный момент, но и на протяжении некоторого времени выражение (1.5) будет выполняться с хорошей точностью. Это время определяется интенсивностью взаимодействия электронов и ионов.

Выражение (1.5) получено с помощью приёма, называемого представлением взаимодействия. Оно используется для описания систем, взаимодействие которых в начале действительно мало. В случае фемтосекундного лазерного воздействия происходит несколько иное преобразование. Предположим моментальным лазерное воздействие на систему и рассмотрим свободную энергию сразу после такого моментального нагрева электронов. Время релаксации изолированной электронной подсистемы после воздействия мы тоже будем считать стремящимся к нулю. Мы можем записать свободную энергию в как исходную равновесную формулу вместе с добавком, полученным как разность свободной энергии, пришедшей в изолированное состояние с новой температурой T_e , и исходный вклад в свободную энергию

Из приведённого рассуждения можно сделать вывод, что применимость использования в задачах субпикосекундной лазерной абляции предположения о разделимости вкладов электронного и ионного теплового нагрева зависит от того, насколько справедливо считать энергии взаимодействия электронов и ионов внутри подсистем и между собой слабо меняющимися с температурами подсистем. Согласно работе [82], в которой рассмотрены изменения с электронной температурой вкладов в энергию кристаллических алюминия и золота с помощью МФП, в случае золота заметно меняется не только кинетическая энергия, но и вклады нелокального и Хартри (прямой кулоновский вклад) электрон-электронного взаимодействия. Данный вывод применительно к прямому кулоновскому вкладу в электрон-электронное взаимодействие был получен для группы из шести металлов в работе [83].

Можно сделать предположение, что вклад в энергию электрон-ионного взаимодействия $U_{ei}[T_e, T_i] - U_{ei}[T_e = 0, T_i = 0]$, связанный с изменением двух температур, является малым в общей сумме, и его можно отбросить. Тогда требование на зависимость вкладов в свободную энергию от температур электронов и ионов можно смягчить следующим образом: энергия взаимодействия любой из двух подсистем должна зависеть только от температуры

этой подсистемы.

Для ряда металлов известны результаты [36, 82–86], в которых показано, что и это утверждение будет неверным при достаточном электронном нагреве. К примеру, в работе [36] с помощью расчётов методом возмущения функционала плотности (DFPT) было показано, что фононный спектр ГЦК золота становится заметно более жёстким при нагреве до 6 эВ, чем в равновесии при комнатной температуре. Также было показано, что электронный спектр золота при нагреве до эВ электронов в холодной ГЦК решётке изменяется таким образом, что заполненная $5d^{10}$ зона смещается на несколько эВ в противоположном направлении от энергии Ферми. Изменение фононного спектра в золоте влияет на колебательную энтропию в твёрдой фазе, вследствие чего может измениться форма кривой плавления. Это изменение было проанализировано в самой простой форме модели Линдемана, в которой принимается во внимание лишь изменение скорости звука при изохорном электронном нагреве. Прямой расчёт фононного спектра при различных объёмах и электронных температурах, сделанный также с помощью метода возмущения функционала плотности, позволил рассчитать в модели Линдемана кривые плавления ряда металлов, используя точное выражение для среднеквадратичной амплитуды колебаний. Это позволило сделать вывод о более медленном росте температуры плавления с электронным нагревом, нежели было сделано в работе [87], которая в случае золота согласуется с работой [36]. В работе [88] было получено с помощью КМД моделирования, что при нагреве электронов меди до 55 000 К ПЭС меди в состоянии с кристаллической решёткой при комнатной температуре смещена в сторону низких энергий, чем в сравнении с ПЭС для такой же электронной температуры, но для расплава меди при $T_i = 2000$ К. В то же время при более низкой электронной температуре $T_e = 2000$ К плотности состояний в значительной мере совпадают. Таким образом, сделанное предположение имеет ограниченную область, в которой оно справедливо. С учётом приведённых здесь примеров можно установить верхнюю границу для применимости этого предположения равной около 60000 К.

При моделировании слоя прогрева на поверхности металла после СПЛН с вложением энергии на единицу площади около порога абляции пиковые значения электронных температур составляют около 20 000 - 30000 К. Под пиковым значением понимается максимальная температура за всё время моделирования, достигаемая, как правило, в момент завершения действия импульса на поверхности металла, но не ограниченная никакими условиями по времени и месту её обнаружения. При усреднении по слою или за время 2ТС получаемые характерные значения электронной температуры оказываются много меньше, чем указанный в предыдущем абзаце верхний предел применимости предположения о разделяемости

слагаемых в термодинамических потенциалах двухтемпературной системы. По этой причине везде далее оно будет предполагаться справедливым.

1.2.3 Широкодиапазонные модели горячего плотного вещества

К работам, положившим начало исследованию термодинамики электронов, нагретых при плотностях, близких к равновесным, до температур несколько эВ и выше, стоит отнести построенную Дарма-вардана модель [89]. В этой модели была предложена форма УрС водорода с разделением вкладов в большой канонический потенциал от эффектов электрон-электронного, ион-ионного и ион-электронного взаимодействия. Построены выражения для парных потенциалов электрон-электронного, ион-электронного и ион-ионного взаимодействия с учётом экранировок зарядов. В этой модели были сформулированы выражения для радиальных функций распределения ионов и электронов относительно центрального иона и электронов относительно центрального электрона для водорода при температуре порядка температуры Ферми.

Было бы неправильным сказать, что до работы [89] термодинамика горячих электронов никак не описывалась. Однако стоит отметить, что до появления субпикосекундных лазеров в 70-80 гг XX века основным направлением, где возникала задача об электронах при столь высоких температурах, было исследование вещества при экстремальных сжатиях, получаемых во взрывных экспериментах. Характерная величина сжатия V/V_0 , при которой вклад электронов начинает быть существенным в общей свободной энергии и давлении, составляет не менее $1/2 - 2/3$, что отвечает давлениям, много большим, чем достигаются при СПЛН. Кроме того, при сжатии металлов вдоль ударной адиабаты либо не возникает электрон-ионного неравновесия, либо при очень сильных ударных волнах происходит заметный относительно электронов нагрев ИП. В обоих случаях роль нагрева электронов в росте энергии и давления не столь значительна, как в случае нагрева СПЛИ. Описание термодинамики вещества при сильных сжатиях успешно проводится методом Томаса-Ферми с поправками [78], который к настоящему времени применим в широком диапазоне плотностей от 10^3 до 10^5 г/см³ и температур до 10^5 эВ [90, 91]. При объёмах и температурах на фазовой диаграмме, относящихся к области вблизи равновесия, величина обменных поправок к вкладу в холодную энергию становится сопоставима со значениями, предсказываемыми исходной моделью [91], что однако не мешает использовать тепловые вклады в свободную энергию, полученные в этом методе [92].

В ряде случаев оказывается, что в процессе лазерной абляции, в том числе и суб-

пикосекундной, область состояний вещества на фазовой диаграмме оказывается довольно обширной, включая твердое состояние, расплав, пары металла, а при интенсивностях лазерной энергии свыше 10^{13} Вт/см³ ещё и слой плотной плазмы на поверхности. Тогда описать все характеристики электронов, пользуясь исключительно МФП становится затруднительно, и возникает необходимость в построении широкодиапазонных моделей.

В модели, предложенной в работе [93], дана постановка задачи Стефана на примере алюминия для интенсивностей лазерного излучения 10^9 - 10^{16} Вт/м² и длительностей импульса от нано- до субпикосекундных. Модель включает в себя уравнения переноса массы, импульса и энергии в веществе, уравнение переноса внешнего излучения, широкодиапазонное УрС вещества и связи потоков внешнего излучения и тепла с интенсивностью излучения и градиентом температуры, соответственно. Также для постановки начальных и граничных условий был сделан ряд ограничений на форму импульса, стабильность фаз во время действия излучения и движения фронтов плавления-кристаллизации и испарения. Решение поставленной задачи проводилось с помощью разработанного одним из авторов [93] конечно-разностного алгоритма, позволяющего выделять области с разными фазовыми состояниями. В результате был проведён анализ влияния длительности лазерного импульса на динамику фронта плавления-кристаллизации, движения ударных волн, длительности испарения. Сделан вывод о качественно разном характере диссипации поглощенной энергии в слое вблизи облучённой поверхности. Так, для наносекундных импульсов основная часть энергии расходуется на испарение приповерхностного слоя, тогда как в случае ультракоротких (пикосекундных и субпикосекундных) основной энерговклад происходит в образование ударных волн и нагрев твёрдого вещества.

Модель, построенная в работе [94], специализирована на случае СПЛИ в оптическом диапазоне частот. Применительно к таким условиям можно рассматривать задачу в слое прогрева как одномерную в силу ограничений на минимальный радиус фокального пятна. Это позволяет записать систему уравнений гидродинамики совместно с системой 1.1 в лагранжевых координатах. Для описания ЭТ была использована полуэмпирическая формула, выведенная ранее для астрофизических приложений [95]. Данные для ЭТ получены с помощью простых выражений статистики идеального Ферми-газа. Использовалось широкодиапазонное УрС Бушмана-Фортова, построенное с применением разделения вкладов двух температур [96]. В результате были получены зависимости толщины слоя абляции для алюминиевой и медной мишени от величины вложенной на единицу площади энергии при поглощении импульса длительностью 170 фс с длиной волны 800 нм. Показано, что эта зависимость является качественно одинаковой для двух металлов и может быть разделена на

два принципиально разных участка. При энерговыкладе, близком к пороговому, происходит весьма быстрый рост, который заканчивается при превышении порога абляции уже на 1 Дж/см^2 , затем рост происходит гораздо медленнее. Также обнаружена важная зависимость порога абляции в меди от ЭТ и ЭФТ, показавшая, что с ростом обмена энергии между ионами и электронами порог абляции снижается, тогда как с ростом ЭТ он растёт.

Аналогичные условия для алюминия были рассмотрены в модели [97]. Здесь для определения оптических и кинетических свойств, востребованных в модели, использованы асимптотические степенные выражения для частот столкновений. Поглощение лазерного импульса рассмотрено с учётом зависимости от частоты излучения и изменения оптических свойств с глубиной погружения в вещество путём решения уравнений Гельмгольца на электрическую и магнитную компоненту поля в зависимости от поляризации. С помощью предложенной авторами [97] модели были получены результаты для воздействия 400 нм импульса интенсивностью 10^{14} Вт/см^2 и длительностью 120 фс. Именно, обнаружена существенная зависимость коэффициента отражения и сдвига фазы отражённого излучения от поляризации падающего импульса. Также были получены разрезы электронной и ионной температуры в течение 2ТС, показавшие, что при вложенной энергии 12 Дж/см^2 пиковая электронная температура достигает 230000 К.

Необходимо отметить также модели Ликальтера и Хомкина и Шумихина. Эти работы основывались на гипотезе Ландау и Зельдовича, благодаря которой Ликальтер [98] ввёл понятие о газообразном металле. Предлагается рассматривать вещество вблизи критической точки, называемого авторами [99] сверхкритическим флюидом, как имеющее энергию когезии, которая согласно модели присутствует вне зависимости от того, к какой фазе может быть отнесено такое вещество. Соотношения этой достаточно простой модели выводятся из выражения для свободной энергии, являющейся суммой вкладов, возникающих в модели твердых сфер, а также когезионного вклада, что является новым решением применительно к флюиду [99, 100].

1.2.4 Расчёты свойств ЭП с помощью МФП

Расчёты вкладов электронного нагрева в термодинамические потенциалы с использованием МФП являются к настоящему времени основным подходом [34, 37, 82, 83, 101–103]. В работах [37, 102, 103] кроме более простого в использовании и широко распространённого метода псевдопотенциала для представления близких к ядру орбиталей использовались полноэлектронные методы, методы Томаса-Ферми [102] и Либермана [37] как два вариан-

та модели среднего атома, химические модели для высокотемпературной плазмы [103]. Эти подходы были использованы как для взаимной проверки количественного описания термодинамических характеристик нагретой ЭП на одной области фазовой диаграммы, так и для проверки возможности проведения сшивки между данными МФП и моделями, разработанными в том числе для температур выше 100000 К. Конкретная реализация полноэлектронных расчётов в этих работах была сделана с помощью метода линейаризованных muffin-tin орбиталей. Преимущество полноэлектронного подхода состоит в том, что при его использовании не используются предположений относительно структуры электронных зон, рассматриваемых как близкие к ядру, которые присутствуют в методе псевдопотенциала и, как правило, делаются на основе расчётов для изолированного атома и полноэлектронных расчётов, проводимых для вещества в условиях вблизи равновесия. В ряде случаев вклад электронных зон, не учитываемых в псевдопотенциале, но относительно не далёких от энергии Ферми (semicore bands), начинает становиться заметным при достижении электронной температуры того же порядка величины, какой имеет разность энергий Ферми и верхнего края данной зоны [102]. Следствием является то, что расчёты МФП с использованием псевдопотенциала нужно проверять, если они применяются для изучения свойств вещества в экстремальных состояниях [104].

Среди результатов работы [102] нужно отметить получение широкодиапазонных по плотности и электронной температуре значений электронной теплоёмкости на единицу объёма. Также были рассчитаны плотности электронных состояний вольфрама при значениях электронной температуры ~ 20000 К, что позволило сделать вывод о том, что при достижении такой температуры ПЭС не меняется сколь угодно заметным образом по сравнению со случаем равновесия при комнатной температуре. В работе [103], в которой рассматривались электронные тепловые свойства меди, была рассчитана ПЭС при температуре электронов 14 эВ. Данный результат интересен тем, что было обнаружено расщепление $3d^{10}$ и $4s^1$ зон вследствие смещения первой ниже границы начала второй. При этом $3d^{10}$ на приведённом графике оказывается сильно суженной по сравнению с равновесной ПЭС, что говорит о сильной локализации d-электронов при данной температуре и плотности, равновесной при нулевой температуре. Согласно полученному в полноэлектронном подходе результату для электронной теплоёмкости, псевдопотенциальный расчёт [34] отличается более чем на 10 % уже при электронных температурах около 10000 К и выше.

Исследование поведения ЭП алюминия и вольфрама, проведённое в работе [37], привело к целому ряду интересных результатов. Были сделаны расчёты электронных теплоёмкости C_e и теплового давления P_e при сжатии до двухкратного и электронной температуре до

140000 К. Электронная теплоёмкость алюминия, рассчитанная полноэлектронным методом, оказалась в хорошем согласии с моделью Либермана во всём указанном диапазоне сжатий и при температурах не выше 100000 К. При более высоких температурах предсказания модели Либермана дают большую электронную теплоёмкость, чем было рассчитано с помощью FP-LMTO. Сравнение полученных методами FP-LMTO, Томаса-Ферми и в модели Либермана электронных теплоёмкостей при равновесном для нулевой температуры объёме показало, что модель Томаса-Ферми согласуется с двумя другими методами только при температурах ниже 30000 и 5000 для алюминия и вольфрама, соответственно.

Среди работ, где расчёты проводились только в методе псевдопотенциала, можно отметить исследование [101]. Расчёты, проведённые для золота с ОКФ в форме LDA, показали, что суммарное изменение химического потенциала и сдвига $5d^{10}$ зоны при температурах не более 12 000 К оказывается примерно равным нулю. Этот результат можно совместить с наблюдением [83], показывающим, что в металлах, где сдвига d -зоны в сторону меньших энергий с ростом температуры не происходит, химический потенциал убывает с температурой монотонно. Основным результатом работы [83] состоит в анализе поведения совокупности электронных термодинамических характеристик для шести металлов (Al, Au, Ni, Fe, Ti, W) при температурах электронов до 10 эВ. В эту совокупность входят число d -электронов среди валентных, химический потенциал, электронные теплоёмкость и тепловое давление. Включение в исследуемую группу металлов с полностью или почти заполненной d -зоной, с одной стороны, и с полузаполненной, с другой, позволило сделать вывод, что сдвиг положения данной зоны в ПЭС происходит только для первых (Au, Cu, Ni), в то время как для вторых ПЭС происходит обратный эффект, становящийся заметным при температурах выше 30000 К.

В работе [82] кроме уже упомянутого исследования влияния электронной температуры на вклады в свободную энергию алюминия и золота, полученные с помощью проведённых расчётов методом псевдопотенциала с использованием вычислительных кодов ABINIT и VASP [105, 106], были получены данные об изменении распределения электронной плотности при нагреве до 70000 К. Также был проанализирован эффект изменения различных вкладов в свободную энергию в рассчитанном электронном давлении. Путём сравнения результатов, рассчитанных с помощью МФП и в модели Ферми-газа с переменным числом частиц установлены соответствующие концентрации электронов Ферми-газа, позволяющие воспроизвести полученные в первопринципном расчёте электронные давления.

Резюмируя вышесказанное об использовании МФП в расчётах электронных свойств в 2ТС, можно сделать вывод, что в настоящее время данный метод является не только основ-

ным инструментом, позволяющим получить сведения об электронных характеристиках для проведения 2ТГД моделирования. Метод функционала плотности, как указано в обсуждении возможности разделения вкладов двух температур в свободную энергию вещества, позволяет определять границы применимости ряда действующих утверждений о поведении ЭП при нагреве: применимость низкотемпературных асимптотик в модели Ферми-газа, независимость ПЭС от фазового состояния и температуры ионов и др. Достоверность метода при расчётах свойств нагретой ЭП не вызывает вопросов, кроме имеющихся замечаний о возможном изменении формы ОКФ с ростом электронной температуры [107–109].

1.2.5 Применение метода МД в задачах субмикросекундной лазерной абляции

Другое направление модификации модели 1.1 состоит в учёте влияния движения вещества под действием появляющегося после нагрева электронов давления. В работе [110] была сделана попытка совместить уравнения исходной двухтемпературной модели Анисимова и гидродинамики. Во вторых из них уравнения баланса энергии были разделены на электронную и ионную часть таким образом, что изменение плотностей энергий связывалось с произведением соответствующих давлений на скорость объёмного сжатия \dot{V} . Этот подход был использован для определения глубины кратера абляции в медной мишени, облученной лазерными импульсами с различной величиной вложения энергии на единицу площади поверхности. В работе [111] была предложена модель 2ТС с учётом влияния изменения размеров и объёма за счёт нагрева ионов. В рамках подхода затраты энергии на деформацию оценивались как $1/3V\alpha_1T_i\varepsilon_{kk}$, где V – модуль объёмного сжатия, α_1 – коэффициент теплового расширения, ε_{kk} – производная по времени тензора деформаций. Этот подход был использован для оценки возникающих напряжений в мишени при вложении СПЛИ энергии на единицу площади около порога абляции.

Переходя к обзору достигнутых результатов моделирования методом МД, нужно отметить, что моделирование этим методом стоит разделить на два основных направления. В первом из них задействовано уравнение для изменения энергии электронов двухтемпературной модели Анисимова (1.1), которое может меняться в вопросах учёта вкладов гидродинамического характера. Во втором случае электронная динамика в явной аналитической форме не описывается. К первому подходу следует отнести работу [112], а также последовавшие работы [33, 73]. В них была апробирована техника совмещения двухтемпературной модели Анисимова для электронов и МД для решётки/ионов расплава. Полученные результаты ис-

пользовались для предсказания динамики релаксации в меди [112], определения разрушения медной мишени при абляции на масштабе десятков пикосекунд [73] и расчёта временных и пространственных профилей энергии и давления в пленках никеля и золота вместе с распределениями долей расплава, а также определением движения слоёв абляции. Нужно отметить, что изложенный в работах [33, 73] подход не лишён ряда недостатков, среди которых следует отметить отсутствие учёта скачка кинетических коэффициентов на границе плавления, пренебрежение работой силы, возникающей в результате действия градиента электронного давления.

В работах [47, 48, 113] рассмотрено влияние дополнительной силы, действующей на атомы со стороны градиента давления. Такая сила рассматривается как один из возможных механизмов, объясняющих появление слоёв абляции при облучении импульсами меньших энергий на единицу площади, чем необходимо согласно расчётам для инициации термомеханического процесса абляции, протекающего со стадиями плавления, нуклеации и кавитации. Параллельно в работе [47] был представлен результат для потенциала межатомного взаимодействия в форме ЕАМ, в котором явно учитывается зависимость энергии погруженного атома от электронной температуры. Ранее аналогичная разработка была представлена для вольфрама [114]. Электронная теплоёмкость рассматривалась в таком же подходе, как и в [34]. Электронное давление определялось как разница между полным давлением из расчёта с помощью МФП и давлением, найденным при расчёте с разработанным авторами потенциалом межатомного взаимодействия. Такое определение электронного давления объяснялось тем, что в потенциале учитывалось изменение сил, действующих на атомы. Для этого рассматривались только локализованные около атомов электроны, а вклад делокализованного электронного газа не учитывался, поскольку его вклад в результирующую силу, действующую на каждый атом, равен нулю.

В недавней работе [115] было проведено одновременное экспериментальное и расчётное исследования возникновения упорядоченных массивов наноструктур на поверхности золота после СПЛН. В расчёте также использовался метод МД вместе с уравнением переноса энергии ЭП в двухтемпературной модели. Результаты сравнения данных, полученных из опыта и расчёте, оказались в хорошем согласии. Используемый расчётный метод позволил, в том числе, описать формирование нанополостей в расплаве золота, играющих важную роль в формировании в дальнейшем поверхностных наноструктур.

Альтернативный подход для воспроизведения свойств нагретой ЭП был впервые представлен в работе [116], где он был применен к задаче о прохождении быстрых (баллистических) электронов в твёрдом теле. В его основе – метод Монте-Карло применительно к

процессам ЭЭС и ЭФТ. Суть подхода заключается в присвоении каждому атому, рассматриваемому в данном вопросе как узел, одного электрона с заданной массой и величиной импульса. Электрон в течение промежутка времени, определяемого процессами обмена, связан с этим атомом и не меняет своё состояние. В течение процесса МД моделирования через заранее определённые промежутки времени происходит организованный случайным образом обмен электронами. Такой обмен отвечает процессу переноса энергии электронами в металле, в реальности обусловленный посредством ЭЭС. После передачи атому нового электрона происходит единичный акт взаимодействия, описываемый как соударение двух частиц с известными массами и импульсами в классической физике. Происходит обмен энергии, который отвечает, в свою очередь, ЭФТ.

В настоящее время применительно к задаче моделирования СПЛН этот подход применяется в работах [117–120], в которых рассмотрены как металлы, так и диэлектрики. В работе [117] с помощью метода МД было промоделировано плавление в слое алюминиевой мишени, вспенивание и застывание пены. Внедрение электронов в методе Монте-Карло позволило без существенных усложнений воспроизвести перенос тепла в вспененной области, где использование сеточных методов привело бы к появлению сложных условий на распределение узлов сетки. Благодаря использованию этого подхода к описанию теплопереноса получен вывод о том, что та часть фольги, что ограничена с одной стороны вакуумом, а с другой стороны – вспененным слоем, остывает медленнее, чем в пене. Данный подход был также использован в работе [120], где рассматривалось влияние вложенной энергии СПЛИ на форму возникающих наноструктур в виде застывших струй после облучения плёнки 40-100 нм на субстрате.

В целом же оба подхода в проведении МД моделирования разрушения мишени после воздействия СПЛИ необходимы для устранения недостатков 2ТГД как континуальной модели. В 2ТГД отсутствует возможность изучения многих деталей термомеханического механизма абляции, таких как образование нанополостей внутри прогретого слоя, исчезновение границ между ними при их росте и слиянии. Также в континуальном подходе невозможно воспроизвести наноструктуры, подобные известным данным экспериментов [121–123], тогда как МД моделирование открывает путь к изучению этих объектов помимо эксперимента [120, 124]. Если речь идёт о моделировании объёмной мишени большой толщины, то в ряде случаев является оправданным [34, 73] ограничить толщину слоя, движение массы и перенос тепла в котором рассматриваются с помощью метода МД, величиной около 100 нм.

1.2.6 Использование метода КМД в задачах субпикосекундной лазерной абляции

Использование метода КМД применительно к системам с ненулевой температуры было освоено в работах [125] для водорода и [126], [127]. В случае водорода были получены радиальные распределения при температурах до 50000 К. Для диэлектриков с помощью квантового моделирования были определены температуры, при достижении которых данные вещества теряют стабильность вследствие нарушения ковалентных связей при росте концентрации свободных электронов.

В последующие 15 лет данный метод в большей степени применялся в связке с теорией Кубо и Гринвуда [128, 129] для расчётов электронных кинетических коэффициентов, о которых будет рассказано в следующем параграфе.

1.3 Обзор работ по электронной кинетике

Электронные кинетические коэффициенты при высоких электронных температурах являются предметом преимущественно теоретических исследований из-за сложности реализации на эксперименте, позволяющих их измерить с необходимой точностью. Как отмечалось на эксперименте [41] изменение теплопроводности и ЭФТ должно быть значительным, чтобы объяснить наблюдаемые эффекты. Отсюда следует, что использование кинетических коэффициентов, обнаруженных на эксперименте для металлов в нормальных условиях, может привести к грубым ошибкам. Кроме того, проблема для экспериментального определения этих величин состоит в том, что характерное время всей двухтемпературной стадии составляет всего несколько пикосекунд. По причине отсутствия экспериментальных данных в интересующей области электронных температур и плотностей в настоящее время одновременно в разных работах используются данные для ЭТ или ЭФТ, которые могут различаться в несколько раз, если не на порядки.

1.3.1 Условия применимости полуклассического приближения и ПВР

Прежде чем приступить к обзору работ, проведённых с помощью разных подходов, нужно описать условия их применимости. Общим местом практически всех этих подходов является предположение о разделимости времён релаксации внутри электронной и ионной подсистем и между ними. Выше уже было сказано, что ЭИР из наиболее простых соображений происходит медленнее, поскольку малое отношение массы электрона к массе иона ограничивает количество энергии, которое может отдать электрон за одно столкновение.

Однако нужно отметить, что такое объяснение справедливо только если можно применить полуклассическое приближение для описания движения электронов внутри вещества. В разделе, посвящённом описанию полученных результатов для электронных кинетических коэффициентов, представлен обзор основных соотношений и условий применимости данного приближения. Было бы неправильным утверждать, что решение задачи о кинетических свойствах двухтемпературного металла полностью зависит от того, насколько применимо полуклассическое приближение. Существуют подходы, в которых электрон-электронное взаимодействие при лазерном нагреве [130, 131], а также ЭФТ [130, 132] рассматриваются с помощью решения квантового КУрБ. Однако нужно отметить, что данные подходы являются достаточно сложными в сравнении с полуклассическим приближением и их практическое применение, как правило, ограничивается рассмотрением наиболее простых систем, таких как однородный электронный газ. В недавней работе [132] были проведены расчёты для

сильно неупорядоченных проводников, которые в то же время относились к случаю сверхнизких температур.

Поскольку целью настоящей работы является описание свойств реальных металлов в 2ТС с возможностью их использования в дальнейших расчётах, мы будем считать, что применимость полуклассического приближения, по крайней мере, на данный момент, является необходимым условием для дальнейшего рассмотрения кинетики нагретых электронов.

Полуклассическое приближение справедливо тогда, когда выполняется следующее масштабное соотношение [133]:

$$a_l \ll \lambda_e \ll \Lambda_{ext}. \quad (1.6)$$

Здесь a_l – период решётки, λ_e – ширина волнового пакета для электрона, Λ_{ext} – характерный линейный масштаб изменения внешних полей. При этом полагается, что время релаксации между электронами много меньше, чем время наступления равновесия между электронами и ионами, т.е. равно по порядку 100 фс, что близко к длительности самого лазерного импульса. Согласно данным уже рассмотренной при обзоре экспериментов работы [1] с понижением вкладываемой ультракоротким лазерным импульсом энергии на единицу площади время электрон-электронной релаксации возрастает, поэтому для выполнения условия пренебрежимости временем электрон-электронной термализации требует установить нижнюю границу вложения энергии на уровне 0.1 мДж/см². Также следует ограничить верхний порог интенсивности субпикосекундного лазерного излучения величиной порядка 10¹³ Вт/см², так как в противном случае характерная частота столкновений электронов станет одного порядка с частотой излучения, что затруднит описание ЭП с помощью введения электронной температуры [2].

Само масштабное соотношение (1.6) также будет в дальнейшем считаться выполненным в течение 2ТС после воздействия СПЛИ. Его первая часть отвечает тому, что область локализации электрона позволяет рассматривать электрон в полуклассическом представлении как частицу с известным импульсом. Второе соотношение ограничивает масштаб полей и в случае 2ТС означает, что градиент химического потенциала $\nabla\mu = (\partial\mu/\partial T_e)\nabla T_e$ будет мало меняться в области локализации электрона. Это условие позволяет записать электронное КУрБ, разложив функцию распределения в ряд теории возмущений $f = f_0 + f_1$, где $f_0 = (1 + \exp((E - \mu)/k_B T_e))^{-1}$ – функция распределения Ферми-Дирака с химическим потенциалом, локально определённым на масштабе, много меньшем, чем Λ_{ext} .

Рассмотрение электронной динамики в полуклассическом приближении:

$$m_e \frac{d\vec{v}}{dt} = e \left(\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{v}\vec{B}] \right) \quad (1.7)$$

позволяет записать КУРБ для электронной функции распределения [134, 135]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = St[f]. \quad (1.8)$$

1.3.2 Модель ЭИР в рамках классического кинетического уравнения

Весьма точное рассмотрение кинетических процессов в слое металла, облучённого СПЛИ, среди подходов, позволивших дать ответ для прикладных задач, позволяет получить метод, основанный на решении классического кинетического уравнения [136–139]. Основная ценность этих работ состоит в том, что был сделан отказ от использования ПВР, о котором речь пойдёт в разделе 4. При этом сами кинетические уравнения сохранили больцмановскую форму, т.е. остались сформулированными с функциями распределения, отвечающим частицам, описываемым в полуклассическом приближении. Так, например, интеграл ЭЭС согласно [137–139] имеет вид:

$$St_{e-e} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}'} \sum_{\vec{k}_2'} S_{e-e} U^2 (|\vec{k} - \vec{k}_2|) \delta(\varepsilon(\vec{k}) + \varepsilon(\vec{k}_2) - \varepsilon(\vec{k}') - \varepsilon(\vec{k}_2')), \quad (1.9)$$

$$S_{e-e} = f(\varepsilon(\vec{k}')) f(\varepsilon(\vec{k}_2')) (1 - f(\varepsilon(\vec{k}))) (1 - f(\varepsilon(\vec{k}_2))) - f(\varepsilon(\vec{k})) f(\varepsilon(\vec{k}_2)) (1 - f(\varepsilon(\vec{k}')) (1 - f(\varepsilon(\vec{k}_2')))).$$

Здесь $U(|\vec{k} - \vec{k}_2|)$ - оператор кулоновского взаимодействия в импульсном пространстве с электронной экранировкой по Томасу-Ферми. Далее, в разделе 4.3, влияние электронной экранировки рассмотрено отдельно и будет показано, что её выбор также может сказываться на результате в зависимости от характерных значений передаваемых импульсов при столкновении.

Результатами данного подхода, полученными в работе группы Ретфельд [136, 137], стали зависимости темпов ЭФТ никеля и золота, полученные в том числе для случая, когда ЭП не пришла в равновесное состояние. Такой случай отвечает слабым лазерным импульсам с вложением энергии около 1 Дж/м² и менее. Стоит также отметить, что использование

больцмановского интеграла столкновений в работах [136, 137] сопровождалось применением ряда упрощений, таких как пренебрежение процессами переброса, т.е. игнорирование тех процессов, где квазиимпульс сохранялся с точностью до аддитивного вектора, равного вектору обратной решётки. Кроме того, фононный закон дисперсии принимался в форме линейной зависимости от квазиимпульса в законе Дебая: $\omega = c_s q$, где c_s – продольная скорость звука в веществе. Само вещество предполагалось однородным и изотропным. Надо отметить, что в настоящей работе также использовались упомянутые здесь приближения. Но в то же время определение дисперсионного закона для электронов в работе [137] проводилось в однозонном приближении путём сопоставления результата интегрирования по ПЭС до заданной энергии ε электронному квазиимпульсу $k(\varepsilon)$, выражаемому по соотношению для идеального ферми-газа:

$$k(\varepsilon) = \sqrt[3]{3\pi^2 \int_0^\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}. \quad (1.10)$$

Таким образом, наличие нескольких зон в дисперсионном законе 1.10 игнорировалось, а дисперсионный закон приобретал сложную зависимость энергии от импульса, которая могла заметно отличаться от зависимости для свободного электронного газа. В этом случае эффективная масса электрона становится зависящей от его энергии, что усложняет процесс описания столкновений в полуклассическом подходе. В результате метод представления электронной структуры, окончательно сформулированный в работе [137] представляет собой дополнение к параболическому подходу, поскольку лишён как недостатков, так и достоинств последнего. В этом методе сделан акцент на воспроизведение рассчитанной первопринципными методами ПЭС, но игнорируется расщепление зон по орбитальному моменту. По этой причине нельзя сделать вывод об однозначном преимуществе реализации метода классического кинетического уравнения в работе [137], основанного на представлении электронной структуры по самой их формулировке. Но из-за этого трудно заранее определить, будет ли переход к больцмановскому интегралу столкновений в подходе [137] означать в сочетании с другими элементами модели лучшую точность определения свойств электронов в 2ТС. Из-за этого вывод о том, какая из моделей будет более точной: предложенная в работах [136, 137], либо разработанная автором можно сделать только на основании сравнения результатов этих моделей, включая апробацию на эксперименте.

В другом подходе [138, 139], основанном на решении классического кинетического уравнения без использования ПВР, в металлах, недавно адаптированном и для полупроводников [140], удалось воспроизвести экспериментально полученную электронную функцию распре-

деления [1] при энергозложениях, малых по сравнению с порогом абляции [139]. Авторы [138, 139] рассматривают изначально только те металлы (Al, Au, Ag), для которых приближение одной электронной зоны вблизи энергии Ферми будет достаточно точным и ограничиваются температурами до 20 000 К, что позволяет считать, что вклад d-электронов для благородных металлов из рассматриваемого списка может быть отброшен. Полученные решения для частоты ЭЭС в работе [139] показали, что использование низкотемпературной асимптотики для данной частоты согласно [141] в случае серебра неприменимо уже после 10 000 К, тогда как для алюминия это выражение находится в хорошем согласии с решением классического кинетического уравнения. В работе [140], где рассматривался кремний, были рассмотрены процессы рассеяния электронов как на акустических фононах с дебаевским законом дисперсии, так и оптические, частота которых предполагалась постоянной.

1.3.3 Модель электронной теплопроводности простых металлов Иногамов и Петрова

Используя решение КУрБ в ПВР, Иногамов и Петров [141] смогли рассчитать частоту ЭЭС в алюминии при температурах до 20 эВ. Данная частота получена с помощью модели Друде и связана с вкладом в ЭТ, вызванным ЭЭС, через соотношением:

$$\nu_{ee} = \frac{C_e v_e^2}{3\kappa_{ee}} \quad (1.11)$$

Здесь C_e - электронная теплоёмкость, v_e^2 - средний квадрат электронной скорости. Выражение 1.11 записано для случая однозонного металла. Используя модель Друде для расчёта также частоты ЭИС по известным данным для удельного электросопротивления, авторы [141] получили выражение для ЭТ вида:

$$\kappa_e = \frac{C_e v_e^2}{3(\nu_{ee} + \nu_{ei})}, \quad (1.12)$$

где $\nu_{ei} = e^2 n_e \rho_e / m_e$ - величина, в модели Друде зависящая в однозонном металле только от удельного электросопротивления ρ_e . Выражение 1.12 есть следствие правила Матиссена, согласно которому можно рассматривать независимыми процессы рассеяния на различных частицах: электронах, фононах (или ионах в расплаве), атомах примеси. Это правило, очевидно, выполняется тогда, когда мы можем пренебречь временем, в течение которого длится любое столкновение, по сравнению с любым временем между столкновениями. Результаты расчёта ЭТ [141] показали, что при температурах около 10 эВ она не согласуется ни с из-

вестными полуэмпирическими выражениями для ЭТ, вроде зависимости

$$\kappa(T_e, T_i) = aT_e / (bT_e^2 + cT_i) \quad (1.13)$$

, применённой в работах [142], ни с выведенной для астрофизических применений формулой:

$$\kappa(\theta_e, \theta_i) = C \frac{(\theta_e^2 + 0.16)^{5/4} (\theta_e^2 + 0.44) \theta_e}{(\theta_e^2 + 0.092)^{1/2} (\theta_e^2 + b\theta_i)}. \quad (1.14)$$

В данной формуле C и b - подбираемые из экспериментов константы. Обозначения θ_e и θ_i соответствуют электронным и ионным температурам, обезразмеренным с помощью энергии Ферми. Эта формула применительно к 2ТГД моделированию вещества после лазерного воздействия была впервые использована в работе [95]. Эти константы определяются по данным экспериментов, в которых измеряется теплопроводность при комнатной температуре (определение константы C) и связь между частотой ЭЭС и квадратом температуры при близких к абсолютному нулю температурах (определение b). Эта связь верна только при температурах электронов, много меньших, чем температура Ферми. Происхождение этой формулы требует дополнительного исследования, сопряжённого с поиском тех работ, что были указаны в [95] как ссылки на её применения в астрофизических расчётах. Однако первоисточники являются недоступными, и делать вывод о применимости этой формулы невозможно, не зная исходных предположений.

1.3.4 Применение плазменных моделей в задаче о горячем плотном веществе

Можно лишь отметить, что асимптотика при высоких температурах предсказывает рост $\sim T_e^{5/2}$ аналогично выражению для идеальной плазмы по Спитцеру [143]. При низких температурах с точностью до внешнего множителя она совпадает с уже упомянутым выражением, полученным в модели Друде в пределе низких температур (1.13). Однако в промежуточной области, которая и представляет интерес в рассматриваемой автором задаче, предсказываемое формулой (1.14) поведение не имеет ни теоретического, ни экспериментального подтверждения. Единственным аргументом в пользу того, какой подход - ПВР [141] или сшивка двух предельных асимптотик [95] - более точен, являются КМД расчёты с использованием формулы Кубо-Гринвуда [128, 129]. Алюминий - металл, обладающий весьма простой однозонной и не меняющейся с нагревом электронной структурой, что делает привлекательным его исследование ёмкими с вычислительной точки зрения методами. По этой причине для алюминия, по сравнению с двухзонными металлами, проведено достаточно

большое количество расчётов с помощью формулы Кубо-Гринвуда [35, 144–146]. Подробно эти расчёты будут рассмотрены далее, а пока необходимо отметить, что предсказания работы [141] находятся с ними в удовлетворительном согласии.

Приближение времени релаксации для расчётов кинетических коэффициентов может использоваться и для более низких плотностей и для металлов в плазменном состоянии. В работе [147] для золота и серебра были рассчитаны электросопротивление, ЭТ и термоэлектрические коэффициенты. Поскольку рассматривалась разреженная слабонеидельная плазма, итоговые выражения для кинетических коэффициентов были упрощены согласно работе [148]. Полученные зависимости электросопротивления хорошо согласуются с данными расчётов по модифицированной формуле Займана [149].

Разработка комбинированной модели [100] для нейтральных атомов, ионов и электронов для вещества в состоянии, находящемся в окрестности критической точки или даже выше её (сверкритический флюид), позволила определить удельное электросопротивление алюминия, железа, меди и никеля в таком состоянии. При построении модели использовалось известное универсальное выражение для энергии когезии [150] и формула Фроста для плазмы с различной степенью ионизации. Результаты модели показали хорошее согласие с экспериментами для названных металлов, что позволяет рассматривать её, как удобную замену вычислительно ёмким в нагретых и сильно разреженных системах КМД расчётам с применением формулы Кубо-Гринвуда [151].

1.3.5 Расчёт эффективных частот ЭЭС по измерениям оптических коэффициентов

В работе [152] была предложена схема вычисления эффективных частот электрон-электронных столкновений в мишенях из золота, которая позднее была применена также для алюминия [153]. В данной модели используются данные о зависимости коэффициентов отражения и поглощения в мишени от времени после воздействия лазерного импульса, но в отличие от ряда работ (см., например, [59, 61]) не используется модель Друде для диэлектрической проницаемости, экспериментальные коэффициенты для которой получены в нормальных условиях. Вместо этого в модели получено аналитическое решение задачи о коэффициентах отражения и поглощения для падающей монохроматической электромагнитной волны на поверхность металл, зависимости частот ЭФС и ЭЭС в котором предполагаются линейной и квадратичной функциями температур ионов и электронов, соответственно:

$$\begin{aligned} \nu_{e-p} &= \nu_{e-p}(T_0) \frac{T_i}{T_0} \\ \nu_{e-e} &= a \frac{k_B^2 T_e^2}{\hbar E_F} + b \frac{\hbar \omega^2}{(2\pi)^2 E_F} \end{aligned} \quad (1.15)$$

Предположение 1.15 позволяет свести задачу к поиску множителей a и b в зависимости для частоты электрон-электронных столкновений, используя известные значения двух оптических коэффициентов. Для этого в работах [152, 153] проводилось решение уравнений двухтемпературной модели Анисимова 1.1. Можно предположить, что предложенная авторами работ [152, 153] схема расчёта эффективных частот ЭЭС будет справедливой, если выполняются функциональные зависимости для частот 1.15, т.е. при электронных температурах достаточно меньших, чем E_F/k_B .

1.3.6 КМД расчёты электронных кинетических коэффициентов по Кубо и Гринвуду

КМД расчёты электронных кинетических коэффициентов упомянутым выше методом с использованием формулы Кубо-Гринвуда для металлов проводятся уже на протяжении 20 лет. К числу первых результатов, полученных с помощью этого метода, относятся данные о динамической проводимости натрия [154] и алюминия [127] при различных значениях плотностей в расплавленном состоянии. В работе [144] для алюминия были получены зависимости статической электропроводимости от электронной температуры, а также проанализировано изменение динамической электропроводимости с электронной температурой и плотностью. В работе [151] кроме электропроводимости была рассчитана также ЭТ. Анализ их отношения при равновесной температуре до 10 000 К показал, что закон Видемана-Франца выполняется во всём диапазоне. Это имеет важное значение для расчётов в алюминии, проводимых не только с помощью данного метода, но с использованием ПВР. Дело состоит в том, что данный закон может выполняться помимо условий применимости ПВР только в том случае, если энергия электрона сохраняется при каждом столкновении [133]. Однако все электрон-фононные процессы являются неконсервативными, при этом их частота никогда не становится много меньше частоты ЭЭС. Также соотношение Видемана-Франца не было бы выполнено, если были бы существенны процессы переброса электронов при столкновении из одной зоны Бриллюэна в другую. Это позволяет сделать вывод о том, что для алюминия при указанных температурах достаточно рассматривать процессы рассеяния электрона с импульсом, ограниченным первой зоной Бриллюэна.

Исследование выполнимости закона Видемана-Франца с помощью КМД расчётов с использованием формулы Кубо-Гринвуда было продолжено в работе [155]. В ней были проанализировано поведение числа Лоренца на изотермах для расплава алюминия при давлении до 100 ГПа. В результате обнаружено, что в указанной области давлений для всех рассчитанных температур до 8 000 К закон Видемана-Франца с хорошей точностью выполняется. В данной работе также было проанализировано поведение кривой плавления алюминия при давлениях до 100 ГПа.

В работе [156] были рассчитаны значения ЭТ как алюминия, так и золота, причём последнее рассматривалось в твёрдом состоянии. В обоих случаях было показано, что предсказываемые полуэмпирической формулой (1.14) значения оказываются существенно ниже рассчитанных данных. Полученные в расчёте данные для динамической электропроводимости и парно-корреляционной функции показывают согласие с экспериментом [145]. Также было показано согласие с уже упомянутым расчётом в ПВР для алюминия [141].

Подробное исследование кинетических коэффициентов алюминия было проведено в работе [157]. В отличие от уже упомянутых работ [145, 151] здесь не использовалась формулировка Честера-Теллунга для соотношения Кубо-Гринвуда, накладывающая дополнительное ограничение на спектр одноэлектронных состояний, а была рассмотрена наиболее точная формулировка для проведения расчёта в базисе одноэлектронных волновых функций. Было отдельно опубликовано предварительное исследование на сходимость по множеству параметров расчёта и показано согласие промежуточных результатов с известными экспериментальными и расчётными данными [146]. В результате были получены зависимости электросопротивления и ЭТ от электронной и от ионной температур отдельно, а также от равновесной температуры. Расчёты зависимостей от электронной температуры были доведены до рекордного значения 50000 К. При анализе выполнимости закона Видемана-Франца для этой температуры было обнаружено значительное отклонение от теоретического значения. К сожалению нет возможности сделать вывод, где может происходить отклонение от данного закона, поскольку точка 50000 К удалена от остальных, так что предыдущая расчётная точка соответствует 20000 К. Другими важными качественными результатами является демонстрация важности вычитаемого, связанного с термоэлектрическими эффектами, при достижении 50000 К. Наконец, была предложена модель зависимости частоты ЭЭС от температуры, которая была использована для коррекции рассчитанных с помощью КМД результатов.

Затронутый вопрос о том, присутствует ли при расчётах по формуле Кубо-Гринвуда с помощью первопринципного моделирования, в котором электронные состояния описываются

в МФП, вклад ЭЭС рассматривается в настоящий момент как не имеющий окончательного ответа [149, 158]. Согласно авторам [157] результаты для ЭТ алюминия получались систематически большими, нежели в расчётах на основе ПВР [141]. Не относящаяся к настоящему диссертационному проекту часть работы [88], а именно, расчёт ЭТ меди при температурах до 55 000 К методом КМД с использованием формулы Кубо-Гринвуда показал, что несмотря на то, что эффект электронных столкновений предполагается учтённым в ОКФ [158], различие в значениях ЭТ, рассчитанных в постановках, различающихся только формой этих функционалов, является ничтожно малым. Кроме того, аналогично работе [157] была сделана коррекция на величину ЭЭС в предположении, что они полностью не учитываются. Вместо предложенной авторами [157] зависимости частоты ЭЭС от температуры, использовались данные расчёта в ПВР. Было показано, что только коррекция на теоретически рассчитанную частоту позволяет получить согласие с данными, найденными в ПВР для обоих типов столкновений. Опираясь на результаты [88, 157] можно сделать вывод, что в рамках подхода к использованию формулы Кубо-Гринвуда, где используются данные МФП, отсутствие достаточного учёта вклада электрон-электронных столкновений в рассчитываемую таким путём ЭТ является более вероятным.

Завершая обзор расчётов кинетических коэффициентов методом КМД с использованием формулы Кубо-Гринвуда, стоит отметить, что кроме алюминия и благородных металлов делаются шаги по применению этого метода и для переходных металлов, в первую очередь, железа. В работах [159, 160] были рассмотрены сжатие и нагрев железа в условиях ядра Земли. Во второй из указанных работ постановка была усложнена рассмотрением реалистичного соединения железа, кремния и кислорода, находящимся согласно имеющимся представлениям, в земном ядре. В этих работах было исследовано изменение с нагревом электропроводности и ЭТ, как и температуры плавления. Обнаружено, что закон Видемана-Франца в сжатом и нагретом железе выполняться не будет [159].

1.3.7 Модели по определению коэффициента ЭФТ

Отдельной темой исследований является расчёт темпа передачи энергии между электронами и фононами, иначе называемый коэффициентом ЭФТ. Перед тем, как приступить к обзору имеющихся подходов по вычислению этой величины, необходимо сообщить, что данный коэффициент в настоящее время рассчитывается без учёта фазового состояния. Это замечание является важным, поскольку в обоих подходах, которые далее будут обсуждаться, описание свойств фононных колебаний является неотъемлемой их частью. Это связано с тем,

что задача о транспорте энергии от электронов к ионам расплава остаётся нерешенной, поэтому единственным путём моделирования 2ТС в расплаве является продление зависимости, полученной для твёрдого состояния с учётом имеющихся электронной температуры и плотности. Как будет показано ниже, значение коэффициента электрон-фононного теплообмена от температуры решётки не зависит.

Исторически первым подходом к определению темпа переноса тепла от горячих электронов к фононам была работа [5]. В ней процесс теплопередачи энергии электронами был рассмотрен как движение по решётке электронов со скоростью выше скорости звука. По аналогии с черенковским излучением процесс передачи энергии фононам был рассмотрен как излучение "черенковских" фононов. Тогда для темпа теплопередачи можно записать соотношение:

$$\dot{E} = \int \hbar\omega(\vec{q})\dot{N}(\vec{q})Vd\vec{q}(2\pi\hbar)^3 = \alpha(T_e)(T_e - T_i) \quad (1.16)$$

Здесь использованы обозначения для фононного закона дисперсии $\omega(\vec{q})$, темпа изменения концентрации фононов $\dot{N}(\vec{q})$ с фиксированным импульсом и самого коэффициента ЭФТ $\alpha(T_e)$. Как правило рассматривается только продольная ветвь для фононов, что соответствует тому, что передаваемая за один акт электрон-фононного взаимодействия энергия мала, хотя имеются исключения [161]. Для продольных фононов с учётом высказанного предположения справедлив закон дисперсии Дебая, связывающий энергию и квазиимпульс фонона линейным соотношением через продольную скорость звука в веществе c_s . Тогда для темпа изменения концентрации можно записать:

$$\dot{N}(\vec{q}) = \int W_{\vec{q}}(N_{\vec{q}} + 1)f(\vec{k}_2)(1 - f(\vec{k}_1)) - N_{\vec{q}}f(\vec{k}_1)(1 - f(\vec{k}_2))\delta(\varepsilon(\vec{k}_1) + \hbar\omega_{\vec{q}} - \varepsilon(\vec{k}_2))\frac{2d\vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (1.17)$$

Проводя необходимое интегрирование в выражениях 1.16, 1.17 с учётом явного вида оператора электрон-фононного взаимодействия в Фурье-представлении $W(\vec{q})$, отличающегося от оператора электрон-электронного взаимодействия только нормировочным множителем, зависящим от частоты фонона, получаем для случая высоких электронных температур:

$$\dot{U} = (\pi^2/6)ms^2n_0(1/\tau(T_e) - 1/\tau(T_i)). \quad (1.18)$$

В этой формуле $\tau(T)$ - зависимость времени между столкновением электрона и фонона от температуры решётки. Очевидно, что если $T_e \gg T_i$, то $\tau(T_e) \ll \tau(T_i)$, отсюда можно

сделать вывод, что вместо слагаемого τT_i можно сделать разложение по малому параметру T_i/T_e . Поскольку при низких температурах T_i , которые тем не менее выше температуры Дебая T_D , время между столкновениями убывает как $1/T_i$, то можно сделать вывод, что первый исчезающий член разложения будет линейным. Вспоминая вид правой части выражения (1.16), получаем выражение для α как функции только T_e :

$$\alpha(T_e) = \frac{\pi^2 m_e c_s^2 n_{at}}{6 T_e \tau(T_e)}. \quad (1.19)$$

В предложенном 60 лет назад виде данная формула для описания двухтемпературного вещества после СПЛН уже не используется, за исключением упомянутой работы [161]. Представленные в ней результаты, в которых учитываются поперечные фононные моды, оказываются сильно отличающимися от других работ. Проведённая модификация этого подхода относится к теме исследований соискателей и поэтому будет описана в основной части. Другой, более популярный в настоящее время подход был предложен Алленом [63]. В его основе – КУрБ применительно к электрон-фононному рассеянию и связь входящего в это уравнения интеграла столкновений с функцией Элиашберга. Эта связь позволяет значительно упростить получение коэффициента ЭФТ. В настоящее время существует возможность расчёта функции Элиашберга с помощью метода возмущения функционала плотности, реализованного в тех же вычислительных кодах, что и МФП [162, 163]. Итоговое решение для темпа переноса энергии от электронов к фононам имеет вид:

$$\alpha(T_e) = \frac{3\hbar\lambda \langle \omega^2 \rangle}{\pi k_b T_e} \quad (1.20)$$

Здесь λ - безразмерная константа электрон-фононного взаимодействия, $\langle \omega^2 \rangle$ - средний по спектру квадрат фононной частоты. Исходная формула получена для простого металла и низкой температуры. В работе [64] было сделано обобщение данной формулы на случай более сложной электронной структуры металла и высокие электронные температуры. При этом было сделано разложение, справедливость которого ещё предстоит проверить для каждого случая: $\alpha^2 F(\omega, \varepsilon_1, \varepsilon_2) = \alpha^2 F(\omega, \varepsilon_F, \varepsilon_F) g(\varepsilon_1) g(\varepsilon_2) / g^2(\varepsilon_F)$, где $\alpha^2 F$ - функция Элиашберга, ε_i и ε_F - энергии электрона до и после столкновения и энергия Ферми. По сути это предположение означает, что изменение функции Элиашберга при нагреве электронов можно разложить по малому параметру ширины зоны термически возмущённых электронов. Этот подход был использован Жигилеем [34] и Сергеевым [164] при рассмотрении ряда как простых, так и переходных металлов. Недавний результат эксперимента Эрнсторфера [65] показал, что расчёты Жигилея и Сергеева для алюминия входит в доверительный интервал

около опытных данных. Однако собственные результаты расчёта по описанному здесь методу у данных авторов [65] оказались значительно выше экспериментальных данных.

1.4 Краткое описание метода функционала плотности

Общее решение задачи о взаимодействии электронов с кристаллической решеткой твердого тела дается многочастичным уравнением Шредингера [81]:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi, \hat{H} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + v_{ext}(\vec{r}_j) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \Psi = \Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.21)$$

В данном уравнении в операторе Гамильтона входят все виды взаимодействий, существующие в данном твердом теле, такие как электрон-электронное, электрон-ионное, ион-ионное, внешнее поле, обменно-корреляционное взаимодействие. Волновая функция $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ зависит от положения всех частиц данного твердого тела и определяет состояние равновесия данной системы с минимальной энергией E . В случае постановки задачи через многочастичное уравнение 1.21 необходимо учесть взаимодействия между всеми частицами. С ростом числа частиц в рассматриваемой системе число межчастичных взаимодействий растет факториальным образом, делая практически невозможным точное решение общей задачи для большинства атомов, кроме атомов наиболее легких элементов.

1.4.1 Фундаментальные основы метода функционала плотности

Одним из наиболее известных и применяемых подходов для решения данной проблемы явился метод функционала плотности, основанный на двух теоремах Хохенберга – Кона, опубликованных вместе с доказательствами в середине 60-х годов [81]. Первая теорема утверждает, что плотность частиц ρ однозначно определяет потенциал взаимодействия в системе электронов и ионов в отсутствие вырожденных электронных состояний и при нулевой температуре. Впоследствии было получено доказательство этой теоремы для случая наличия вырожденных электронных состояний, также было сделано Н.Мерминым обобщение на случай конечных температур. Содержание второй теоремы состоит в утверждении, что полная энергия описываемой системы является функционалом ее электронной плотности и таким образом может быть записана в виде:

$$E[n] = T_s[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r}) n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n],$$

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\nabla \psi_i^{\sigma}|^2, E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.22)$$

В данной формуле выделены все имеющиеся взаимодействия в системе электронов и ионов. Вид обменно-корреляционного функционала для реальных систем, вообще говоря,

является неизвестным. Это означает, что хотя в общей формулировке метод функционала плотности показывает возможность точного решения задачи, она сама по себе не содержит конкретного алгоритма ее решения. Следующий шаг был сделан В.Коном и Л.Шэмом [81], в работе которых предлагалось заменить систему многих взаимодействующих частиц на систему частиц, описываемых одночастичными волновыми функциями ψ_i^σ и находящимися во внешнем потенциале взаимодействия. При этом плотности исходной и предложенной систем рассматриваются совпадающими, что позволяет на основе первой теоремы Хохенберга-Кона утверждать, что у обеих систем имеются совпадающие с точностью до константы потенциалы взаимодействия. Записав функционал плотности такой системы, можно его вариационную производную по комплексно сопряженным одночастичным волновым функциям частиц $(\psi_i^\sigma)^*$, что приводит к системе одночастичных уравнений, называемых уравнениями Кона-Шэма:

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\vec{r}) = 0, H_{KS}^\sigma = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^\sigma, V_{KS}^\sigma = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\vec{r}, \sigma)} \quad (1.23)$$

Вторым важным шагом в формулировке одночастичного подхода Кона-Шэма в методе функционала плотности стало выделение в уравнении 1.23 оператора кинетической энергии для свободного электронного газа и включение остатка (вид остатка) в обменно-корреляционный функционал. Получив конкретный вид обменно-корреляционного функционала, становится возможным получить довольно простым образом решение исходной многочастичной задачи.

1.4.2 Свойства обменно-корреляционного функционала

За несколько десятилетий после появления метода функционала плотности было предложено множество подходов по вычислению обменно-корреляционного функционала. Среди них исторически первым и до сих пор востребованным является LDA, основанное на том, что обменно-корреляционный потенциал для данной частицы зависит только от ее положения и не зависит от положения других частиц. Успех LDA связан с его вычислительной простотой, а также с выполнением условия для обменно-корреляционной дырки. Данное условие означает требование на распределение электронной плотности остальных частиц с одинаковым и отличным спином вблизи отдельно взятой частицы.

$$h(\vec{r}, \vec{r}') : E_{xc} \stackrel{def}{=} \int d^3r n(\vec{r}) \frac{1}{2} \int d^3r' \frac{e^2 h(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \int d^3r h(\vec{r}, \vec{r}') = -1 \quad (1.24)$$

Другим важным подходом к описанию обменно-корреляционного взаимодействия является GGA, суть которого заключается в добавлении к локальной плотности энергии обменно-

корреляционного взаимодействия градиентных поправок, выполняющих условие сохранения обменно-корреляционной дырки. Среди них можно выделить ОКФ PBE [32], который выведен из первых принципов и почти не содержит свободных параметров. В настоящей работе проводятся расчеты с использованием ОКФ как в виде LDA, так и в PBE.

1.4.3 Расчёт тензора напряжений в МФП

Далее будет проведен обзор основных положений, используемых в вычислительных кодах для вычисления тензора напряжений в общем случае, когда действие сил, действующих на рассматриваемую систему неизотропно в т.ч. при наличии сдвиговых напряжений. В вычислительном коде ABINIT тензор напряжения вводится согласно описанию, приведенному в статье [165] и имеющему достаточно общий вид. Пусть гамильтониан рассматриваемой стационарной системы имеет вид:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V_{\text{int}} + V_{\text{ext}} \quad (1.25)$$

Здесь i – индекс, соответствующий как электронам, так и ионам, $V_{\text{int}}, V_{\text{ext}}$ – операторы внешнего воздействия и взаимодействий внутри системы. Для данного гамильтониана решением уравнения Шредингера находятся его собственная функция, соответствующая основному состоянию Ψ , и собственное значение энергии для данного состояния E .

Далее рассматривается деформация, реализуемая посредством преобразования с помощью симметричного тензора $\varepsilon_{\alpha\beta}$:

$$\vec{r}_{i\alpha} \rightarrow \vec{r}_{i\alpha} + \sum_{\beta} \varepsilon_{\alpha\beta} \vec{r}_{i\beta}, \quad (1.26)$$

где $\varepsilon_{\alpha\beta}$ – симметричный тензор 2 ранга. Волновая функция после такого преобразования приобретает вид $\Psi(\vec{r}) \rightarrow \Psi_{\varepsilon}(\vec{r}) = (\det(I + \varepsilon))^{-1/2} \Psi((I + \varepsilon)^{-1} \vec{r})$. Записав выражение для энергии системы в состоянии, определяемом $\Psi_{\varepsilon}(\vec{r})$, и продифференцировав его по компонентам тензора $\varepsilon_{\alpha\beta}$, представляющий не что иное, как тензор деформаций, можно получить определение тензора напряжений для рассматриваемой системы:

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{\partial \langle \Psi_{\varepsilon} | H | \Psi_{\varepsilon} \rangle}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \quad (1.27)$$

Аналогичное определение тензора напряжений можно встретить в иных кодах, где реализован метод функционала плотности, например, в программных комплексах VASP и

CRYSTAL. При этом в коде CRYSTAL тензор также предполагается симметричным, а давление выражается через найденную аналитическую зависимость для энтальпии [166], хорошо аппроксимирующую полученную численную зависимость энтальпии. Таким образом, удается избежать численного дифференцирования. Как будет видно дальше, в ABINIT вычисления тензора напряжений также происходят без взятия численных производных.

В случае, когда на систему не оказывается внешнего воздействия и для удобства дальнейшего решения делается переход к относительным координатам частиц системы, тензор напряжений может быть записан в виде:

$$\sigma_{\alpha\beta} = - \sum_i \left\langle \frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_i} \right\rangle - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left\langle \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j)_\alpha (\vec{r}_i - \vec{r}_j)_\beta}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} V_{ij}^! (|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\rangle, V_{ij}^! = \frac{dV_{ij}(x)}{dx} \quad (1.28)$$

Взяв след от этого тензора, можно получить выражение, имеющее вид квантового обобщения известной из курса теоретической механики теоремы вириала:

$$3P\Omega = 2 \sum_i \frac{\langle p_i^2 \rangle}{2m_i} - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \left\langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j) V_{ij}^! (|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right\rangle \quad (1.29)$$

Для систем с кулоновским взаимодействием это соотношение принимает в итоге достаточно простой вид: $3P\Omega = 2E_{kin} + E_{pot}$. В этой формуле, а также соотношении 1.29 представляет собой объем, занятый системой. Вычисление давления, несмотря на простоту исходных определений, является трудно решаемой задачей, поскольку для корректного описания требуется учет многочастичных корреляций. Последнее обстоятельство учтено в методе функционала плотности введением обменно-корреляционного функционала. В сочетании с тем, что согласно теоремам Хохенберга-Кона полная (свободная) энергия системы есть однозначный функционал зарядовой плотности, этот факт делает метод функционала плотности одним из подходящих методов вычисления давления в конденсированных телах. Наиболее простой вид в случае применения метода функционала имеет формула для тензора напряжений в случае использования LDA. Авторами работы [165] было впервые получено выражение для такого тензора. Полная энергия системы в данном случае представляется в виде:

$$\begin{aligned} E &= E_{ion-ion} + E_{Ha} + E_{ion-elec} + F[\rho], \\ E_{ion-elec} &= \int \rho(\vec{r}) \sum_I V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_I) d^3r, E_{Ha} = \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \\ F[\rho] &= \sum_i \langle \Psi_i | \frac{p_i^2}{2m_i} | \Psi_i \rangle + E_{xc}[\rho], \rho(\vec{r}) = \sum_i |\Psi_i|^2 \end{aligned}$$

В случае перехода к термодинамическому пределу первые три слагаемые становятся формально расходящимися. В этом случае вокруг каждого иона вводится однородная от-

рицательная зарядовая плотность и одновременно добавляется положительная поправка к электронной зарядовой плотности. Вычисленные при такой замене энергии $E_{ion-ion}$, E_{Ha} , $E_{ion-elect}$ в термодинамическом пределе будут равны энергии Эвальда γ_{Ewald} .

В случае LDA ОКФ имеет вид $E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d^3r$, где ε_{xc} – сумма обменной и корреляционной энергии однородного электронного газа в расчете на один электрон. Выбор обменно-корреляционного функционала окончательно определяет задачу на поиск собственных значений и функций Кона-Шэма. В результате можно записать результат, имеющий непосредственное значение при вычислениях с применением LDA:

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} = & -\frac{1}{m_e} \sum_i \langle \psi_i | p_\alpha p_\beta | \psi_i \rangle - \frac{1}{2} e^2 \sum_I \int d^3r \rho(\vec{r}) V'_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_I) \frac{(\vec{r} - \vec{R}_I)_\alpha (\vec{r} - \vec{R}_I)_\beta}{|\vec{r} - \vec{R}_I|} \\ & - \frac{1}{2} e^2 \sum_{\substack{I, J \\ I \neq J}} Z_I Z_J \frac{(\vec{R}_J - \vec{R}_I)_\alpha (\vec{R}_J - \vec{R}_I)_\beta}{|\vec{R}_J - \vec{R}_I|^3} - \frac{1}{2} e^2 \int d^3r d^3r' \rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}') \frac{(\vec{r} - \vec{r}')_\alpha (\vec{r} - \vec{r}')_\beta}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \\ & + \delta_{\alpha\beta} \int d^3r \rho(\vec{r}) [\varepsilon(\rho(\vec{r})) - \mu(\rho(\vec{r}))] \end{aligned} \quad (1.30)$$

Как видно из выражения 1.30, следствием локальности функционала обменно-корреляционного взаимодействия является тот факт, что вносимый этим взаимодействием вклад в тензор напряжений является диагональным. Это означает, что в LDA эффекты многочастичного взаимодействия проявляются в виде изотропного давления.

Также стоит отметить, что возможность вычисления давления согласно его определению 1.27 находится и в случаях, когда не используется метод функционала плотности. В частности, в работе [167] был предложен оригинальный подход к вычислению тензора напряжений в подходе линейного отклика с помощью одиночного самосогласованного расчета с использованием техники функций Грина. Оригинальность подхода заключается в том, что был предложен переход к фиктивному гамильтониану, удовлетворяющему граничным условиям деформированной системы. Фиктивный гамильтониан получен из исходного путем унитарного преобразования, которое для собственных значений, функций, а также плотности имеет вид $\tilde{\varepsilon}_{\vec{k}} = \varepsilon_{\vec{k}}$, $\tilde{\Psi}_{\vec{k}}(\vec{r}) = \alpha^{-3/2} \tilde{\Psi}_{\vec{k}}(\vec{r}/\alpha)$, $\tilde{n}(\vec{r}) = \alpha^{-3} n(\vec{r}/\alpha)$. Данное преобразование соответствует однородному сжатию или растяжению. Далее находятся разницы между собственными энергиями основного состояния в двух случаях: 1) между исходным гамильтонианом и фиктивным; 2) между фиктивным гамильтонианом и истинным гамильтонианом деформированной системы. Вариация по величине однородного сжатия/растяжения суммы двух указанных разностей приводит к выражению, аналогичному 1.30 для изотропного случая.

В случае, если вычисления происходят в обратном \vec{k} – пространстве выражение 1.30, может быть записано через суммы по \vec{k} -точкам в первой зоне Бриллюэна, векторам об-

ратной решетки \vec{G} , заполненным состояниями i для данного импульса внутри первой зоны Бриллюэна, атомам в элементарной ячейке τ и орбитальному моменту электрона l следующим образом [165]:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha\beta} = & \frac{\hbar^2}{m} \sum_{\vec{k}, \vec{G}, i} \left| \psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \right|^2 (\vec{k} + \vec{G})_{\alpha} (\vec{k} + \vec{G})_{\beta} + \frac{1}{2} 4\pi e^2 \sum_{\vec{G}} \frac{|\rho(\vec{G})|}{G^2} \left\{ \frac{2G_{\alpha}G_{\beta}}{G^2} - \delta_{\alpha\beta} \right\} \\
& + \delta_{\alpha\beta} \sum_{\vec{G}} [\varepsilon_{xc}(\vec{G}) - \mu_{xc}(\vec{G})] \rho^*(\vec{G}) - \sum_{\vec{G}, \tau} |S_{\tau}(\vec{G})| \left\{ \frac{\partial V_{\tau}^L(\vec{G})}{\partial(G^2)} 2G_{\alpha}G_{\beta} + V_{\tau}^L(\vec{G}) \delta_{\alpha\beta} \right\} \rho^*(\vec{G}) \\
& + \sum_{\vec{k}, \vec{G}, \vec{G}', i, \tau, l} S_{\tau}(\vec{G} - \vec{G}') \frac{\partial \Delta V_{i, \tau}^{NL}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}')}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \Psi_i(\vec{k} + \vec{G}) \Psi_i^*(\vec{k} + \vec{G}') \\
& - \delta_{\alpha\beta} \left(\sum_{\tau} \alpha_{\tau} \right) \left(\Omega^{-1} \sum_{\tau} Z_{\tau} \right) + \Omega^{-1} \frac{\partial \gamma_{Ewald}}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}}
\end{aligned} \tag{1.31}$$

Здесь были использованы следующие обозначения: \sum^{\dagger} – сумма по векторам обратной решетки за исключением $\vec{G} = 0$, $S_{\tau}(\vec{G})$ – структурный фактор для данной конденсированной системы, $V_{\tau}^L(\vec{G})$, $\Delta V_{i, \tau}^{NL}$ – обозначают локальную сферически симметричную часть и зависящую от орбитального момента коррекцию потенциала электрон-ионного взаимодействия, α_{τ} – усредненная некулоновская часть локального вклада электрон-ионного взаимодействия.

В случае, когда не используется LDA, повторяются те же рассуждения, как те, что приведены при получении соотношения 1.30, однако используется [167] более общее соотношение на вид вклада обменно-корреляционного взаимодействия в тензор напряжений:

$$\sigma_{\alpha\beta}^{(xc)} = \int d^3r n(\vec{r}) r_{\beta} \frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} V_{xc}, \tag{1.32}$$

где V_{xc} – потенциал обменно-корреляционного взаимодействия, относительно вида которого не было сделано никаких предположений.

Необходимо добавить, что в современных вычислительных кодах вычисление вторых производных полной энергии по компонентам смещения:

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 F}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \tag{1.33}$$

производится в более широкой формулировке, имеющей название метода возмущений функционала плотности. Подробное описание данного метода дано в работах [167, 168] В случае, когда рассматривается система с ненулевой температурой электронов, необходимо применить обобщение Н.Мермина на вид функционала плотности, сделав переход к термодинамическому потенциалу Гиббса, минимизация которого по электронной плотности в данном случае приводит к устойчивому состоянию системы.

1.4.4 Схема электронных итераций при поиске энергии основного состояния в рамках МФП

Практическая реализация расчетов МФП в вычислительных кодах строится на механизмах электронной и ионной оптимизации одночастичных волновых функций, итерационные циклы которых позволяют с наперед заданной точностью определить основное состояние рассчитываемой системы частиц. В системах, имеющих кристаллическую структуру вследствие теоремы Блоха,

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_{n\vec{k}}(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{R}} \quad (1.34)$$

означающей, что возможно представление волновой функции в виде экспоненты с волновым вектором данной частицы и одночастичной функции в первой зоне Бриллюэна, возможно существенное упрощение расчета. Оно состоит в замене бесконечного кристалла одной элементарной ячейкой, сохраняющей симметрию кристалла. В обратном пространстве благодаря этой же теореме становится возможным рассматривать электронные волновые векторы внутри первой зоны Бриллюэна. При этом интегрирование внутри зоны Бриллюэна оказывается удобным заменить суммированием по равномерной сетке точек, предложенной Монхорстом и Пэком [169]. Расчеты электронных состояний, локализованных вблизи ядра атома, требуют дополнительных приближений вследствие сингулярности потенциала кулоновского электрон-ионного взаимодействия на ядре. Волновые функции таких состояний вследствие указанной сингулярности становятся сильно осциллирующими, что делает численные вычисления с их использованием слишком сложными. Как правило, для решения данной проблемы используют два подхода. В первом из них, называемом приближением замороженного «кора» (frozen core), т.е. ядра и ближайших электронных состояний, электронные функции данных состояний заранее вычисляются и остаются фиксированными в течение остального расчета. Другой подход состоит в замене точного сингулярного потенциала вблизи ядра псевдопотенциалом, описывающим ядро и ближайшие электронные состояния. Остальные электронные состояния валентных зон и зон проводимости описываются в базисе плоских волн. При этом переход между волновыми функциями «кора» и набором плоских волн происходит на некотором радиусе обрезания, на котором выполняются условия сшивки. Данные условия позволяют установить требования на число плоских волн согласно виду псевдопотенциала. Другим условием на число плоских волн является энергия обрезания, которая может задаваться явно или, исходя из условий сшивки с псевдопотенциалом (тогда она не является самостоятельным условием). Фактически данный параметр опреде-

ляет, какую максимальную энергию может иметь (незаполненное) электронное состояние в данной задаче. Число электронных состояний так же, как и энергия обрезания, может не задаваться в явном виде, однако автоматическое задание этого параметра может приводить к ошибкам, поскольку в кодах, где реализован метод функционала плотности, этот параметр выбирается, как правило, исходя из задействованного числа вычислительных ядер ЭВМ и не связан с физическими соображениями. При расчетах сильнонеравновесных систем число занятых возбужденных электронных состояний возрастает по сравнению с равновесным, поэтому выбор этого параметра для таких расчетов стоит делать особенно внимательно. Как было указано выше, практическая реализация расчета одночастичных электронных волновых функций производится через циклы оптимизации электронной плотности и положения ионов с помощью ионной релаксации. Общая схема проведения электронной релаксации такова. Вначале строится затравочная электронная плотность, по которой в соответствие с первой теоремой Хохенберга-Кона восстанавливается оператор межчастичного взаимодействия задачи. На следующем шаге по восстановленному оператору находятся решения уравнений Кона-Шэма, которые проходят этап оптимизации. На следующем шаге происходит построение новой электронной плотности по найденным электронным волновым функциям. При этом с технической точки зрения оказывается необходимым смешивать полученную новую электронную плотность с имевшийся в начале описываемого цикла. Данное подмешивание исходной плотности производится через матрицу зарядовой плотности, которая имеет длинноволновую расходимость вида

$$G_{ij} \sim \frac{1}{q^2} \quad (1.35)$$

в случае металлов. В данной ситуации необходимо использование параметров обрезания данной сингулярности, неправильное задание которых может привести к отсутствию сходимости на цикле электронных итераций. Подробные значения данных параметров приводятся в руководствах по работе с кодами, где реализован метод функционала плотности. Критерием сходимости заданного цикла является достижение разности между величинами полной энергии системы некоторого максимально допустимого значения, называемого толерантностью. Указанные значения полной энергии определяются через сумму вкладов в функционал энергии от электронной плотности. Существует несколько методов оптимизации электронных волновых функций, используемых в вычислительных кодах. Среди них стоит выделить различные варианты метода сопряженного градиента, используемого для электронной оптимизации в ABINIT. Краткая схема этого метода приведена ниже в описа-

нии методов ионной релаксации. В коде VASP используется для электронной оптимизации блочный алгоритм Дэвидсона. Коротко его принцип можно объяснить следующим образом. Существует базис волновых функций, из которых выбирается некоторый их блок. С помощью операции поиска ортогональных к выбранному набору функций находятся присоединенные к этому набору проекторы. Затем с помощью метода Рэлея-Ритца производится оптимизация данного набора из $2n$ функций, аналогичная повороту в $2n$ пространстве и направленная на уменьшение значений собственных значений волновых функций в данном блоке. По завершению процесса оптимизации методом Рэлея Ритца к новой системе волновых функций и их проекторов добавляется еще n новых проекторов, после чего процесс оптимизации методом Рэлея-Ритца повторяется. Последние два шага повторяются до тех пор, пока разность оптимизированных собственных значений волновых функций не станет удовлетворять критерию сходимости. По завершению данной итерации исходные волновые функции данного блока заменяются в полном наборе оптимизированными и делается переход к волновым функциям соседнего блока, для которых проводится выше описанный итерационный процесс оптимизации. При расчетах одноосных деформаций происходит нарушение симметрии кристаллической решетки металла. В силу этого элементарная вычислительная ячейка для рассматриваемого материала содержит большее число атомов, чем требуется при сохраняющих симметрию видах воздействия на металл. В этом случае необходимо также проводить поиск оптимального положения ионов в элементарной ячейке друг относительно друга. В коде VASP, которым пользовались авторы для расчета случаев одноосных напряжений, этот процесс проводится по методу сопряженного градиента. Достаточно полное описание данного метода приводится в работах [170, 171]. Однако можно привести краткое описание итерационной схемы данного метода для понимания механизма ионной релаксации при проведении вычислений. На первом шаге ионной оптимизации в пространстве параметров поиска производится пробный сдвиг на величину, заданную изначально. В новой точке производится вычисление энергии и сил, действующих в системе. На втором шаге происходит квадратичная или кубическая интерполяция по имеющимся данным для энергии системы, в результате чего определяется положение минимума энергии системы для данной итерации. Делается корректирующий сдвиг в направлении найденного минимума. Его величина определяется условием, что рассчитанное после его завершения положение минимума энергии системы находится в направлении, перпендикулярном направлению этого сдвига (т.е. корректирующий шаг повторяется до выполнения этого условия). Условием выхода является снижение разности энергий систем на соседних итерациях до некоторого заранее указанного значения, либо снижение сил, действующих на систему на последней итерации ниже поро-

гового значения. В описанном расчете использовалось второе условие на выход из цикла ионных итераций.

1.4.5 О размывании распределения электронов по импульсам

При вычислении энергии системы производится суммирование по всему дискретному набору точек в зоне Бриллюэна и набору электронных состояний для каждой такой точки. При этом спектр заполненных состояний является в случае расчетов основного состояния твердого тела при температурах ниже температуры Ферми снятия электронного вырождения довольно резко обрывающимся к нулю. В численных расчетах такой конечный разрыв в суммируемых зависимостях нежелателен, поскольку приводит к снижению сходимости электронных итераций. Оказывается удобным в данном случае применять метод размывания электронного спектра, позволяющего снизить скачок распределения Ферми для электронов. Методов размывания электронного спектра существует несколько, однако в данном расчете использовались три. Во-первых, это размывание в виде функции распределения фермионов Ферми-Дирака.

Особенностью данного метода является то, что необходимый к определению для проведения расчета управляющий параметр размывания имеет физический смысл электронной температуры, что упрощает проведение термодинамических расчетов электронной структуры металлов. Данный метод использовался авторами для расчета холодных кривых металлов за исключением случаев, о которых будет указано ниже. Вторым использовавшимся методом являлся метод тетраэдров с поправками Блехля. В данном методе разбиение зоны Бриллюэна по точкам Монхорста-Пэка [169] заменяется разбиением на трехмерные объекты в виде тетраэдров, внутри которых не меняются значения интегрируемых величин. Поправки Блехля, описанные в работе [172], позволяют понизить порядок ошибки. Этот метод рекомендуется к использованию в случае расчетов электронной структуры и ПЭС, что и было сделано авторами. Наконец, в случаях для сильнодеформированных металлов, когда возникали проблемы со сходимостью электронных итераций использовался метод размывания Метфесселя-Пакстона второго типа [173].

1.4.6 Полноэлектронные подходы в МФП на примере метода FP-LAPW

Далее проводится описание метода линеаризованных присоединенных плоских волн с применением полного потенциала для решения уравнений Кона – Шэма. Сделан акцент на

имплементации данного подхода в вычислительном коде Elk; проведен обзор важных деталей постановки расчета электронных свойств алюминия и тантала, проведенных с помощью данного кода. В заключение данной главы приведено описание иных возможностей данного кода, которые, по мнению авторов, представляют интерес с точки зрения новых постановок расчётов с применением данного кода.

Метод FP LAPW является одним из трёх популярных в настоящее время подходов к описанию электронной структуры атомов в кристаллическом веществе. В его основе лежит разделение пространства, занимаемого кристаллической решёткой на сферические области вокруг каждого атома и общую область, окружающую эти сферы. Разделение на такие области вызвано тем, что поведение реальных волновых функций, описывающих состояния электронов вблизи ядра и в валентных зонах сильно различается. Электроны вблизи ядра обладают большой кинетической энергией, так что их корректное описание может потребовать использования релятивистских модификаций вычислительных методов. Описание таких электронных состояний плоскими волнами неудобно, т.к. волновые функции данного базиса для быстрых электронов будут сильно осциллирующими. В связи с этим потребуется большее число плоских волн для достижения достаточной точности, нежели для описания электронных валентных зон. С другой стороны, электроны близких к ядру зон сильно локализованы около атома и могут с достаточной точностью описываться в базисе решений уравнения Шредингера для свободного атома. Аналогичная идея о разбиении пространства кристаллической решётки лежит в основе другого известного метода LMTO (Linear Muffin Tin Orbitals), который здесь не будет далее обсуждаться. Однако можно указать на то, что последний метод в первую очередь отличается выбором типа базисных функций внутри сфер вокруг атомов.

Исторически метод LAPW возник из более общего метода присоединённых плоских волн (APW), предложенного Дж. Слэтером в 1937 г. Именно Дж. Слэтером была впервые доведена до работающей вычислительной схемы идея о разделении базиса волновых функций в кристаллическом твёрдом теле, описанная выше. В методе присоединённых плоских волн волновая функция электрона с квазиимпульсом \vec{k}

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} V^{-1/2} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}, & r > r_{max} \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}/r), & r < r_{max}. \end{cases}$$

описывается через плоские волны в блоховском представлении за пределами атомных сфер и через базис u_l радиальных решений уравнения Кона – Шэма – Дирака для электронов с орбитальными моментами l . Угловая зависимость волновой функции при этом записыва-

ется через базис сферических функций с индексами орбитального и магнитного квантовых чисел. Выражение 1.4.6 для волновой функции содержит зависимость от энергии, что связано с тем, что мы можем проводить сшивку решений для $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, E)$ только при фиксированной энергии в силу условия сшивки:

$$A_{lm} = \sum_{\alpha} \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}}{\sqrt{V} u_l(\vec{R}_{\alpha}, E)} j_l \left(|\vec{k} + \vec{K}| R_{\alpha} \right) Y_m^{l*} \left(\frac{\vec{k} + \vec{K}}{|\vec{k} + \vec{K}|} \right) \quad (1.36)$$

В данном выражении $j_l(x)$ - сферические функции Бесселя, в их аргумент входят модули радиус-векторов R_{α} , где индекс α пробегает по номерам атомов в решетке. Это обстоятельство ограничивает возможность итерационного поиска решений 1.4.6 случаем, когда спектр энергий заранее известен, что практически никогда невыполнимо. Решение этой проблемы в исходном подходе APW состоит в задании затравочного спектра собственных значений для функций (1.1), который оптимизируется итерационным образом и требуют решения секулярного уравнения для зависящих от энергии коэффициентов разложения A_{lm} , что существенно повышает вычислительную сложность задачи. С появлением подхода LAPW [174] был найден выход из данной проблемы, позволяющий вернуться к традиционной вариационной процедуре. Было предложено заменить точное выражение 1.4.6 в рамках APW подхода на разложение радиальных функций u_l из соотношения 1.4.6 по энергии в ряд Тейлора:

$$u_l(r', \varepsilon_{\vec{k}}^n) = u_l(r', E_0) + (E_0 - \varepsilon_{\vec{k}}^n) \dot{u}_l(r', E_0) \quad (1.37)$$

$$r' = |\vec{r} - \vec{R}| \quad (1.38)$$

Здесь \vec{R} - радиус-вектор по направлению к атому, имеющему радиальное решение уравнения Кона – Шэма – Дирака с орбитальным моментом l . Входящий во второе слагаемое неизвестный множитель может быть выписан в качестве дополнительного коэффициента в разложении функции 1.4.6:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} V^{-1/2} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}, & r > r_{max} \\ \sum_{lm} (A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)) Y_{lm}(\vec{r}/r), & r < r_{max}. \end{cases}$$

Таким образом, решение данной задачи вновь сводится к диагонализации матрицы коэффициентов разложения волновой функции по базису, поскольку неизвестные собственные значения выведены из аргумента собственных функций радиального уравнения Кона – Шэма – Дирака для свободного атома. Из соотношения 1.4.6 видно, что введение коэффициента

B_{lm} в этом разложении добавляет дополнительную степень свободы для описания поведения электронных волновых функций внутри сферической области. Данная особенность позволяет лучше описывать случаи, когда потенциал взаимодействия электронов между собой является не сферичным по сравнению с исходным методом APW [175]. Нарушение сферической симметрии проявляется в частности у многих элементов с незаполненной d-зоной (переходных металлов). Поиск собственных значений для выражения 1.4.6 в стандартном подходе с вариацией их значений на каждом итерационном шаге будет работать, если рассматривается электронная система, в которой электронные состояния с одним значением орбитального момента локализованы по величине энергии в одной области. Иначе обстоит дело, если в окрестности энергии Ферми присутствует несколько валентных зон с одинаковым орбитальным моментом и различающимся главным квантовым числом (например, 3p и 4p электроны). В этом случае необходимо ввести дополнительное описание одной из валентных зон, что в LAPW подходе делается с помощью так называемых локальных орбиталей.

$$\Psi_{lm}^{\alpha}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & r > r_{max} \\ \sum_{lm} (A_{lm}^{\alpha} u_l(r, e_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}^{\alpha} u_l(r, e_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}^{\alpha} u_l(r, e_{2,l}^{\alpha})) Y_{lm}(\vec{r}/r), & r < r_{max}. \end{cases}$$

Как видно из соотношения 1.4.6, в отличие от предыдущих выражений для волновых функций в (L)APW подходе, функции 1.4.6 описывают состояние частиц с известными орбитальными и магнитными числами только в сферической области одного атома, что и характеризует их как локальные орбитали. Как правило, локальные орбитали используются для описания так называемых полуядерных (semicore) состояний, которые с одной стороны, отделены от состояний валентных зон и являются сильно локализованными по энергии, но с другой стороны достаточно близки к состояниям валентных электронов. Характерная величина интервала энергии, разделяющего состояния валентных электронов и полуядерные состояния в таком случае обычно не превышает 20 эВ. Однако, к примеру, при нагреве ЭП с помощью СПЛИ до температур порядка 10 эВ, либо при сильных сжатиях $\rho/\rho_0 > 2$ может оказаться, что и более глубокие состояния по энергии относительно энергии Ферми могут давать ощутимый вклад в рассчитываемые значения ПЭС, химического потенциала и суммарного давления. Подробное обсуждение метода LAPW приведено в работе [175]. В частности даны описания представления электронных волновых функций, плотности и потенциала в области сфер и промежуточной области в пространствах координат и импульсов и обоснован выбор между координатным и импульсным представлениями вышеуказанных величин при реализации данного подхода в вычислительных кодах.

Глава 2

Электронная термодинамика в МФП и в 2ПП

Рассматривается электронная термодинамика в рамках МФП и выдвинутого двухпараболического приближения. В параграфе 2.1 дано описание разработанной с помощью 2ПП модели электронных термодинамики и кинетики металлов с возбуждёнными электронами. Рассмотрено поведение термодинамических характеристик ЭП в зависимости от электронной температуры. Приведено описание результатов модели в сравнении с уже имеющимися подходами.

В параграфе 2.2 изучено влияние достигаемой при СПЛН электронной температуры на поведение ПЭС в области энергий валентных зон. Показано, что для каждой группы металлов данное влияние имеет особый характер

В параграфе 2.3 рассматривается задача об определении электронного теплового давления, включая случаи, выходящие за рамки рассмотренных в предыдущих параграфах о металлах с двумя валентными зонами. Также учитывается влияние заполненной $4f^{14}$ полувалентной электронной зоны на электронные термодинамические свойства тантала при нагреве выше 30000 К. В случае тантала определено влияние расщепления области энергий валентной d-зоны на две области по энергии в силу действия сил кристаллического поля в ОЦК решетке данного металла на характеристики. Показано, что данный эффект заметным образом сказывается на величине электронного давления.

2.1 Описание двухпараболической модели

Полагаем, что ЭП состоит из s- и d-электронов; s-электронами мы обобщено называем s- и p-электроны, если таковые имеются, например, Al 3s²3p¹. Такое обобщение мотивировано тем, что области s- и p-состояний пересекаются, а сами s- и p-состояния гибридизованы между собой, как правило, сильнее, чем с d-электронами. Кроме того, характерные значения плотности s- и p-состояний близки между собой, но заметно ниже соответствующих значений для d-зоны. Будем считать, что s- и d-электроны пребывают в термодинамическом равновесии между собой и, следовательно, образуют единую термодинамическую систему с общим химпотенциалом. Действительно, отношение масс ионов и электронов $m/M \approx 1836$, которое является причиной двухтемпературности, гораздо больше отношения m_d/m_s . В силу совпадения по порядку ширин s- и d-зон в электронном спектре, различие в характерных значениях импульсов электронов двух зон ограничено множителем $\sqrt{m_d/m_s}$, что гарантирует их совпадение по порядку. Это позволяет избежать рассмотрения трёхтемпературной стадии. Полученную с помощью МФП ПЭС аппроксимируем в виде парабол для s- и d-электронов

$$g_s = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{m_s^{3/2}}{n_{at} \hbar^3} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_s}, \quad m_s = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} \frac{\hbar^2 n_s^{2/3}}{\mu_0 - e_s}. \quad (2.1)$$

Здесь n_{at}, n_s и $\mu_0 \equiv \mu(0)$ - это концентрации атомов, s-электронов и значение химпотенциала $\mu(T_e)$ при нуле температур. ПЭС (2.1) задаётся параметрами: ε_s - нижний край s-зоны, E_1 - нижний край d-зоны и ε_2 - верхний край d-зоны [176]. Эти три точки на оси энергии отсчитываются от уровня Ферми ε_F , определенного по правилу $\int_{\varepsilon_s}^{E_F} g(\varepsilon) d\varepsilon = N_e$, здесь $g = g_s + g_d$ - суммарная ПЭС s- и d-зон, ε_F и g могут быть функциями T_e , N_e - полное число электронов в валентных зонах и зонах проводимости, которое считаем не зависящим от электронной температуры и объёма. Только при $T_e = 0$ энергия Ферми ε_F совпадает с химическим потенциалом $\mu(T_e)$, который находится из условия нормировки $\int_{\varepsilon_s}^{\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon, \mu, T_e) d\varepsilon = N_e$, где f - распределение Ферми.

Выражения (2.1) для ПЭС на атом g_d и для эффективной массы m_d d-электронов аналогичны. Здесь следует добавить, что в этом случае ПЭС ограничена и снизу, и сверху энергиями ε_1 и ε_2 . Далее, в разделах 2.1 и 3 будет показано, что эти граничные энергии наиболее чувствительны к изменению при росте электронной температуры и объёма.

Выражения для парабол, заменяющих ПЭС из расчётов МФП, соответствуют законам дисперсии (2.2).

$$\varepsilon(\mathbf{p}) = \varepsilon_s + p^2/2m_s, \quad \varepsilon(\mathbf{p}') = \varepsilon_1 + p'^2/2m_d. \quad (2.2)$$

Таким образом, суть 2ПП заключается в описании валентных электронных зон как суперпозиции двух почти идеальных ферми-газов. Электрон-электронное взаимодействие в таком подходе неявно учитывается через энергии зон, которые никак не связаны с выражением для уровня Ферми идеального ферми-газа [177] $\varepsilon_F^{id} = \hbar^2(3\pi^2 n_{at})^{2/3}/(2m_e)$, а находятся как минимальное и максимальное собственные значения для уравнений Кона-Шэма для соответствующих квантовых чисел. Взаимодействие между электронами определяется здесь через прямой кулоновский вклад по Хартри и заранее выбранное приближение для ОКФ.

Числа заполнения электронных s- и d-зон также определяются с помощью ПЭС, полученных в МФП, и по уже известным энергиям зон. Ниже, в разделах sec 2.3 и sec 3.1 будут рассмотрены несколько конкретных реализаций для определения данных величин. Здесь же отметим, что числа заполнения также могут быть функциями электронной температуры и объёма. Определяемые через энергии зон и числа заполнения эффективные электронные массы в общем случае не равны массе электрона в вакууме, что также должно подчеркнуть отличие двухпараболической модели от исходно сформулированной модели идеального ферми-газа.

Несмотря на указанные выше отличия, двухпараболическая модель во многом сохраняет простоту, свойственную модели идеального ферми-газа. В предлагаемой модели эффективная масса электрона не зависит от абсолютной величины и направления импульса, что имеет место в общем случае согласно определению тензора эффективной массы $\sim (\partial^2 \varepsilon(k)/\partial k_i \partial k_j)^{-1}$. Обсуждаемые далее изменения электронной структуры, проявляющиеся при нагревах до 30 000 – 50 000 К и действии давлений ± 10 ГПа, сохраняют порядок характерных значений ширин зон и эффективных электронных масс и происходят практически всегда монотонно. Это позволяет сделать вывод о том, что в локальной области фазовой диаграммы мы можем считать в первом приближении энергии зон и эффективные массы фиксированными. Выражения для термодинамических потенциалов электронов в данной модели аналогичны тем, что получены для идеального ферми-газа [177]. Единственное заметное отличие, возникающее в случае электронного давления и вытекающее как следствие определяемого за рамками модели изменения ПЭС с объёмом и температурой, будет рассмотрено в разделе 2.3.

Параметры, входящие в уравнения (2.1) и (2.2), приведены в табл. 2.1. Их смысл разъясняется на рис.2.1. Массы m_s и m_d нормированы на массу электрона в вакууме. Из расчетов МФП следует, что дно s-зоны $E_s(\rho, T_e)$ практически не меняется при увеличении T_e , если плотность ρ фиксирована. Таблица 2.1 получена по ПЭС холодных металлов при нулевом давлении. Применимость её данных зависит от того, насколько сильно будет меняться ПЭС

при нагреве и/или изменении плотности. Далее, если не будет оговорено, что используется приближение для электронной структуры, в котором учтены влияния нагрева и сжатия (также см. случай электронной структуры тантала в разд. 2.3), мы будем подразумевать использование 2ПП с параметрами, взятыми из Табл. 2.1. Эти параметры минимизируют среднеквадратичное отклонение между ПЭС, полученной с помощью МФП, и ПЭС, построенной в 2ПП.

Вышеуказанное условие на параметры позволяет говорить о том, что 5 свободных параметров двухпараболической модели (например, ε_s , ε_1 , ε_2 , z_s и z_d) определяются только исходя из сведений об определённой до построения модели ПЭС. С одной стороны, это ограничивает точность воспроизведения моделью всех или некоторых термодинамических характеристик, определяемых также и в расчётах МФП, поскольку мы могли бы подобрать параметры так, чтобы точнее воспроизводить не только ПЭС, но и термодинамические характеристики. С другой стороны, это условие делает двухпараболическую модель переносимой на случаи, когда мы определяем ПЭС не с помощью МФП, а, к примеру, расчётами в GW -приближении или с помощью экспериментов методом фотоэлектронной спектроскопии с зависимостью от угла (ARPES). Такими методами мы не имеем возможности определить электронные термодинамические свойства, а использование метода функционала плотности не всегда приводит к хорошему описанию электронной структуры, если речь идёт о сильнокоррелированных системах, таких как актиниды, оксиды переходных металлов и т.п.

Таблица 2.1. Параметры 2ПП при нормальной плотности согласно расчёту МФП для холодного металла.

Металл	ε_s , эВ	ε_1 , эВ	ε_2 , эВ	z_s	z_d	m_s, m_e	m_d, m_e
Al	-11.06	-	-	3	-	1.05	-
Au	-8.33	-7.18	-1.83	1.5	9.5	0.87	4.64
Cu	-10.02	-5.59	-1.65	1.75	9.25	1.02	7.85
Fe	-9.4	-5.5	0.77	1	7	0.75	4.68
Ni	-8.8	-5.0	0.17	1.5	8.5	1.10	6.15
Pt	-10	-7.5	0.2	1.5	8.5	0.78	3.31
Ta	-8	-4.6	1	2	3	1.05	2.39

Что касается точности воспроизведения ПЭС указанных семи металлов, то здесь мы полагаемся на множество опубликованных ранее работ, где сопоставлялись данные расчётов МФП и уже упомянутых экспериментов ARPES [21, 178, 179]. Подобные сопоставления

проводились и для расплавов [44, 180, 181]. В этих работах было показано сопоставлением данных для электронной эмиссии от энергии падающего фотона соответствие энергий зон между экспериментальными данными и расчётами МФП, а также между рассчитанными в МФП ПЭС разных фаз. Таким образом, мы можем утверждать, что для указанных выше металлов метод функционала плотности позволяет с хорошей точностью определить электронную структуру. Ниже, в разделе 2.1 обсуждается влияние небольшой ошибки в определении ширины d-зоны золота и серебра при расчётах МФП и будет показано, что даже ошибка 1 эВ для верхней границы d-зоны не приводит к существенному изменению электронной теплоёмкости.

Расчёты ПЭС, проведённые в рамках этой работы с помощью МФП, имели следующие параметры. Использовались вычислительные коды VASP [106, 182] и Elk [162]. В случае псевдопотенциальных расчётов с использованием VASP мы использовали метод PAW в сочетании с обменно-корреляционными функционалами LDA и GGA (в параметризации PBE). В полноэлектронных расчётах использовался только обменно-корреляционный функционал в параметризации PBE. Энергия обрезания плоских волн была установлена равной 500 эВ, сетка точек Монхорста-Пэка имела размер $21 \times 21 \times 21$, число незанятых электронных уровней – не менее 20. Когда был достигнут максимум рассматриваемых электронных температур $T_e = 55000$ К, число незаполненных электронных состояний было увеличено до 30. Эти параметры были выбраны как итог теста на сходимость, так что ошибка по давлению вследствие сходимости оценивается равной менее 1%. Кроме определения ПЭС, приведённые выше параметры использовались и при определении электронных термодинамических характеристик, использованных для проверки данных 2ПП.

Уравнение, определяющее химический потенциал, $\mu(\rho, T_e)$ имеет вид

$$\int_{\varepsilon_s(V; T_e)}^{\infty} f g(\varepsilon; V; T_e) d\varepsilon = n_s + n_d, \quad f = \{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T_e]\}^{-1}, \quad (2.3)$$

где f – функция распределения Ферми-Дирака.

Пример расчёта МФП для ПЭС меди показан на рис. 2.1. В расчёте были выделены вклады в ПЭС s-, p- и d-зон с удовлетворительной точностью. Зоны, лежащие ниже указанных валентных зон, описаны с помощью PAW метода (projector augmented waves) с обменно-корреляционным функционалом в форме LDA. Нижние электронные уровни в меди отделены от валентных широкой запрещённой зоной размером более $\Delta = 50$ эВ. Следовательно, используемое приближение в виде описания электронных состояний методом PAW с обменно-корреляционным функционалом в форме LDA применимо в рассматриваемом диапазоне электронных температур, так как $T_e \ll \Delta$. Псевдопотенциал *Cu_pv* из

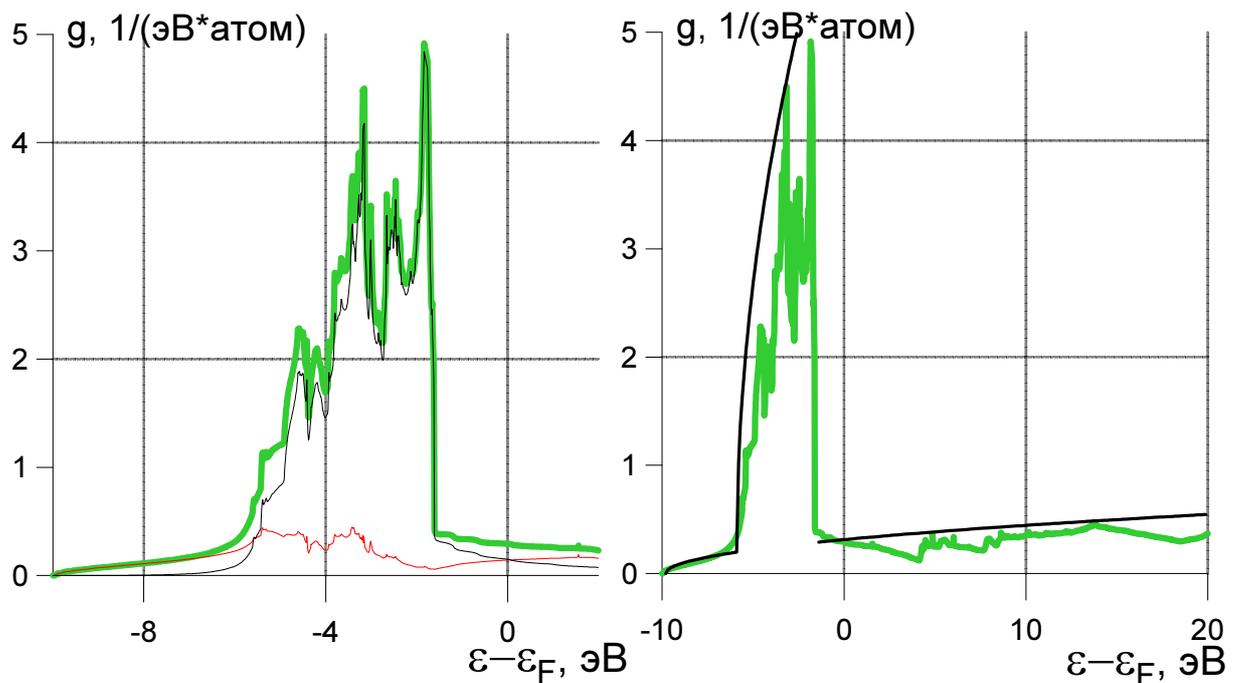


Рис. 2.1: Слева. Полная g и парциальные g_s, g_d ПЭС холодной меди при нормальной плотности. Справа. Сравнение полной ПЭС с результатом 2ПП $g = g_s + g_d$; $g_i = (\sqrt{2}/\pi^2)m_i^{3/2}/n_{at}/\hbar^3 \sqrt{\epsilon - \epsilon_i}$; $i = s$ или d , n_{at} – атомная концентрация, ϵ_i это общее обозначение, включающее ϵ_s для s-электронов, и ϵ_1 для d-электронов; ϵ_s и ϵ_1 – нижние края валентных зон s- и d-электронов, соответственно. Предполагается, что s-зона простирается при энергиях $\epsilon > \epsilon_s$, тогда как d-зона занимает конечный отрезок $\epsilon_1 < \epsilon < \epsilon_2$.

библиотеки кода VASP был использован для оценки величины Δ . Потенциал Cu_{pv} включал 3p-полуvalентные состояния.

Для полнорасчётного расчёта ПЭС в алюминии с целью построения 2ПП мы использовали метод FP-LAPW, реализованный в коде Elk [162] и обменно-корреляционный функционал в форме GGA с параметризацией PBE. Радиус области кора в полнорасчётных расчётах для алюминия составил 2.2 боровских радиуса и был постоянным в течение всего расчёта; произведение радиуса области кора на максимальный электронный квазиимпульс в базисе плоских волн равнялось 10. Максимальное число волн внутри атомных сфер и наибольший вектор обратной решётки для зарядовой плотности в Фурье-представлении (G_{max}), равнялись 10 и 14, соответственно.

В случае золота период решётки золота в равновесии получен равным 4.15 Å. ПЭС, полученная с помощью вычислительного кода VASP, представлена на рис. 2.2. Такая ПЭС соответствует равновесной плотности золота $V/V_o = 1$, где $V/V_o = n_o/n$, n/n_o – степень сжатия. Кристаллическая решётка золота имеет ГЦК структуру; детали проведённых с ис-

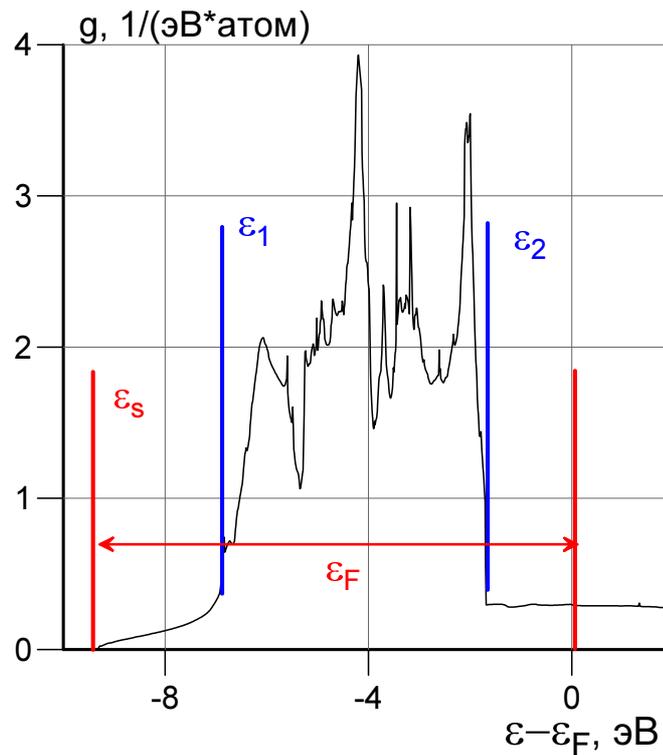


Рис. 2.2: ПЭС золота в области зон проводимости $5d^{10}6s^1$ при $T_i = 0$, $T_e = 0$ и равновесной плотности $V/V_0 = 1$. В данном диапазоне энергий, из которых была вычтена энергия Ферми E_F находится 11 заполненных электронных состояний. Здесь отмечены дно s-зоны ϵ_s и границы d-зоны E_1 , E_2 .

пользованием VASP расчётов приведены далее. ПЭС, показанная на рис. 2.1, согласуется с другими работами [36, 83], посвящёнными исследованиям свойств золота в 2ТС.

В заключение приведём обобщение утверждения об отсутствии трехтемпературной стадии и, соответственно, возможности использования параболической модели на случай более глубоких электронных зон. Ниже будет рассмотрен пример тантала, имеющего $4f^{14}$ полувалентную зону. Полувалентной будем называть далее зону, лежащую ниже энергии Ферми на несколько десятков эВ, потенциально способную принять часть энергии лазерного импульса при достаточно сильном нагреве. Ширина $4f^{14}$ зоны составляет около 0.1 эВ согласно данным расчётов МФП, что на 2 порядка меньше, чем для валентных зон. В силу этого эффективная масса такого электрона, если её определять в 2ПП. Поскольку различия этих величин всё равно на порядок меньше, чем между электронами валентных зон и ионами, будем считать применимость описания термодинамики полувалентных зон с помощью параболического приближения для ПЭС также обоснованной. При этом следует допустить возможность появления трёхтемпературной стадии за счёт более медленного обмена энергией между электронами валентных и полувалентных зон. Мы однако не будем рассматривать

такую задачу, поскольку ставим цель оценить влияние полувалентных зон на СПЛН электронов только в первом приближении.

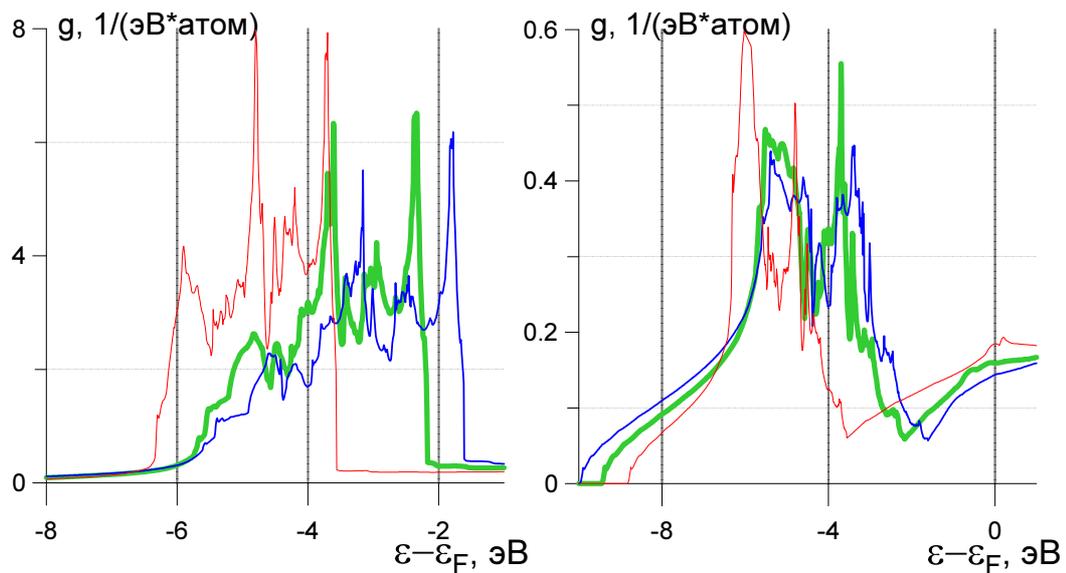


Рис. 2.3: Слева. Изменение формы полной ПЭС при изменении электронной температуры T_e в меди при нормальной плотности. Мы видим, что минимум энергии s -зоны ε_s не подвергается влиянию (!) электронного нагрева. Справа. Изменение плотности валентных s -состояний $g_s(\varepsilon, T_e)$ с электронной температурой T_e . Электронная структура меняет свою форму, тогда как минимальная энергия ε_s остаётся постоянной!

2.2 Влияние изменения ПЭС на термодинамические характеристики при нагреве ЭП

Изменения полной g и парциальных g_s, g_d ПЭС меди при изменении электронной температуры T_e рассмотрены на рис.2.3. Диапазон электронных температур ограничен значениями от 1 кК до 55 кК. Похожие исследования, не включающие однако парциальные вклады в ПЭС, были выполнены в работах [36, 37, 103, 114].

В правой части рис. 2.3 показано, что нижний край s -зоны меди нечувствителен к росту электронной температуры. Следовательно, интервал энергий между нижними краями двух валентных зон меди падает с ростом T_e . Мы видим, что плотность и электронная температура, меняясь в течение 2ТС, умеренно влияют на ПЭС, полученную с помощью МФП. По этой причине 2ПП, применяемое к таким ПЭС, должно также умеренно трансформироваться в течение двухтемпературной стадии. В рассматриваемой ситуации для меди использование двухпараболической ПЭС, полученной для металла при нулевой температуре, будет в нашем подходе нулевым приближением.

Нагрев ЭП значительно меняет термодинамические характеристики. Так, например,

давление возрастает с нулевого значения при зафиксированной нормальной плотности, если электронная температура T_e возрастает заметно относительно своего начального значения 300 К; нормальная плотность определена как та, что соответствует нулевому давлению при 300 К. Зависимость химического потенциала $\mu(T_e)$ от электронной температуры при изменяющейся ПЭС является важной для расчётов кинетических коэффициентов (электропроводимость и ЭТ σ, κ) и коэффициента ЭФТ α . Следовательно, здесь мы можем кратко представить результаты наших вычислений, содержащих выражения для термодинамических характеристик металлов в 2ТС. Функции $\mu(\rho, T_e)$ показаны на 2.4. Мы предполагаем, проводя наши вычисления при конечной электронной температуре, что ионы зафиксированы в положениях идеальной кристаллической решётки. Рис. 2.4 показывает различия между различными методами вычисления химического потенциала. Кривая $\mu(V/V_0 = 1, T_e)$, обозначенная как $g(T_e)$, была получена с помощью соотношения (2.3) с использованием данных для зависимости ПЭС от электронной температуры $g(\varepsilon; V = V_0, T_e)$ показаны на рис. 2.3. В то же время кривая $\mu(V/V_0 = 1, T_e)$ на рис. 2.4, обозначенная фиолетовым цветом, получена решением уравнения (2.3) с использованием ПЭС $g(\varepsilon; V = V_0, T_e = 0)$, соответствующим нулевой температуре (*холодная электронная структура*). Аналогичные вычисления с холодной ПЭС были проведены в работе [38]. Данные этих вычислений обозначены зелёной штриховой линией на рис. 2.4. Они вполне согласуются с нашими расчётами. Различие между кривыми $g(T_e)$ и $g(T_e = 0)$ на рис. 2.4 означает, что изменения в электронной структуре меди, вызванные нагревом электронов являются заметными.

Определение энергии Ферми в случае зависящей от электронной температуры ПЭС имеет вид:

$$\int_A^B g(\varepsilon; T_e) d\varepsilon = N_e, \quad A = \varepsilon_s(T_e), \quad B = \varepsilon_F(T_e). \quad (2.4)$$

Нижняя кривая рис. 2.4 соответствует заполненному уровню $\varepsilon_F(T_e)$ (2.4) полученному напрямую из вычислений МФП, проведённых в VASP при разных значениях электронной температуры T_e . Интеграл в формуле (2.4) определяет уровень, где полная ПЭС набирает число заполненных состояний, равное N_e . Уровень $\varepsilon_F(T_e)$ падает с температурой, так как полная ПЭС $g(\varepsilon, T_e)$ смещается вниз с ростом температурой T_e , как показано на рис. 2.4 (слева). Химический потенциал демонстрирует противоположное поведение. Если ПЭС $g(\varepsilon)$ спадает около уровня Ферми $\varepsilon_F(\rho, T_e = 0)$, лежащего выше максимальных значений энергии внутри d-зоны ε_2 , тогда функция $\mu(T_e)$ растёт с температурой в диапазоне температур до нескольких эВ. Для больших значений электронных температур T_e функция $\mu(T_e)$ убывает независимо от формы ПЭС, так как эффекты смещений валентных зон имеют ограниченную величину

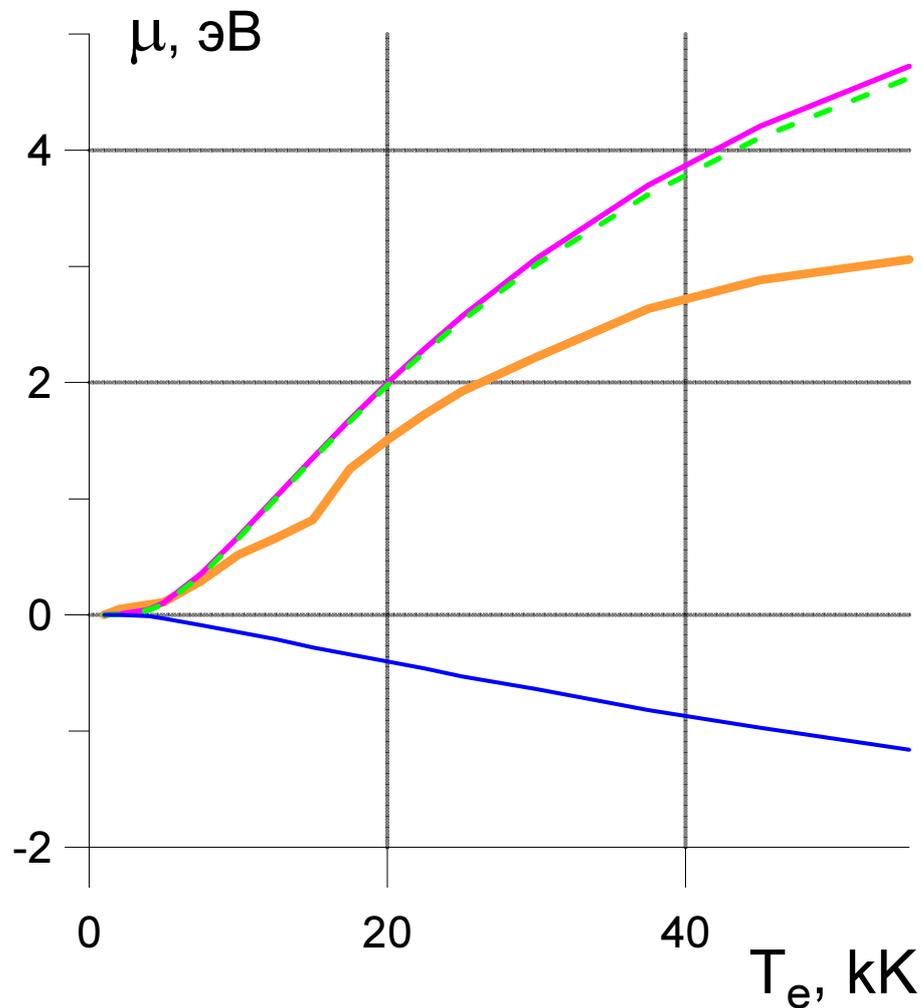


Рис. 2.4: Слева Решения уравнения(2.3) для химического потенциала. Большие значения $\mu(\rho, T_e)$ (при фиксированных T_e) соответствуют меньшим удельным объёмам. При этом влияние объёма на химический потенциал значительно меньше, чем в случае энергии Ферми $\varepsilon_F(\rho, T_e)$ (синяя линия). Фиолетовой линией показан результат расчёта, где изменением ПЭС с электронной температурой пренебрегалось, а оранжевой - данные, где это изменение учитывалось при построении ПЭС с помощью 2ПП. Зелёной штриховой линии отвечают данные онлайн-базы [183], где представлены результаты, описанные в работе [34].

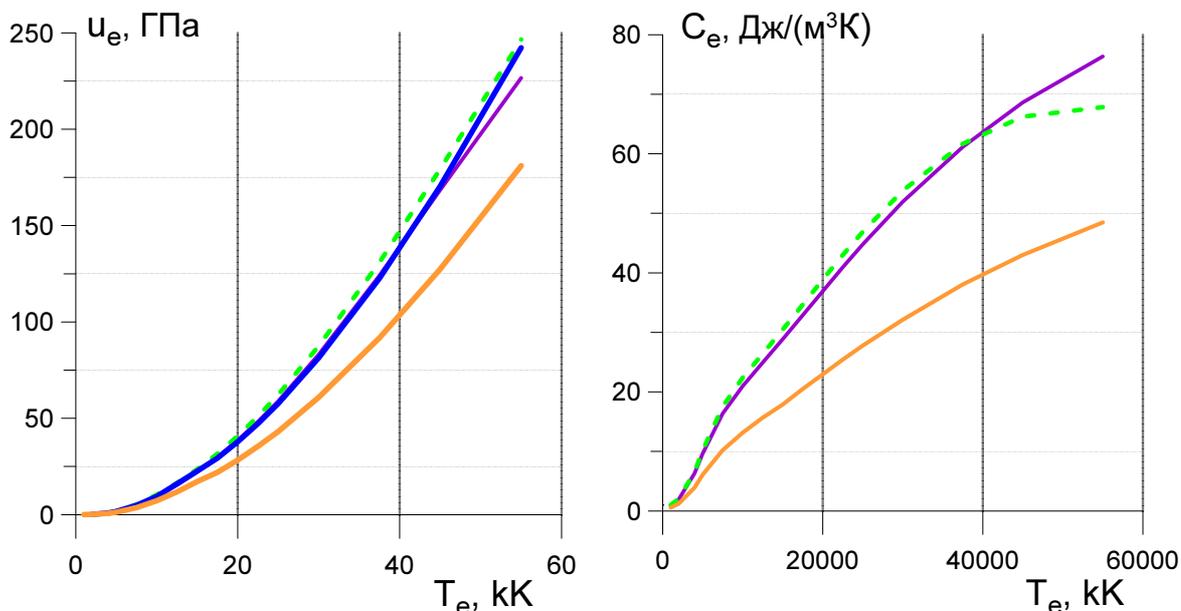


Рис. 2.5: Слева. Сравнение объёмных плотностей внутренней энергии меди, полученных тремя различными путями: (i) $\int_{\epsilon_s}^{\infty} \epsilon f[\epsilon, \mu_1(T_e), T_e] g(\epsilon, T_e = 0) d\epsilon$ (фиолетовая линия), (ii) $\int_{\epsilon_s}^{\infty} \epsilon f[\epsilon, \mu_2(T_e), T_e] g(\epsilon, T_e) d\epsilon$ (оранжевая линия), и (iii) рассчитанными с помощью VASP (синяя линия); здесь обозначения μ_1 и μ_2 соответствуют химическим потенциалам, рассчитанным с помощью холодным ПЭС $g(\epsilon, 0)$ либо на основе ПЭС с зависимостью от электронной температурой $g(\epsilon, T_e)$, соответственно; см. также рис. 2.4. В работе [38], обозначенной как *Lin et al., 2008*, использовался подход (i) (зелёная штриховая линия). Справа. Удаление вырождения и рост теплоёмкости меди с ростом электронной температуры T_e . Обозначения аналогичны приведённым на левой части рисунка. В пределе идеального газа электронная теплоёмкость равна $11(3/2)k_B = 137 \cdot 10^5 \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-1}$.

на фоне общей тенденции к убыванию $\mu(T_e)$ как $T_e \ln(T_e)$.

Около уровня $\epsilon_F(\rho, T_e = 0)$ имеется сложение двух эффектов, определяемых малым положительным и большим отрицательным градиентами $\partial g/\partial \epsilon$. В малой окрестности градиент $\partial g/\partial \epsilon$ может быть положительным, тогда как далее, в большей области, сильное снижение уровня ПЭС на верхнем краю d-зоны ϵ_2 становится более весомым. В основном это снижение определяет растущее поведение функции $\mu(T_e)$. В рассматриваемом случае меди это снижение более значительно, чем эффект смещения ПЭС $g(\epsilon, T_e)$ в сторону более низких энергий с ростом электронной температуры на рис. 2.4.

На рис. 2.5 (слева) одночастичные энергии, определённые по спектру одночастичных состояний, числам заполнения и химическому потенциалу, сравниваются с энергией, полученной в расчётах МФП с применением VASP. В первом случае имеет место двойной учёт

энергии электрон-электронного кулоновского взаимодействия, включённой в одночастичный спектр. Также происходит сильный сдвиг d-зоны с ростом электронной температуры T_e , см. иллюстрацию на рис. 2.4.

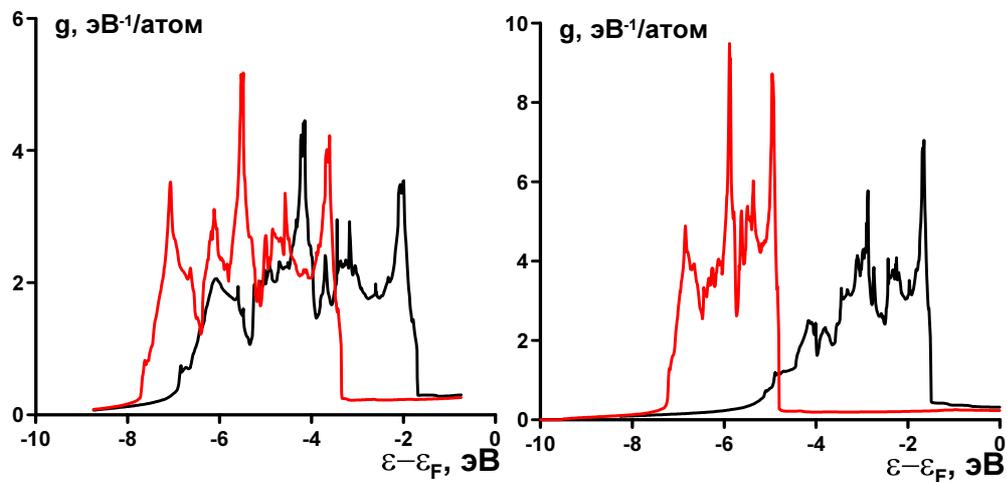


Рис. 2.6: Слева ПЭС золота с нормальной плотностью $\rho = 19.32 \text{ г/см}^3$ при $T_e = 1000 \text{ К}$ (чёрная линия) и $T_e = 55000 \text{ К}$ (красная линия). Справа ПЭС меди с нормальной плотностью $\rho = 8.93 \text{ г/см}^3$ при $T_e = 1000 \text{ К}$ (чёрная линия) и $T_e = 55000 \text{ К}$ (красная линия).

Как было установлено в работе [36], ПЭС, рассчитанная с помощью МФП, благородных металлов меняется существенно с ростом электронной температуры T_e от 300 К до нескольких десятков тысяч К. Мы можем рассматривать поведение только $4s^1$ и $3d^{10}$ электронных зон меди и $6s^1$ и $5d^{10}$ – для золота (см. рис. 2.6), поскольку следующие электронные зоны меди и золота вниз по энергии ($3p^6$ и $5p^6$, соответственно) находится заметно ниже этих двух зон. Согласно проведённым расчётам МФП, ширина запрещённой зоны между $3p^6$ и $4s^1$ электронными зонами равна приблизительно $\sim 60 \text{ эВ}$ и почти не зависит от таких термодинамических параметров как ρ , T_e и T_i . Изменения ПЭС, вызванные сжатием, станут существенными, если рассматривать гидростатические сжатия, обусловленные давлениями порядка 100 ГПа.

2.3 Электронное давление в 2ПП

Рассмотрим вопрос о том, как должно выражение для давления за счёт электронного нагрева, если известно, что ПЭС является суммой нескольких парабол. Считаем, что можем записать свободную энергию системы горячих электронов как сумму трёх вкладов:

$$F(V, T_i, T_e) = F_0(V) + F_i(V, T_i) + F_e(V, T_e). \quad (2.5)$$

По своему определению полное давление есть

$$P(V, T_i, T_e) = \left(\frac{\partial F(V, T_i, T_e)}{\partial V} \right)_{T_e, T_i = \text{const}} \quad (2.6)$$

Подставляя в выражение 2.6 УрС 2.5, получаем следующее выражение для электронного теплового давления:

$$P_e(V, T_e) = - \left(\frac{\partial F_e(V, T_e)}{\partial V} \right)_{T_e = \text{const}} \quad (2.7)$$

Электронная свободная энергия связана с электронной внутренней энергией $U_e(V, T_e)$ и электронной энтропией $S(V, T_e)$ определением:

$$F_e(V, T_e) = U_e(V, T_e) - T_e S_e(V, T_e) \quad (2.8)$$

Непосредственно с помощью ПЭС рассчитываются не U_e и S_e , а их объёмные плотности $U_e = u_e V$ и $S_e = s_e V$:

$$u_e(V, T_e) = \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} g(\varepsilon) f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon \quad (2.9)$$

$$s_e(V, T_e) = -k_B \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} g(\varepsilon) (f(\varepsilon) \ln(f(\varepsilon)) - (1 - f(\varepsilon)) \ln(1 - f(\varepsilon))) d\varepsilon. \quad (2.10)$$

Здесь $f(\varepsilon)$ - распределение Ферми-Дирака для электронных состояний по энергии при температуре электронов T_e :

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T_e}}}. \quad (2.11)$$

Тогда электронное тепловое давление может быть записано в виде:

$$P_e = T_e s_e - u_e + T_e V \left(\frac{\partial s_e}{\partial V} \right)_{T_e = \text{const}} - V \left(\frac{\partial u_e}{\partial V} \right). \quad (2.12)$$

Формула 2.12 совместно с определениями плотностей электронных величин 2.9 позволяет провести дальнейшие вычисления электронного давления, где будет учитываться форма ПЭС.

ПЭС в 2ПП определяется как сумма нескольких парабол, каждая из которых отвечает валентной зоне или зоне проводимости. Поскольку d и f -электронные состояния являются локализованными по энергии, параболы этих зон имеет не только нижнюю, но и верхнюю энергию. При больших энергиях, чем верхняя для данной зоны, считается, что этих состояний нет. Тогда ПЭС для металла, у которого имеется как s -зона, так и d, f , можно записать:

$$g = \sum_{i=s}^f \frac{3}{2} \frac{nz_i}{|\varepsilon_i|^{3/2}} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_i} \theta(\bar{\varepsilon}_i - \varepsilon). \quad (2.13)$$

Здесь ε_i и $\bar{\varepsilon}_i$ - верхняя и нижняя границы электронных зон, которые, вообще говоря, являются функциями объёма и электронной температуры. Для s -состояний полагаем, что $\bar{\varepsilon}_s = +\infty$. Функцию обрезания $\theta(x_0 - x)$ определяем так, что $\theta(0) = 1$, что отличает её от известной функции Хевисайда $\Theta(x)$, для которой значение в нуле не определено.

Далее полагаем, что z_i - число заполнения зоны, n - концентрация атомов.

В данном разделе особое внимание будет уделено танталу. Этот металл, как было уже сказано в разделе 2.1, обладает полувалентной $4f^4$ зоной, которая, как уже отмечалось в работе [102], посвящённой вольфраму, может оказывать влияние на теплоёмкость горячих электронов. Электронное тепловое давление при этом сохраняет своё поведение с ростом T_e таким образом, что нет возможности обнаружить влияние этой зоны.

Кроме вопроса о полувалентной зоне рассматривается также задача о $tg - eg$ расщеплении $5d$ зоны, что приводит к появлению провала плотности d -состояний вблизи энергии Ферми. В результате, как показано на рис. 2.7, d -зона разделяется на два пика, которые, как было решено автором, можно аппроксимировать двумя параболой вместо одной. Параметры полученного трёхпараболического приближения таковы: $\varepsilon_s = -8$ эВ, $\varepsilon_1 = -4.6$ эВ, $\varepsilon_2 = 0.44$ эВ, $\varepsilon_3 = 1.6$ эВ, $\varepsilon_4 = 5.2$ эВ, $z_s = 2$, $z_{d,1} = 3$ и $z_{d,2}$. Сравнивая эти параметры с теми, что были приведены для 2ПП в Табл. 2.1, можно отметить, что было сделано обрезание первой d -зоны с 1 до 0.44 эВ и добавление второй параболы с 2 электронами, ограниченной энергиями ε_3 и ε_4 .

Принимая во внимание используемый вид ПЭС, мы должны проводить дифференцирование по объёму определений 2.9 по формуле Лейбница для интегралов с переменными, пределы которых зависят от переменной, по которой проводится дифференцирование:

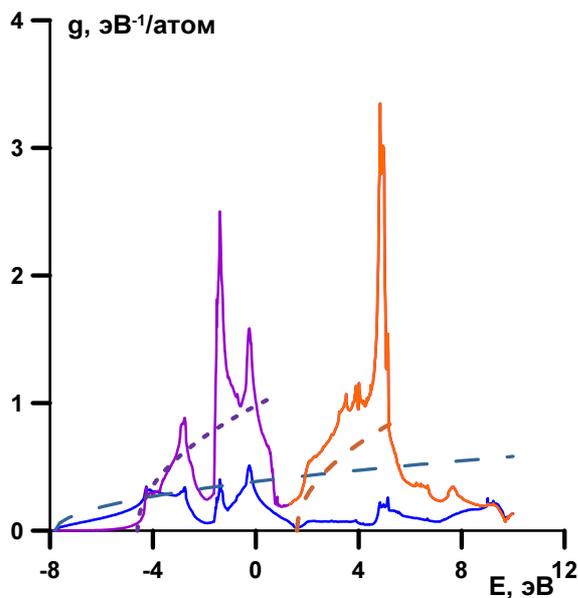


Рис. 2.7: ПЭС в области вблизи валентных зон тантала. Приведены данные об используемых двухпараболических аппроксимациях для s-зоны (синяя штриховая линия), первого пика d-зона (фиолетовая линия), второго пика d-зона (оранжевая линия).

$$\frac{\partial}{\partial x} \int_{\psi(x)}^{\phi(x)} \Phi(x, y) dy = \int_{\psi(x)}^{\phi(x)} \frac{\partial \Phi(x, y)}{\partial y} dy + \frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \Phi(x, \psi(x)) - \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} \Phi(x, \phi(x)) \quad (2.14)$$

При этом третье слагаемое в правой части выражения 2.14 применительно к формулам 2.9 будет равно нулю в силу определения ПЭС по формуле 2.13: $g_i(\varepsilon_i) \equiv 0$.

Запишем выражение для производной плотности электронной внутренней энергии по объёму (далее будет подразумеваться, что дифференцирование ведётся при фиксированной температуре):

$$\frac{\partial u_e}{\partial V} = \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial V} (gf) \varepsilon d\varepsilon + \sum_d^f \bar{\varepsilon}'_i g_i(\bar{\varepsilon}_i) \bar{\varepsilon}_i f(\bar{\varepsilon}_i). \quad (2.15)$$

Производные параметров ПЭС, выраженного формулой 2.13, обозначаем как A' , где A - $z_i, \varepsilon_i, \bar{\varepsilon}_i$. В выражении 2.15 при записи слагаемого, связанного с зависимостью верхних пределов $\bar{\varepsilon}_i$ от объёма, принято внимание, что для s и p-зон $\bar{\varepsilon}_{s,p} = +\infty$. Вследствие этого суммирование проводится только по индексам парабол локализованных d и f-зон. Кроме того, теперь при записи интегрирования по всем вкладкам в ПЭС явно предполагается, что s-состояния лежат ниже всего по энергии, что не всегда верно.

Обозначим первое слагаемое в правой части выражения 2.15 как I , а второе – II .

Аналогично тому, что сделано для плотности внутренней энергии, запишем производную плотности электронной энтропии по объёму с учётом принятых обозначений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial V} = & -k_B \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial V} (g(f \ln f + (1-f) \ln(1-f))) d\varepsilon - \\ & -k_B \sum_d^f \bar{\varepsilon}'_i g(\bar{\varepsilon}_i) (f(\bar{\varepsilon}_i) \ln f(\bar{\varepsilon}_i) + (1-f(\bar{\varepsilon}_i)) \ln(1-f(\bar{\varepsilon}_i))) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Для производной распределения Ферми-Дирака с химическим потенциалом μ , зависящим от объёма, можем записать :

$$\frac{\partial f}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T_e}}} = -\frac{1}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T_e}}\right)^2} e^{\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T_e}} \left(-\frac{1}{k_B T_e}\right) \frac{\partial \mu}{\partial V} = \frac{f(1-f)}{k_B T_e} \frac{\partial \mu}{\partial V} \quad (2.17)$$

Производная химического потенциала по объёму находится через производную ПЭС по объёму:

$$\frac{\partial \mu}{\partial V} = -\frac{k_B T_e}{\int_{\varepsilon_s}^{+\infty} g f(1-f) d\varepsilon} \left[\frac{n}{V} + \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} \frac{\partial g}{\partial V} f d\varepsilon + \sum_d^f \bar{\varepsilon}'_i g_i(\bar{\varepsilon}_i) f(\bar{\varepsilon}_i) \right]. \quad (2.18)$$

Учитывая выражение для II , записанное в соотношении 2.15, приходим к выводу, что вся производная по объёму для плотности внутренней энергии может быть записана в виде:

$$\frac{\partial u}{\partial V} = \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} \frac{\partial g}{\partial V} f(\varepsilon - \langle \tilde{\varepsilon} \rangle) d\varepsilon - \frac{n \langle \tilde{\varepsilon} \rangle}{V} + \sum_d^f \bar{\varepsilon}'_i g_i(\bar{\varepsilon}_i) f(\bar{\varepsilon}_i) (\bar{\varepsilon}_i - \langle \tilde{\varepsilon} \rangle). \quad (2.19)$$

Здесь мы ввели обозначение $\langle \tilde{\varepsilon} \rangle$:

$$\langle \tilde{\varepsilon} \rangle = \frac{\int_{\varepsilon_s}^{+\infty} g f(1-f) \varepsilon d\varepsilon}{\int_{\varepsilon_s}^{+\infty} g f(1-f) d\varepsilon}. \quad (2.20)$$

По смыслу $\langle \tilde{\varepsilon} \rangle$ – это характерная энергия одноэлектронных состояний, которые в основном определяют теплоёмкость при фиксированной температуре.

Учитывая выражения для производных распределения Ферми-Дирака 2.17 и химического потенциала 2.18, получаем для производной объёмной плотности электронной энтропии по объёму:

$$\frac{\partial s}{\partial V} = -k_B \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} \frac{\partial g}{\partial V} (f \ln f + (1-f) \ln(1-f)) d\varepsilon - k_B \left[\frac{n}{V} + \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} \frac{\partial g}{\partial V} f d\varepsilon + \sum_d^f \bar{\varepsilon}'_d g_d(\bar{\varepsilon}_d) f(\bar{\varepsilon}_d) \right] \frac{\langle \tilde{\varepsilon} \rangle - \mu}{k_B T_e} \quad (2.21)$$

$$-k_B \sum_d^f \bar{\varepsilon}'_d g_d(\bar{\varepsilon}_d) (f(\bar{\varepsilon}_d) \ln f(\bar{\varepsilon}_d) + (1-f(\bar{\varepsilon}_d)) \ln(1-f(\bar{\varepsilon}_d))). \quad (2.22)$$

В выражениях 2.19 и 2.21 при известном для одного объёма ПЭС нам доступны для вычисления все выражения, кроме производных $V(\partial g/\partial V)$ и $V\bar{\varepsilon}'_i$. Согласно определению ПЭС 2.13 мы можем преобразовать эти выражения через производные чисел заполнения z_i и энергий $\varepsilon_i, \tilde{\varepsilon}_i$. Учтём, что

$$V \frac{\partial g}{\partial V} = \sum_{i=s}^f V \frac{\partial g_i}{\partial V},$$

тогда для производной одной параболы в ПЭС можно записать:

$$V \frac{\partial g_i}{\partial V} = -g_i \left(1 - \sigma_i + \frac{3}{2} \tau_i + \frac{1}{2} \tau_i^{\perp} l_i(\varepsilon) \right). \quad (2.23)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \sigma_i &= \frac{\partial \ln z_i}{\partial \ln V} \\ \tau_i &= \frac{\partial \ln |\varepsilon_i|}{\partial \ln V} \\ \tau_i^{\perp} &= \frac{V \partial \varepsilon_i}{\varepsilon_i \partial V} \\ l_i(\varepsilon) &= \frac{\varepsilon_i}{\varepsilon - \varepsilon_i} \end{aligned}$$

Отметим, что в случае благородных металлов и полувалентных зон, близких к энергии Ферми, как это происходит в тантале, в знаменателе ПЭС стоит ширина зоны, определённая как $(\bar{\varepsilon}_i - \varepsilon_i)$ в отличие от представленного здесь типа ПЭС 2.13, который справедлив для простых металлов и d-зон переходных металлов. По этой причине объявление обозначений для двух, а не одной логарифмических производных τ_i, τ_i^{\perp} является оправданным.

Производную верхней границы зоны по объёму тоже записываем с введением логарифмической производной

$$V \bar{\varepsilon}'_i = \rho_i \bar{\varepsilon}_i.$$

Для вклада производной электронной внутренней энергии по объёму в электронном тепловом давлении можем записать:

$$-u - V \frac{\partial u}{\partial V} = - \sum_{i=s}^f \int_{\varepsilon_i}^{\bar{\varepsilon}_i} g_i f(\varepsilon - \langle \tilde{\varepsilon} \rangle) (\sigma_i - 1/2(3\tau_i + \tau_i^{\downarrow} l_i(\varepsilon))) d\varepsilon - \sum_d^f \rho_i \bar{\varepsilon}_i g(\varepsilon_i) f(\varepsilon_i) (\bar{\varepsilon}_i - \langle \tilde{\varepsilon} \rangle). \quad (2.24)$$

Аналогичным образом производная электронной энтропии по объёму преобразуется к следующему виду:

$$\begin{aligned} T_e s + V T_e \frac{\partial s}{\partial V} = & -k_B T_e \sum_{i=s}^f \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} g_i (\sigma_i - 1/2(3\tau_i + \tau_i^{\downarrow} l_i(\varepsilon))) (f \ln f + (1-f) \ln(1-f)) d\varepsilon - \\ & - (\langle \tilde{\varepsilon} \rangle - \mu) \left(\sum_{i=s}^f \int_{\varepsilon_i}^{\bar{\varepsilon}_i} g_i (\sigma_i - 1/2(3\tau_i + \tau_i^{\downarrow} l_i(\varepsilon))) f d\varepsilon + \sum_d^f \rho_i \bar{\varepsilon}_i g(\bar{\varepsilon}_i) f(\bar{\varepsilon}_i) \right) - \\ & - k_B T_e \sum_d^f \rho_i \bar{\varepsilon}_i g(\varepsilon_i) (f(\bar{\varepsilon}_i) \ln f(\bar{\varepsilon}_i) + (1-f(\bar{\varepsilon}_i)) \ln(1-f(\bar{\varepsilon}_i))). \end{aligned} \quad (2.25)$$

Для упрощения записи соотношений 2.24 и 2.25 разделим в производной ПЭС по объёму множитель, содержащий логарифмические производные, на зависящие и не зависящие от энергии слагаемые:

$$\begin{aligned} & - \sum_{i=s}^f \int_{\varepsilon_i}^{\bar{\varepsilon}_i} g_i f(\varepsilon - \langle \tilde{\varepsilon} \rangle) (\sigma_i - 1/2(3\tau_i + \tau_i^{\downarrow} l_i(\varepsilon))) d\varepsilon = \\ & - \sum_{i=s}^f (\sigma_i - 3/2\tau_i) (u_i - \langle \tilde{\varepsilon} \rangle n_i) + \sum_{i=s}^f \int_{\varepsilon_i}^{\bar{\varepsilon}_i} g_i f(\varepsilon - \langle \tilde{\varepsilon} \rangle) (\tau_i^{\downarrow} / 2) l_i(\varepsilon) d\varepsilon. \end{aligned} \quad (2.26)$$

После ряда несложных преобразований слагаемых с логарифмическими производными в итоге для электронного теплового давления имеем:

$$\begin{aligned} P_e = & \sum_{i=s}^f (\sigma_i - 3/2\tau_i) (T_e s_i - u_i + \mu n_i) + \\ & - k_B T_e \sum_{i=s}^f (\tau_i^{\downarrow} / 2) \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} g_i l_i(\varepsilon) f \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T_e}} \right) d\varepsilon \\ & + k_B T_e \sum_d^f \rho_i \bar{\varepsilon}_i g(\varepsilon_i) \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \bar{\varepsilon}_i}{k_B T_e}} \right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Если есть электронная зона, параметры которой не меняются с объёмом, то анализируя выражения 2.19 и 2.21 можно получить довольно простое выражение

$$P_e^{i=fixed} = T_e s_e^i - u_e^i + \mu * n^i. \quad (2.28)$$

Сравнивая полученный результат с общей формулой 2.27, можем записать, что полное давление может быть представлено как сумма парциальных давлений электронных зон, рассматриваемых, как парциальные компоненты идеального ферми-газа, помноженных на коэффициенты, возникающие вследствие неидеальности электронного газа в металлах, а также слагаемые, возникшие вследствие сделанного выбора ПЭС:

$$\begin{aligned} P_e &= \sum_{i=s}^f (\sigma_i - 3/2\tau_i) P_e^{i=fixed} - \\ &- k_B T_e \sum_{i=s}^f (\tau_i^{|}/2) \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} g_i l_i(\varepsilon) f \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T_e}} \right) d\varepsilon \\ &+ k_B T_e \sum_d^f \rho_i \bar{\varepsilon}_i g(\varepsilon_i) \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \bar{\varepsilon}_i}{k_B T_e}} \right) \end{aligned} \quad (2.29)$$

Полученная формула имеет понятную структуру: первое слагаемое есть суперпозиция тепловых давлений отдельных валентных электронных зон с коэффициентами, определяемыми только зависимостью ПЭС от объёма. Второе слагаемое есть результат появления зависимости дна зоны, находящегося внутри квадратного корня, от объёма. Третий вклад есть следствие того, что выбранная форма ПЭС соответствует кусочно-заданной функции, имеющей на верхнем крае обрезаемых d- и f-зон разрывы конечной величины.

В пределе температур, много меньших температуры Ферми, мы можем записать выражения для асимптотик каждой из перечисленных в формуле 2.28 величин. Вводя величину $\gamma_i = 1/2\pi^2 z_i n_{at} k_B^2 / |\varepsilon_i|$, являющуюся коэффициентом линейном законе роста электронной теплоемкости при низких температурах, получим следующую зависимость при $T \ll T_F$:

$$P_e^{i=fixed} \approx \gamma_i T_e^2 - \gamma_i T_e^2 - \frac{1}{6} \gamma_i T_e^2 = \frac{1}{3} \gamma_i T_e^2 \quad (2.30)$$

Взяв отношение электронного давления к электронной внутренней энергии, получим коэффициент Грюнайзена 2/3, что соответствует идеальному ферми-газу.

2.3.1 Особый случай узких полувалентных зон

Другой интересный случай представляют уровни энергии, далёкие от энергии Ферми. В случае тантала иногда возникает необходимость рассмотреть $4f^{14}$ зону, которая согласно DFT расчётам есть узкий пик в ПЭС шириной около 0.05 эВ и высотой 160 эВ⁻¹/атом,

который удалён от энергии Ферми примерно на 20 эВ. Можно сделать предположение, что такая зона тоже формально может быть представлена параболой. DFT расчёты показывают, что отклик данной зоны на сжатие в основном ограничивается её расширением со сжатием пропорционально плотности без заметного изменения её положения относительно энергии Ферми: $g \sim n_{at}$. Тогда можно положить, что для этой зоны зависимость ПЭС от объёма есть:

$$\frac{\partial g_f}{\partial V} = -\frac{g_f}{V}. \quad (2.31)$$

Снова используя соотношения 2.19 и 2.21, мы видим, что если логарифмическими производными от верхнего края f-зоны мы можем пренебречь, что вполне соответствует тому, что мы назвали слабым изменением положения относительно энергии Ферми, то остальные члены в формулах 2.19 и 2.21 взаимокompенсируются. Это могло бы означать, что вклад такой зоны как f-зона в тантале равен нулю.

Однако, расчёты DFT с мелким шагом сетки энергий в ПЭС показывают, что несмотря на то, что относительное изменение положение f-зоны невелико, сам по себе сдвиг этой зоны относительно энергии Ферми по порядку величины совпадает с изменением ширины f-зоны при сжатии. По этой причине предлагается использовать аналитическую ПЭС, более корректно описывающую узкие пики таких зон. Дело в том, что при определении электронного давления нам необходимо брать производные от ПЭС. Применительно к d- и особенно к s-зонам, электронные структуры которых действительно во многих металлах близки к идеальному ферми-газу, ошибка в производной также невелика, как и сама аналитическая аппроксимирующая функция. Если же мы имеем дело с узким пиком, который с понижением энергии стремится к δ -функции, то его описание параболой является довольно грубым, особенно в смысле определения производных на границах подбираемой параболы с обрезанным верхним краем. Существует альтернативный путь, предложенный в работе [184], где вместо параболы для валентной d-зоны предлагалось использовать гауссову функцию вида:

$$g_d(\varepsilon) = \frac{A}{\Delta\varepsilon_d} N_d \exp \left[B \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{dM}}{\Delta\varepsilon_d} \right)^2 \right]. \quad (2.32)$$

Здесь ε_{dM} - положение середины d-зоны, а $\Delta\varepsilon_d$ - её ширина. Однако стоит отметить, что константы, подобранные для d-зоны меди в работе [184], дают полное число d-электронов при интегрировании этой ПЭС по всем возможным значениям энергии:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g_d(\varepsilon) d\varepsilon = 10. \quad (2.33)$$

Применительно к валентным d-электронам меди такая нормировка приводит к тому, что при взятии интеграла с теми константами в ПЭС, что были предложены авторами, будет получено немногим менее 8 электронных состояний. По этой причине можно сделать вывод, что ПЭС с такой нормировкой, использованный для поиска химического потенциала, внутренней энергии и другим электронным термодинамическим будет отвечать эффективно более широкой зоне. Кроме того, в случае d-зоны меди такая нормировка означает, что малая, но ненулевая часть валентных d-состояний будет находиться выше энергии Ферми. Однако известно, что такие состояния в меди полностью локализованы в области ниже энергии Ферми. Следовательно, такая нормировка будет приводить к ошибкам при интегрировании электронных термодинамических величин, по крайней мере, при низких температурах, когда распределение Ферми-Дирака очень слабо размыто, и результат интегрирования по d-состояниям будет меньше, чем если бы было задано правильно их число. Однако применительно к f-зоне тантала высказанные замечания не столь применимы, поскольку, во-первых, f-зона значительно уже d-зоны, а значит, правильно воспроизводящая ширину этой зоны гауссова аппроксимация будет содержать почти все состояния в её узком пике. Во-вторых, при температурах, меньших 20 000 – 30 000 К, роль этой зоны в термодинамических характеристиках ещё не заметна. Поэтому, помня об ограничениях, которые существуют для выбранной аппроксимации, мы будем использовать её далее в предложенном авторами [184] виде, заменив константы, определяющие электронную зону.

Отдельно нужно оговорить выбор констант A и B , определяющих профиль гауссовой функции. В работе [184] указано, что константы подобраны так, чтобы совпадали ширины зон на половине высоты. Непосредственным построением для рассматриваемого случая, представленным на рис. 2.8 можно убедиться, что предложенные авторами [184] константы дают пик ниже и шире, чем рассчитываемая f-зона. По этой причине было решено модифицировать критерий выбора констант, взяв в качестве цели воспроизведение не ширины на полувысоте пика, а значения первой производной исходно рассчитанного пика, предполагая этот пик треугольным по форме. Тогда в любой точке до достижения максимума значение производной постоянно и равно $2n_f/\Delta\varepsilon_f$, где $\Delta\varepsilon_f$ - ширина f-зоны. Дифференцируя гауссову функцию с произвольными константами A и B вида $Ae^{-B((\varepsilon-\varepsilon_{fM})/\Delta\varepsilon_f)^2}$ и применяя условие нормировки, предложенное авторами [184], можно получить условия на константы:

$$\begin{aligned} AB e^{-B/16} &= \frac{8n_f}{\Delta\varepsilon_f} \\ \frac{A\sqrt{\pi}\Delta\varepsilon_f}{\sqrt{B}} &= n_f \end{aligned} \quad (2.34)$$

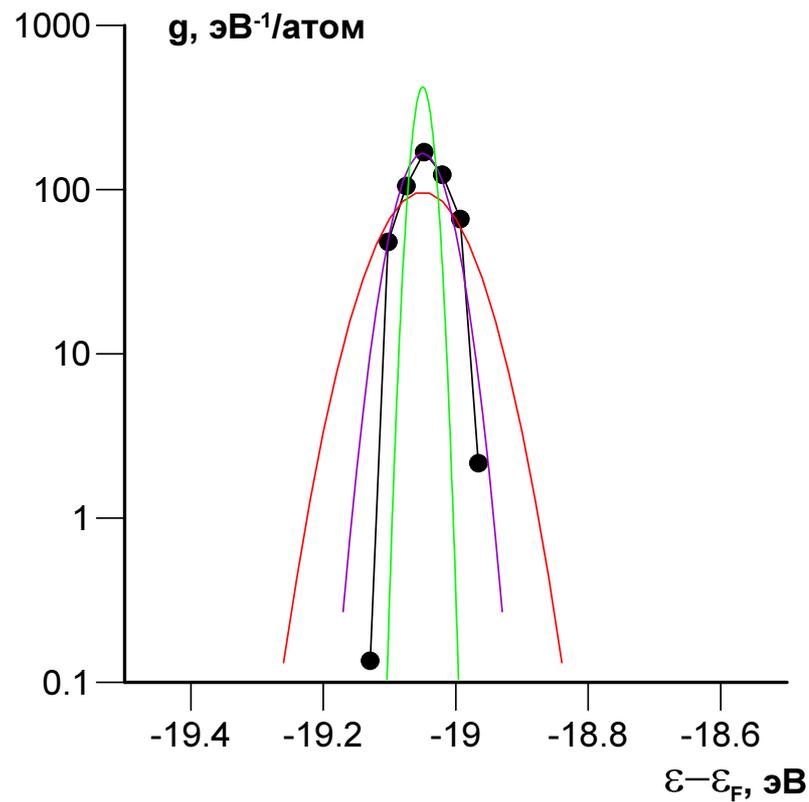


Рис. 2.8: Плотность f-состояний тантала при плотности 16.7 г/см^3 в логарифмическом масштабе. Представлены данные FP-LAPW расчёта в коде Elk (чёрная линия с кружками), а также гауссовы функции с различными параметризациями: согласно работе [184] (красная линия), 1 вариант сшивки по производным с $B_1 = 8.26773$ (фиолетовая линия) и 2 вариант сшивки по производным, когда $B = B_2 = 52.7401$

Обозначение ε_{fM} соответствует середине f-зоны. Система 2.34 сводится к трансцендентному уравнению:

$$B^{3/2}e^{-B/16} = 8\sqrt{\pi}. \quad (2.35)$$

У уравнения 2.35 есть два корня: $B_1 \approx 8.26773$ и $B_2 \approx 52.7401$. Им отвечает примерно в два и четыре раза меньшие ширины пиков, чем в схеме, предложенной авторами [184], в которой $B = 4 \ln(2) \approx 2.77$, $A = 0.94 * n_f / \Delta\varepsilon_f$. Далее будут использоваться константы, соответствующие первому корню B_1 , поскольку при использовании второго корня возникает проблема, обратная той, что имеет место при применении констант, выведенных в работе [184]. Таким образом, далее мы будем использовать для f-зоны ПЭС, имеющую вид:

$$g_f(\varepsilon) = \frac{n_f \sqrt{B_1}}{\Delta\varepsilon_f \sqrt{\pi}} e^{-B_1 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\Delta\varepsilon_f} \right)^2} \quad (2.36)$$

Можно оценить, какая часть подынтегральной площади под ПЭС будет находиться вне найденных в расчёте границ зоны. Используя определение интеграла ошибок $erf(x) = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x e^{-t^2} dt$, можно свести сумму интегралов по области, где f-состояний нет к следующему виду:

$$A \left(\int_{-\infty}^{\varepsilon_{fM} - \Delta\varepsilon_f/2} e^{-B_1((\varepsilon - \varepsilon_{fM})/\Delta\varepsilon_f)^2} d\varepsilon + \int_{\varepsilon_{fM} - \Delta\varepsilon_f/2}^{+\infty} e^{-B_1((\varepsilon - \varepsilon_{fM})/\Delta\varepsilon_f)^2} d\varepsilon \right) = n_f(1 - erf(\sqrt{B_1}/2)). \quad (2.37)$$

Таким образом, при выбранном значении B_1 лишь $\approx 4\%$ состояний будут ошибочно размещены за пределами расчётных границ f-зоны, тогда как в случае параметров работы [184] этот дефект составит $\approx 23\%$.

Теперь необходимо получить выражение для производной новой формы ПЭС, построенной для случая f-зоны, от объёма. Здесь пригодятся соотношения, связывающие логарифмические производные для середины и ширины f-зоны, которые выражаются через уже принятые обозначения для логарифмических производных нижнего и верхнего края зон τ_f и ρ_f следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{V}{\varepsilon_{fM}} \frac{\partial \varepsilon_{fM}}{\partial V} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_{fM}} \tau_f + \frac{\bar{\varepsilon}_f}{\varepsilon_{fM}} \rho_f \right) \\ \frac{V}{\Delta\varepsilon} \frac{\partial \Delta\varepsilon}{\partial V} &= \left(\frac{\bar{\varepsilon}_f}{\Delta\varepsilon_f} \rho_f - \frac{\varepsilon_f}{\Delta\varepsilon_f} \tau_f \right) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Отдельно запишем результат дифференцирования экспоненты в гауссовой функции:

$$\begin{aligned}
V \frac{\partial}{\partial V} \left(e^{-B_1 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{fM}}{\Delta \varepsilon_f} \right)^2} \right) &= e^{-B_1 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{fM}}{\Delta \varepsilon_f} \right)^2} 2B_1 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{fM}}{\Delta \varepsilon_f} \times \\
\left(\frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_{fM}} \tau_f + \frac{\bar{\varepsilon}_f}{\varepsilon_{fM}} \rho_f \right) \frac{\varepsilon_{fM}}{\Delta \varepsilon_f} + \left(\frac{\bar{\varepsilon}_f}{\Delta \varepsilon_f} \rho_f + \frac{\varepsilon_f}{\Delta \varepsilon_f} \rho_f \right) \frac{\varepsilon - \varepsilon_{fM}}{\Delta \varepsilon_f} \right) & \\
= e^{-B_1 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{fM}}{\Delta \varepsilon_f} \right)^2} 2B_1 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{fM}}{\Delta \varepsilon_f} \left(\frac{\varepsilon_f (\bar{\varepsilon}_f - \varepsilon)}{(\Delta \varepsilon_f)^2} \tau_f + \frac{\bar{\varepsilon}_f (\varepsilon - \varepsilon_f)}{(\Delta \varepsilon_f)^2} \rho_f \right) & \quad (2.39)
\end{aligned}$$

Тогда производная по ПЭС f-зоны будет иметь вид:

$$V \frac{\partial g_f}{\partial V} = -g_f \left[1 + \left(\frac{\varepsilon_f}{\Delta \varepsilon_f} \rho_f - \frac{\bar{\varepsilon}_f}{\Delta \varepsilon_f} \tau_f \right) - 2B_1 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{fM}}{\Delta \varepsilon_f} \left(\frac{\varepsilon_f (\bar{\varepsilon}_f - \varepsilon)}{(\Delta \varepsilon_f)^2} \tau_f + \frac{\bar{\varepsilon}_f (\varepsilon - \varepsilon_f)}{(\Delta \varepsilon_f)^2} \rho_f \right) \right] \quad (2.40)$$

Итак, аналогично случаю параболической аппроксимации 2.23, производная содержит слагаемые, которые могут быть выражены через произведение ПЭС на постоянный коэффициент, и на второй вклад, который не сводится к такому произведению. Однако этот вклад не содержит зависимостей от энергии, которые приводили бы к неаналитическому поведению в области интегрирования ПЭС для f-зоны. Таким образом, введением гауссовой аппроксимации ПЭС для узких полувалентных зон мы исправляем проблему плохо определённых производных ПЭС по объёму, существовавшую при параболической аппроксимации.

Далее выражение 2.40 необходимо подставить в формулу для электронного давления 2.27, где необходимо помнить о следующих заменах:

$$\begin{aligned}
(\sigma_i - 3/2\tau_i) &\longrightarrow \left(\frac{\bar{\varepsilon}_f}{\Delta \varepsilon_f} \tau_f - \frac{\varepsilon_f}{\Delta \varepsilon_f} \rho_f \right) \\
1/2\tau_i l_i(\varepsilon) &\longrightarrow -2B_1 \frac{\varepsilon - \varepsilon_{fM}}{\Delta \varepsilon_f} \left(\frac{\varepsilon_f (\bar{\varepsilon}_f - \varepsilon)}{(\Delta \varepsilon_f)^2} \tau_f + \frac{\bar{\varepsilon}_f (\varepsilon - \varepsilon_f)}{(\Delta \varepsilon_f)^2} \rho_f \right). \quad (2.41)
\end{aligned}$$

Кроме того, необходимо учесть, что в силу перехода от интегрирования по конечному интервалу f-зоны к взятию несобственного интеграла по всем значениям энергий электронов в рассматриваемом случае пропадают слагаемые 4 и 5 в формуле 2.27, возникшие, согласно 2.14, из-за зависимости верхней границы зоны от объёма.

С помощью соотношений 2.29 и 2.41, а также описанного в предыдущем абзаце следствия получаем для электронного давления за счёт подвижной при изменении объёма полувалентной зоны следующее соотношение:

$$\begin{aligned}
P_e^{(f)} &= \left(\frac{\bar{\varepsilon}_f}{\Delta \varepsilon_f} \tau_f - \frac{\varepsilon_f}{\Delta \varepsilon_f} \rho_f \right) P_e^{f=fixed} + \\
+ 2B_1 k_B T_e \int_{-\infty}^{+\infty} g_f \frac{\varepsilon - \varepsilon_{fM}}{\Delta \varepsilon_f} \left(\frac{\varepsilon_f (\bar{\varepsilon}_f - \varepsilon)}{(\Delta \varepsilon_f)^2} \tau_f + \frac{\bar{\varepsilon}_f (\varepsilon - \varepsilon_f)}{(\Delta \varepsilon_f)^2} \rho_f \right) f \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T_e}} \right) d\varepsilon & \quad (2.42)
\end{aligned}$$

Абсолютное значение отношения ширины f-зоны к её положению относительно энергии Ферми $|\Delta\varepsilon_f/\varepsilon_f|$ является малым параметром, поскольку ширина составляет порядка 0.1 эВ, а характерное расстояние между полувалентной f-зоной и энергией Ферми составляет около 20 эВ. Изменения, происходящие с электронной температурой для ширины зоны и её положения относительно энергии Ферми также являются малыми, в следствие чего ими далее пренебрежём. Тогда есть возможность упростить выражение 2.42 и получить соотношение, справедливое с точностью до нескольких процентов. Для этого введём обозначение для малого параметра $N = -\Delta\varepsilon_f/\varepsilon_f$, где мы прямо учли, что значение ε_f отрицательно. Тогда мы можем записать следующие выражения для имеющихся в выражении 2.27 отношений между энергиями, характеризующими f-зону:

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon_f}{\Delta\varepsilon_f} &= -\frac{1}{N} \\ \frac{\bar{\varepsilon}_f}{\Delta\varepsilon_f} &= 1 - \frac{1}{N} \approx -\frac{1}{N} \\ \frac{\varepsilon_{fM}}{\Delta\varepsilon_f} &= \frac{1}{2} - \frac{1}{N} \approx -\frac{1}{N}\end{aligned}\quad (2.43)$$

Обратим отдельное внимание на скобку внутри второго слагаемого в 2.42:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\varepsilon_f(\bar{\varepsilon}_f - \varepsilon)}{(\Delta\varepsilon_f)^2}\tau_f + \frac{\bar{\varepsilon}_f(\varepsilon - \varepsilon_f)}{(\Delta\varepsilon_f)^2}\rho_f\right) &= -\frac{1}{N}\left(1 - \frac{1}{N}\right)\left(\left(1 - \frac{\varepsilon}{\bar{\varepsilon}_f}\right)\tau_f + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_f} - 1\right)\rho_f\right) = \\ &= \frac{1}{N^2}\left((\tau_f - \rho_f) + \varepsilon\left(\frac{\rho_f(\varepsilon_f + \Delta\varepsilon_f) - \tau_f\varepsilon_f}{\varepsilon_f(\varepsilon_f + \Delta\varepsilon_f)}\right)\right) \approx \frac{\tau_f - \rho_f}{N^2}\left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_f}\right)\end{aligned}\quad (2.44)$$

Тогда приближённое выражение для полученного электронного теплового давления f-зоны имеет вид:

$$P_e^{(f)} = \frac{\rho_f - \tau_f}{N}P_e^{f=fixed} - \frac{2B_1k_B T_e(\rho_f - \tau_f)}{N^3} \int_{-\infty}^{+\infty} g_f \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_f} - 1\right)^2 f \ln\left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T_e}}\right) d\varepsilon \quad (2.45)$$

Можно также провести приближённое вычисление интеграла в выражении 2.45, подставив в явном виде ПЭС для f-зоны $Ae^{-B((\varepsilon - \varepsilon_{fM})/\Delta\varepsilon_f)^2}$ с константами A и B , определёнными условиями 2.34:

$$\begin{aligned}& -\frac{2B_1k_B T_e(\rho_f - \tau_f)}{N^3} \int_{-\infty}^{+\infty} g_f \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_f} - 1\right)^2 f \ln\left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T_e}}\right) d\varepsilon = \\ & \frac{2B_1^{3/2}n_f(\rho_f - \tau_f)\varepsilon_f}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-B_1((\varepsilon - (\varepsilon_f + \Delta\varepsilon_f/2))/\Delta\varepsilon_f)^2} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\Delta\varepsilon_f}\right)^2 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\Delta\varepsilon_f} + \frac{\varepsilon_f}{\Delta\varepsilon_f}\right) d\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\Delta\varepsilon_f}\right)\end{aligned}\quad (2.46)$$

Здесь было использовано то, что основная область f-состояний лежит много глубже энергии Ферми, вследствие чего мы можем пренебречь единицей внутри логарифма:

$$\ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T_e}} \right) \approx \frac{\mu - \varepsilon}{\Delta \varepsilon_f} \frac{\Delta \varepsilon_f}{k_B T_e} \quad (2.47)$$

Мы ограничились случаем низких температур, положив величину распределения Ферми-Дирака равной единице $f \approx 1$. Тогда химический потенциал по порядку величины составляет не более 0.1 эВ, а интегрирование до $+\infty$ мы можем сохранить, поскольку гауссов пик находится глубоко ниже энергии Ферми. Таким образом, под интегралом не осталось ни одной величины, зависящей от температуры, а в предынтегральном множителе зависимость присутствует только в логарифмических производных τ_f и ρ_f . Если электронная структура не меняется с электронной температурой, то рассматриваемое слагаемое будет отвечать не меняющейся с электронной температурой величине. Это, в свою очередь, означает, что тогда это слагаемое можно будет отнести к холодному давлению, а влияние электронной температуры в исходном интеграле в выражении 2.27 будет представлять собой результат вычитания из него рассматриваемой здесь постоянной величины.

Вводя безразмерную переменную $y = (\varepsilon - \varepsilon_f)/(\Delta \varepsilon_f) - 1/2$, получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} & \frac{2B_1^{3/2} n_f (\rho_f - \tau_f) \varepsilon_f}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-B_1((\varepsilon - \varepsilon_f + \Delta \varepsilon_f/2))/\Delta \varepsilon_f)^2} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\Delta \varepsilon_f} \right)^2 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\Delta \varepsilon_f} + \frac{\varepsilon_f}{\Delta \varepsilon_f} \right) d \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_f}{\Delta \varepsilon_f} \right) \approx \\ & \frac{2B_1^{3/2} n_f (\rho_f - \tau_f) \varepsilon_f}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-B_1 y^2} \left(y^3 - \frac{y^2}{N} - \frac{y}{N} - \frac{1}{4N} \right) dy = - \left(1 + \frac{B_1}{2} \right) \frac{n_f}{N} (\rho_f - \tau_f) \end{aligned} \quad (2.48)$$

В итоге, зависимость электронного теплового давления за счёт полувалентной f-зоны есть:

$$\begin{aligned} P_e^{(f)} &= \left(\frac{\rho_f - \tau_f}{N} + \tau_f \right) P_e^{f=fixed} + \\ & \frac{2B_1^{3/2} k_B T_e n_f}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-B_1 y^2} y \left(\frac{\tau_f}{N} (y - 1/2) + \left(1 - \frac{1}{N} \right) (y + 1/2) \rho_f \right) f \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T_e}} \right) dy \\ & - \frac{2B_1^{3/2} \Delta \varepsilon_f n_f}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-B_1 y^2} y \left(\frac{\tau_f(0)}{N} (y - 1/2) + \left(1 - \frac{1}{N} \right) (y + 1/2) \rho_f(0) \right) (y + 1/2 - 1/N) dy \end{aligned} \quad (2.49)$$

Взяв интеграл в третьем слагаемом, окончательно можем написать:

$$P_e^{(f)} = \left(\frac{\rho_f - \tau_f}{N} + \tau_f \right) P_e^{f=fixed} + \frac{2B_1^{3/2} k_B T_e n_f}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-B_1 y^2} y \left(\frac{\tau_f}{N} (y - 1/2) + \left(1 - \frac{1}{N} \right) (y + 1/2) \rho_f \right) f \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T_e}} \right) dy + \frac{n_f \varepsilon_f}{N} (\rho_f(0) - \tau_f(0) - 2\rho_f(0)N + \rho_f(0)N^2) \quad (2.50)$$

Конечно, мы можем вычесть вклад, соответствующий нулевой температуре, перенеся его в холодное давление, и тогда, когда используем параболическую аппроксимацию для ПЭС f-зоны, но в этом случае максимальный порядок малого параметра N в знаменателе будет $5/2$, а не 1 .

$$P_e^f = -3/2 \tau_f P_e^{f=fixed} - k_B T_e (\tau_f^{\downarrow} / 2) \int_{\varepsilon_f}^{\bar{\varepsilon}_f} g_f l_f(\varepsilon) f \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T_e}} \right) d\varepsilon + k_B T_e \rho_f \bar{\varepsilon}_f g(\bar{\varepsilon}_f) \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \bar{\varepsilon}_f}{k_B T_e}} \right) + \frac{n_f T_f^{\downarrow} \varepsilon_f}{2N^{5/2}} (1 - N/3) + \frac{3n_f \rho_f \varepsilon_f}{2N} \quad (2.51)$$

На рис. 2.9 приведены данные псевдопотенциальных и FP LAPW расчётов, использованные для проверки предложенной модели трех парабол для описания валентных зон и гауссовой функции для полувалентной зоны. Также на примере химического потенциала и электронной теплоёмкости показаны результаты использования более простых приближений в описании ПЭС тантала, среди которых варианты двухпараболической модели, её модификации с добавлением параболы для f-зоны, трехпараболической модели. Для двухпараболической модели было предложено ранее два варианта, отличающихся обрезанием d-зоны. В первом варианте (I) игнорировался провал ПЭС между двумя пиками d-зоны, а во втором (II) не рассматривались состояния сразу после завершения первого пика. Таким образом, в первом случае максимальная энергия d-зоны составила 5.9 эВ, а во втором – 0.44 эВ. Трехпараболической модели соответствует добавление к d-параболе варианта (II) двухпараболической модели второй параболы с энергиями начала и конца 1.6 и 5.2 эВ, соответственно.

Анализируя поведение электронной теплоёмкости на рис. 2.9б можно отметить, что ключевым для правильного описания промежуточного насыщения этой характеристики до того, как существенным станет при нагреве вклад f-зоны, является обрезание первой d-параболы сразу по завершению области первого пика. Дальнейший подъём значений электронной теплоёмкости связан исключительно с активизацией электронов f-зоны и не может

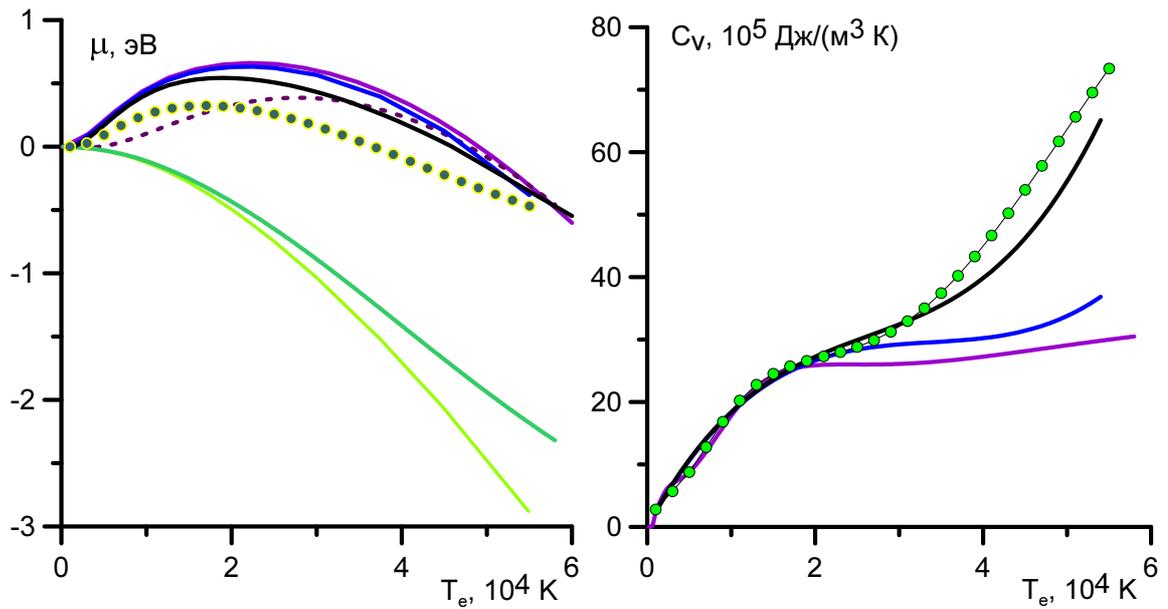


Рис. 2.9: Слева. Химический потенциал тантала, полученный с помощью расчётов МФП (синяя сплошная линия - VASP, сплошная фиолетовая линия - ABINIT, сплошная чёрная линия - Eck). Представлены результаты нескольких моделей: двухпараболическая (I) – сплошная салатовая линия, двухпараболическая с f-параболой – сплошная зелёная линия, трёхпараболическая - штриховая фиолетовая линия. Результат, полученный с помощью предложенной в данной главе модели, показан линией с зелёными кружками. Справа. Электронная теплоёмкость тантала. Обозначения соответствуют рисунку слева.

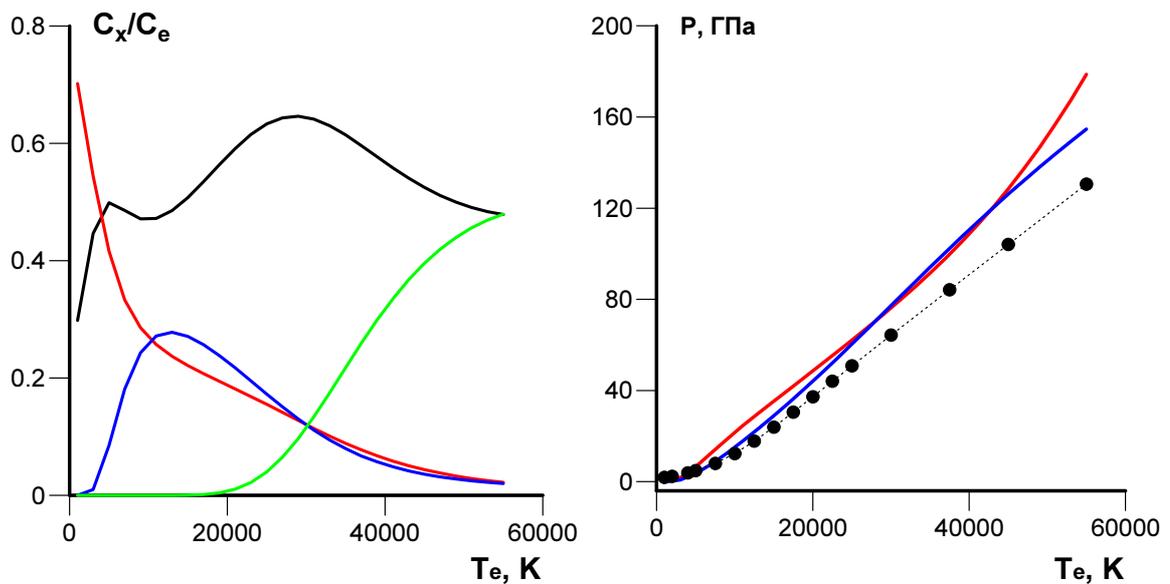


Рис. 2.10: Слева. Относительные вклады в электронную теплоёмкость различных электронных зон тантала: s-зоны (чёрная линия), первого пика d-зоны (красная линия), второго пика d-зоны (синяя линия), f-зоны (зелёная линия). Справа. Электронное тепловое давление в тантале. Черные кружки - результаты FP LAPW расчёта (Elk), красная линия - приближённая формула для вкладов отдельных зон в модели идеального ферми-газа, синяя линия - результат использования итоговой формулы 2.50.

быть описан в тех подходах, где эта зона не рассматривается. Это замечание относится в том числе к данным псевдопотенциальных расчётов, где эта зона исключена из числа представимых в базисе плоских волн.

Отдельный интерес представляет изучение вкладов отдельных зон в электронную теплоёмкость, которое позволяет сделать предложенная модель. На левой части рисунка 2.10 показано, как меняются с электронной температурой вклады в электронную теплоёмкость вклады рассматриваемых четырёх зон. Оказывается, что при низких температурах ведущую роль имеют d-электроны первого пика, которые её быстро теряют при нагреве до 10000 К. Доля s-электронов в электронах становится наибольшей до конца рассмотренного интервала электронных температур. При температурах около 20000 эта доля имеет локальный минимум вследствие активации с электронным нагревом второго пика d-зоны, целиком находящегося выше энергии Ферми. В области максимальных рассмотренных температур влияние f-электронов в электронной теплоёмкости становится примерно равным s-электронному вкладу.

Применительно к данным для электронного давления, представленным на рис. 2.10б,

можно отметить, что использование приближения идеального ферми-газа к всем 4 электронным зонам является оправданным до тех пор не становится заметным вклад f-зоны. При достижении температур выше 30 000 К этот вклад в случае использования указанного приближения приводит к наиболее заметному отклонению от рассчитанных МФП значений электронного давления. Результаты, соответствующие полной формуле 2.50, предсказывают линейное поведение электронного давления тантала, как и расчёты МФП, включая FP LAPW [37, 102].

Глава 3

Уравнения состояния вещества на двухтемпературной стадии

Глава посвящена получению вкладов в двухтемпературные уравнения состояния металлов, отвечающих холодному гидростатическому деформированию и электронному нагреву. Исследовано влияние как гидростатического сжатия, так и электронного нагрева на термодинамические свойства ЭП.

В параграфе 3.1 показано влияние сжатия совместно с электронной температурой на форму ПЭС. Используются расчёты МФП как в псевдопотенциальном, так и в FP-LAPW подходах.

В параграфе 3.2 приводятся описание и результаты расчета изотерм нулевой ионной и электронных температур для свободной энергии и давления при гидростатическом деформировании в диапазоне от двукратного растяжения до двукратного сжатия металла. Показано согласие с экспериментальными данными для холодного гидростатического сжатия в алмазных наковальнях, ударно-волновым сжатием и методом динамического сжатия рамной [50, 55, 185–187].

В параграфе 3.3 проводится рассмотрение совместного действия гидростатического сжатия/растяжения и электронного нагрева на электронные свойства с помощью МФП. Получены 2Т-УрС золота, меди, железа и тантала при холодных ионах. Приведена общая форма 2Т-УрС, позволяющая использовать результаты расчётов совместно с известными широкодиапазонными УрС. Рассмотрены ограничения, позволяющие использовать принятую в работе форму 2Т-УрС. Сущность этих ограничений - в возникновении заметного влияния ЭП на свойства, определяемые ионами, и наоборот. Показано, что влияние каждой подсистемы на свойства другой является ограниченным, что позволяет использовать имеющуюся модель

2Т-УрС. Рассмотрено влияние нагрева электронов на положение точки полиморфного $\alpha - \epsilon$ перехода в железе. Рассмотрено влияние электронного нагрева на спинодаль золота.

В параграфе 3.4 проведено сравнение результатов для термодинамических характеристик с данными расчетов на основе иных методов, проведенными независимо другими исследователями. Рассмотрены примеры золота и алюминия. Для сравнения использованы данные расчётов Ю. В. Петрова [85], полученные в модели идеального Ферми-газа, и Н. А. Смирнова [37], рассчитанные в полноэлектронном методе FP-LMTO.

3.1 Влияние гидростатических сжатий/растяжений на ПЭС металлов

В экспериментальных условиях СПЛН поверхности металла амплитуда ударной волны обычно ограничена значениями около 10 – 100 ГПа. В этом случае необходимо рассматривать относительные значения изменения плотности, превышающие на 0.1–0.2 равновесное значение. Тогда, как уже было показано на рис. 3.1 для золота, эффект холодного сжатия и нагрева электронного газа на обсуждаемые свойства сопоставимы, хотя они могут быть выражены в разной степени. В случае сжатия, мы имеем дело с расширением d-зоны, а в случае нагрева – её сокращением, за которым следует сдвиг в сторону меньших энергий.

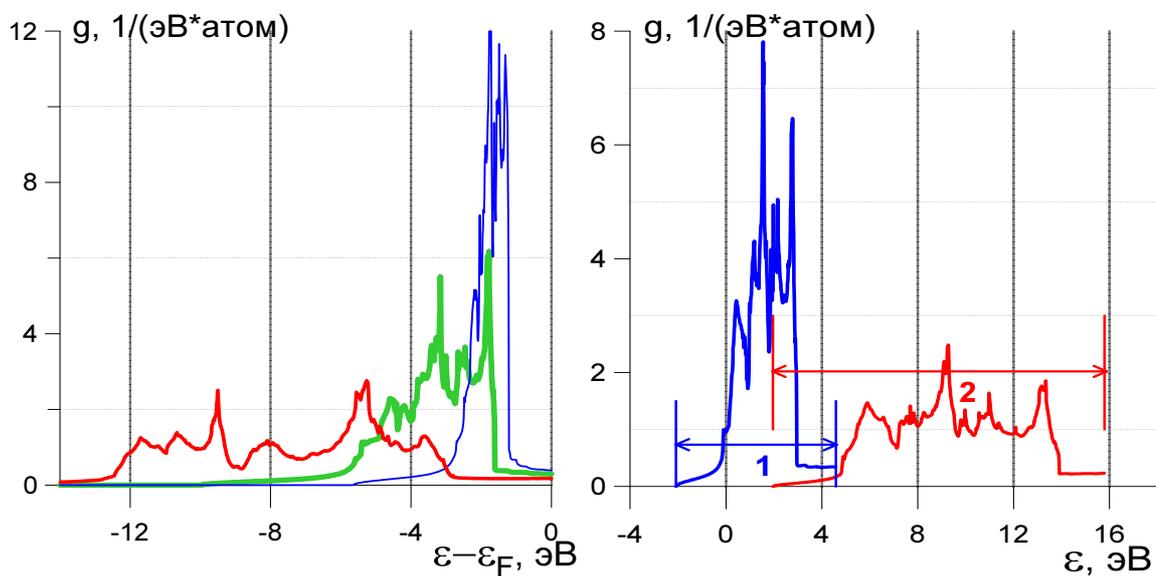


Рис. 3.1: Слева: Изменение полной ПЭС с плотностью холодной меди Мы называем холодным ("T_e = 0") результат с температурой T_e = 1 кК, которая много меньше, чем характерные величины интересующих нас значений электронной температуры. Кроме того, этот результат с хорошей точностью совпадает с тем, что получается при очень низких электронных температурах T_e ≈ 0 [83]. Разница энергий, определяющая резкий спад поглощения падающего излучения, $\varepsilon_F(V, T_e = 0) - \varepsilon_2(V, T_e = 0)$ становится больше с ростом плотности (сдвиг в ультрафиолетовую область). Справа: Расширение спектра в зависимости от степени сжатия. Цифры 1 и 2 соответствуют степеням сжатия для приведённых энергий Ферми E_F(V/V₀). В случае 1 V/V₀=0.7 и энергия Ферми E_F = 13.84 эВ, в случае 2 V/V₀=1.36, энергия Ферми E_F = 6.67 эВ.

Разработка наших электронных тепловых поправок к УрС представляет интерес, так как необходимо включить вариации плотности металла в твёрдом и жидком состоянии при

2ТГД моделировании. Это обусловлено тем, что коды для такого моделирования, созданные для решения системы уравнений 2ТГД, (1.1) должны описывать волны разрежения и сжатия, вызванные быстрым нагревом в течение 2ТС.

Сжатие/растяжение является важным фактором, меняющим ПЭС. В золоте сжатие расширяет ширину зон и снижает эффективные электронные массы. В то же время, в алюминии наши расчёты МФП показывают, что эффективная масса электрона не меняется со сжатием/растяжением в рассмотренном диапазоне плотностей.

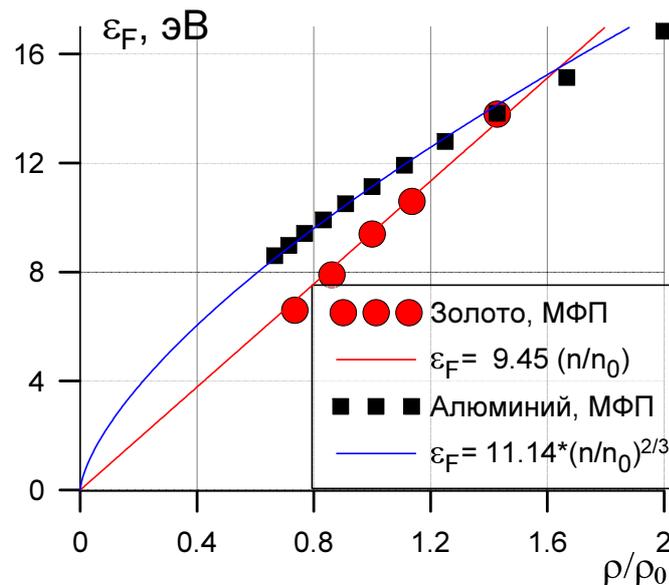


Рис. 3.2: Расширение ПЭС с ростом степени сжатия n/n_0 . Здесь $E_F \equiv \mu(T_e = 0, \rho)$ – энергия Ферми, $\mu(T_e, \rho)$ – химический потенциал. В случае алюминия вычислительные коды VASP и Elk использовались параллельно, смотри приложение А, где указаны параметры расчётов. Результаты, полученные этими кодами, находятся в хорошем согласии. Для расчётов золота применялся вычислительный код VASP.

Роль сжатия/растяжения на примерах золота и алюминия показана на рис. 3.1 и 3.2.

Для алюминия является применимой модель идеального Ферми-газа. Энергия Ферми E_F определяет величину химического потенциала $\mu(T_e, n)$ при нулевой температуре:

$$E_F(n) \equiv \mu(T_e = 0, n).$$

В модели идеального Ферми-газа энергия Ферми масштабируется с плотностью как [177]

$$E_F = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} \frac{\hbar^2}{m_e} n_e^{2/3}. \quad (3.1)$$

На рис. 3.2 показаны зависимости $E_F(n)$ для золота и алюминия. Имеется количественное отличие между величинами $E_F(n)$ для этих металлов. В алюминии энергия E_F меняется с

плотностью как $\approx n^{2/3}$ (3.1), тогда как в золоте масштабирующий закон может быть определён как $\approx n^\beta$, $\beta \approx 1$. Это означает, что алюминий может быть определён как металл, соответствующий модели идеального Ферми-газа. В то же время это невозможно сделать для золота.

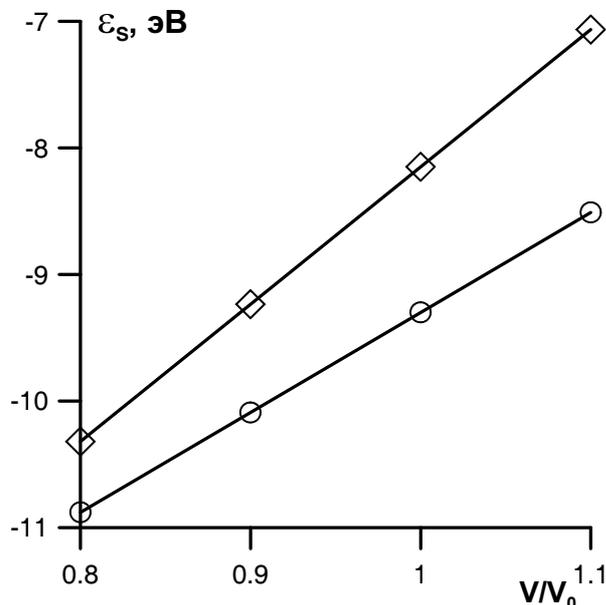


Рис. 3.3: Нижний край валентной s -зоны золота (сплошная линия с ромбами) и меди (сплошная линия с кругами) как функции величины сжатия V/V_0 . Энергии Ферми золота и меди сдвинуты на нулевое значение для каждого из приведённых случаев.

После этого мы можем провести исследование влияния гидростатического растяжения или сжатия холодных металлов на их ПЭС, пользуясь методом FP-LAPW. Мы рассматриваем изотропные деформации, ограниченные диапазоном от $V/V_0 = 0.5$ до $V/V_0 = 2$. Результаты представлены на рис. 3.1 слева. Полные ПЭС меди для каждого значения плотности построены на рис. 3.1 относительно уровня Ферми $\varepsilon_F(V; T_e = 0)$, химические потенциалы в которых и определяются соотношениями:

$$\int_{\varepsilon_s(V; T_e=0)}^{+\infty} g(\varepsilon; V; T_e = 0) \{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T_e]\}^{-1} d\varepsilon = n_s + n_d, \quad (3.2)$$

выведенными специально для каждой плотности. Определение энергии Ферми обобщается на случай произвольной электронной температуры T_e :

$$\int_{\varepsilon_s(V; T_e=0)}^{\varepsilon_F(V; T_e=0)} g(\varepsilon; V; T_e) d\varepsilon = n_s + n_d, \quad (3.3)$$

поскольку полная ПЭС $g(\varepsilon; \rho, T_e)$ является зависящей от температуры электронов. Разумеется, корни $\varepsilon_F(V; T_e)$ и $\mu(V; T_e)$ в уравнениях (3.2) и (3.3) различаются. Эти корни совпадают при

нулевой температуры $T_e = 0$: $\varepsilon_F(\rho, T_e = 0) \equiv \mu(\rho, T_e = 0)$. В уравнениях (3.2-3.3) мы используем ε_s как нижний предел интегрирования, поскольку всегда минимальная энергия этой зоны ε_s ниже, чем ε_1 , согласно Табл. 2.1.

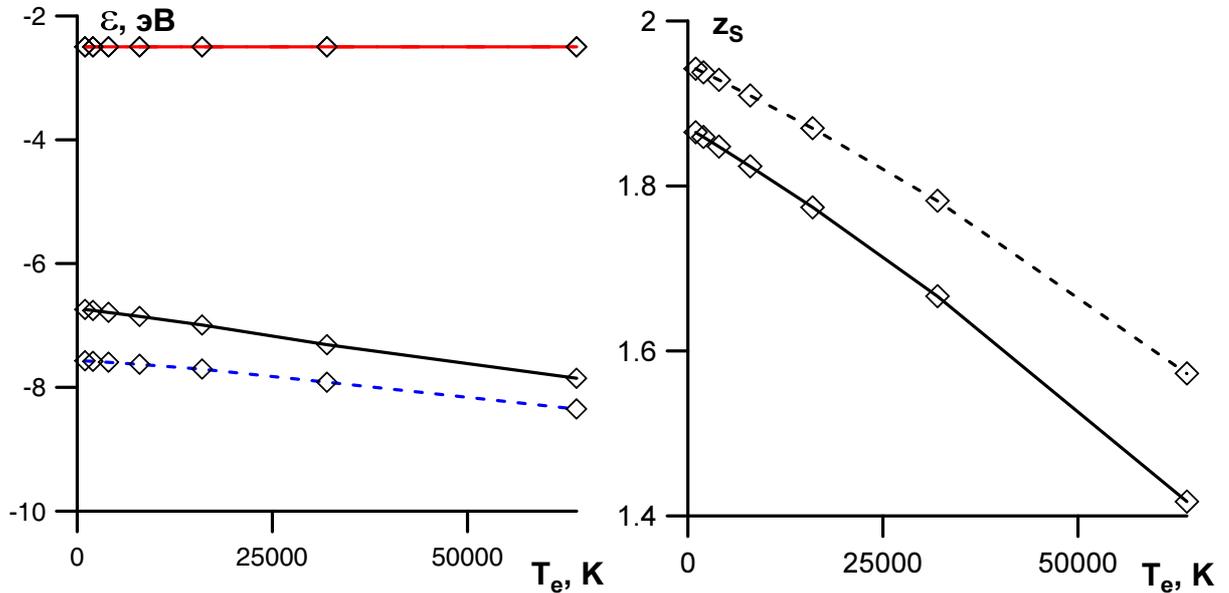


Рис. 3.4: Слева Нижние и верхние края валентной d-зоны в золоте (линии с ромбами). Нижний край валентной d-зоны показан сплошной линией для равновесной плотности. Для сжатия $V/V_0 = 0.9$ данные представлены с помощью голубых штриховых линий. Верхний край валентной d-зоны для равновесной плотности показан красной линией. Величина ε_2 была зафиксирована на экспериментальном значении (-2.5 эВ). Справа Числа заполнения s-зоны золота. Рассмотрена равновесная плотность, а также умеренное сжатие до $V/V_0 = 0.9$. Число s-электронов как функция электронной температуры показана ромбами.

Дальнейшее замечание состоит в том, что вопрос о корректности вычислений МФП максимума энергии d-зоны является до настоящего времени открытым. Известно, что расчётные значения такого максимума для меди и золота переоценены на 0.4 и 0.8 эВ, соответственно, в сравнении с экспериментом [44, 66]. Исходя из данных предыдущих исследований двухтемпературных электронных свойств известно, что характеристики меди и золота имеют качественно схожее поведение. Как было уже получено для меди, поскольку в этом случае переоценка не столько велика, можно сдвинуть данные для максимальной энергии d-зоны при разных плотностях и электронных температурах на -0.4 eV в сторону меньших энергий. В случае же золота при нормальных условиях величина различия между расчётом и экспериментом в 2 раза выше, поэтому решено зафиксировать значение ε_2 равным -2.5 eV вне зависимости от плотности и электронной температуры.

Изотропные сжатия/растяжения сохраняют симметрию решётки. Медь в наших расчётах рассматривалась как идеальный ГЦК кристалл с периодом решётки 0.35208 нм при нормальной плотности $V/V_0 = 1$, $V = 1/\rho$. ГЦК кубическая ячейка, содержащая 4 атома, использовалась в расчётах МФП. Кубическая ячейка удовлетворяет трёхмерным периодическим условиям. Вычисления, проведённые с использованием VASP[106] проводились в две стадии (мы использовали здесь полезный совет В.В. Стегайлова). На первой стадии зарядовая плотность получалась для величины параметра размывания по схеме Ферми-Дирака, соответствующей выбранной электронной температуре T_e . На второй стадии фиксированная зарядовая плотность, найденная на первой стадии, использовалась для несамосогласованного вычисления ПЭС. Второй расчёт выполнялся с использованием метода тетраэдрона с поправками Блехля вместо размывания по Ферми-Дираку. Термодинамические характеристики (полная энергия и давления) вычислялись на первой стадии. Полная ПЭС, полученная на второй стадии, зависела как от T_e , так и V/V_0 , и разлагалась на парциальные вклады, отвечающие s- и d-зоне. Результаты такого разложения для меди при нормальной плотности $V/V_0 = 1$ показаны на рис. 2.3 (слева).

Рассмотрим влияние изменения объёма на примере электронных структур золота и меди, данные для которых были получены автором с помощью расчётов МФП [84, 87].

Результаты расчётов МФП для золота и меди [87] были использованы для задания функций плотности и электронной температуры, аппроксимирующих поведение n_i , ε_i и $\delta\varepsilon_i$. Эти данные были использованы для проведения расчётов электронной термодинамики, электрон-электронного вклада в ЭТ и ЭФТ.

Данные, показанные на рис. 3.4 и 3.5, отображают то, что для благородных металлов изменения в ПЭС, вызванные как сжатием (растяжением), так и электронным нагревом, имеют сопоставимый эффект.

Мы видим, что холодная ПЭС на рис. 3.3 меняется с плотностью, что отражено также в работах [37, 188]. Со сжатием её ширина увеличивается согласно линейному закону $\varepsilon_0 + k V/V_0$, где ε_0 отвечает некому отрицательному значению, а коэффициент при линейном слагаемом k положителен. Можно предположить, что такой закон выполняется на локальном отрезке вблизи равновесного состояния, поскольку в противном случае должно следовать, что ширина s-зоны должна остаться конечной при сжатии до бесконечно малого объёма.

Зона d-электронов становится более узкой при растяжении. Но даже при максимальном достигнутом растяжении $V = 2V_0$ холодная медь остаётся металлом, поскольку не возникает запрещённой зоны на уровне Ферми.

Нижний край s-зоны ε_s определяется исчезновением s-состояний в ПЭС при понижении

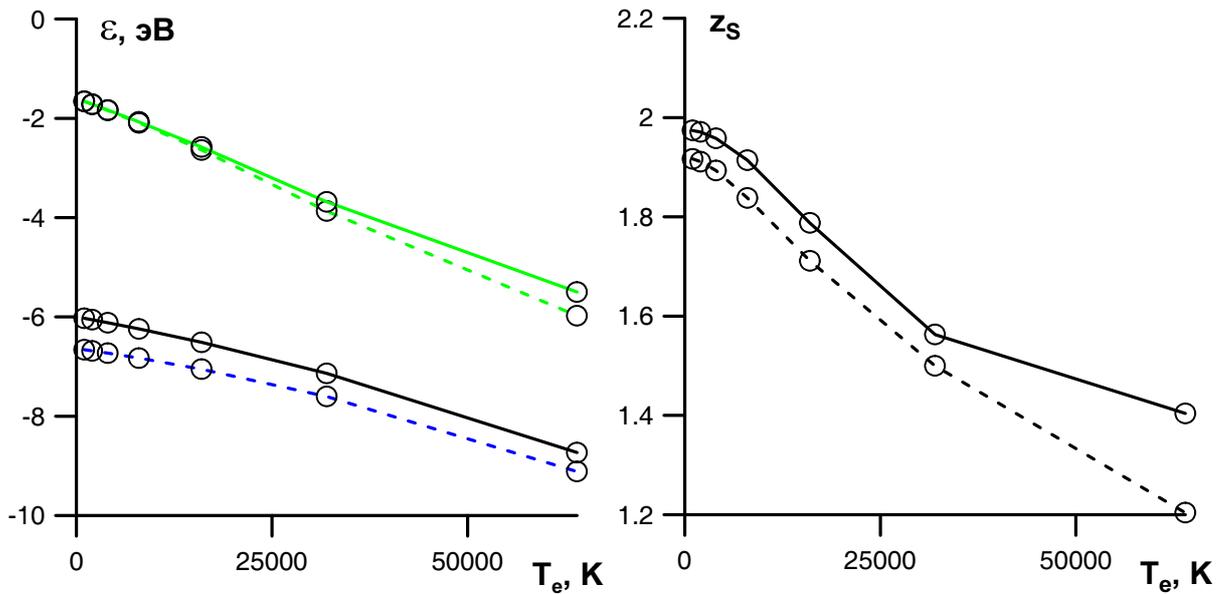


Рис. 3.5: Слева Нижние и верхние края валентных d-зон в меди (правые вертикальные оси и круги). Нижний край валентных d-зон показаны сплошными линиями для равновесных плотностей. Верхний край валентной d-зоны для равновесной плотности показан зелёной линией. Величина ϵ_2 соответствует равновесной плотности и показана зелёной сплошной линией, при $V/V_0 = 0.9$ – зелёной штриховой линией. Справа Числа заполнения s-зон меди. Рассмотрен случай равновесной плотности, а также умеренно сжатые до $V/V_0 = 0.9$. Число s-электронов как функция электронной температуры золота показана линиями с кругами.

одноэлектронной энергии. Эта величина нечувствительна к изменению электронной температуры, как показано на рис. 2.3. Но d-зона существенно меняется с температурой T_e согласно графикам на рис. 3.4 и 3.5. Нижний край d-зоны ϵ_1 и её максимальная энергия ϵ_2 смещаются с ростом электронной температуры вниз, и ширина этой зоны $\epsilon_2 - \epsilon_1$ уменьшается, как показано на рис. 3.5. Средняя часть s-зоны, изображённая на рис. 2.3 (справа) меняется с ростом T_e , что возможно есть следствие гибридизации с d-электронами и изменений в d-зоне.

На рис. 3.4 ширина d-зоны Δ_d золота растёт при фиксированной электронной температуре T_e , когда золото становится более плотным (V/V_0 падает). Небольшие вариации плотности ($\pm 10\%$) и значительные – для T_e (1-55 кК) покрывают диапазон состояний, типичных при наблюдении 2ТС и отвечают величинам вложенной энергии на единицу площади F_{abs} , которые одного порядка с порогом абляции. Соответствующее давление меняется от -10 ГПа до 20 ГПа в данном интервале изменений объёма на $\pm 10\%$.

Как видно из рис. 3.5, в диапазоне сжатий/растяжений $V/V_0 = 0.9 - 1$, характерных на 2ТС, изменения параметров 2ПП ϵ_i, z_i и эффективных масс согласно Табл. *reftab*: 2.1 – 1

минимальны. Рост температуры T_e до нескольких эВ более значителен, но соответствующие изменения в ПЭС невелики (см рис. 3.5) в случае благородных металлов, в которых ε_2 меньше энергии Ферми для нулевой температуры (3.2). Значительные изменения с ростом T_e имеют место в переходных металлах ($\varepsilon_2 > 0$), особенно в никеле и платине, у которых значения ε_2 малы, и ПЭС d-электронов на уровне Ферми(3.2) является значительной, как было показано в работе [189].

Далее, в разделах 3.1 и 3.3 будут даны оценки влияния изменений с электронной температурой параметров двухпараболической модели на рассчитываемые термодинамические и кинетические характеристики.

3.2 Расчёты холодного сжатия металлов МФП

Холодные кривые полной энергии E и давления P для металлов при нулевой температуре решётки получены для меди с ГЦК решёткой, ОЦК и ГПУ железа и ОЦК тантала в диапазоне плотностей от двухкратного растяжения до двухкратного сжатия с помощью кода VASP [105, 106]. Мы рассматриваем гидростатические сжатия/растяжения и одноосные деформации в диапазонах от двухкратного сжатия относительно равновесного объёма на атом до двойного растяжения. Максимальные теоретически достигаемые гидростатические растяжения и области стабильных кристаллических решёток были предсказаны для рассмотренных металлов. Присутствие аллотропных трансформаций из α -фазы железа к его ϵ -фазе с ГПУ решёткой было показано при повышении давления.

Расчёты МФП на узлах сетки $\{\rho|_i, T_e|_j\}$ дают пары величин $E|_{i,j}$, and $P|_{i,j}$, соответствующих 2Т-УрС. Аналогично расчётам ПЭС мы использовали метод PAW (projected augmented waves; спроецированные присоединённые волны) с ОКФ в формах LDA и ОКФ PBE [32]. Для тантала одна из наиболее близких к двум валентным электронная полувалентная зона $5p^6$ дополнительно рассматривалась в плосковолновом базисе. Рис. 3.6 демонстрируют кривые холодного давления тантала, полученные разными методами. Расчёты МФП, проведённые на основе обобщённо-градиентного приближения (GGA) и приближения локальной плотности (LDA) представлены на рис. 3.6а вместе с кривыми холодного давления, использованными в УрС, построенном для этой работы (кривая со скачком), а также кривой давления на основе ЕАМ (embedded atom method) потенциала Джонсона [190], показанной штриховой кривой, имеющей глубокий минимум. ЕАМ потенциал Джонсона переоценивает прочность тантала на растяжение.

На рис. 3.6а полученная холодная кривая меди сравнивается с данными экспериментов [185, 186] для случая сжатия. Как можно увидеть, все кривые близки друг к другу, но кривая для псевдопотенциала с добавлением полувалентной зоны PBErv находится в лучшем согласии с экспериментальными данными, чем остальные кривые. Кривые PBErv для ГПУ (сплошная линия) и ОЦК железа (штриховая линия) сравниваются с экспериментальными данными [55], полученными методом динамического сжатия рампой (RWC; ramp wave compression). Этот метод позволяет получить значения давления на изоэнтропе для твёрдого вещества, которые не могут быть получены в ранее использованных подходах. В работе [55] был установлен новый рекорд для твёрдого железа по сжатию - 560 ГПа. Необходимо отметить, что зависимость давления от степени сжатия, строго говоря, не является чисто экспериментальными данными, но получена в результате обработки экспериментальных данных

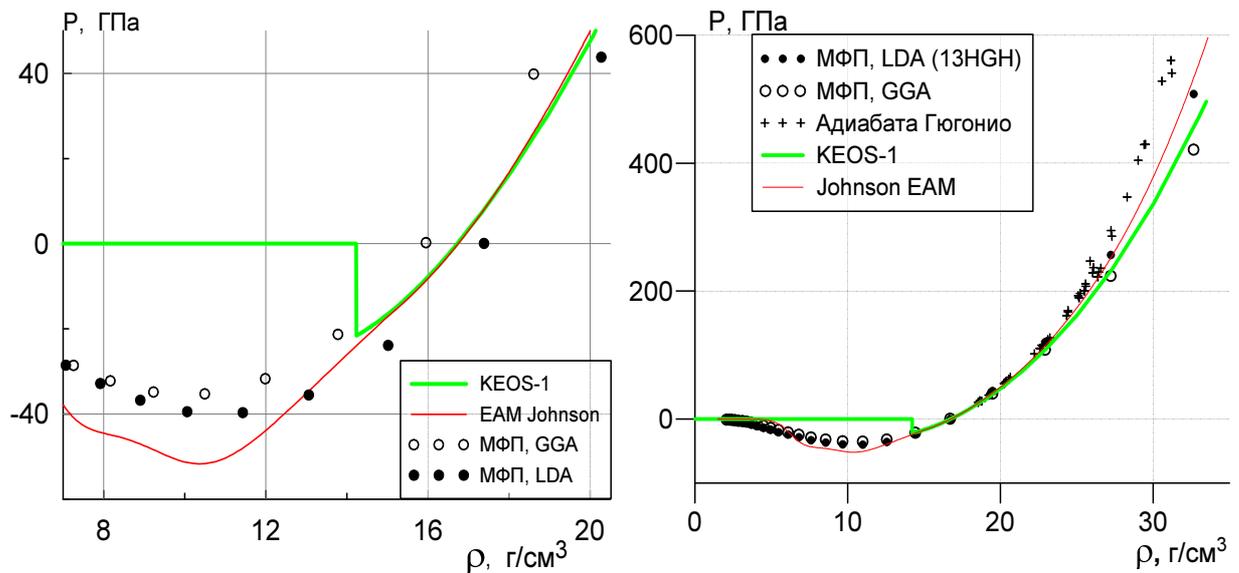


Рис. 3.6: (а) Известно, что расчёты МФП, показанные кругами и ромбами определяют равновесную плотность с равновесной плотностью $\rho_0|_{DFT}$ с несколькими процентами ошибки. Данные LDA представлены ромбами, GGA – с помощью кругов. В то же время результаты расчётов МФП, построенные в переменных относительного сжатия $\rho \rightarrow [(\rho_0|_{exp})/(\rho_0|_{DFT})] \rho$ согласуются хорошо с УрС тантала (голубая кривая $P_{EOS}(\rho)$) и EAM потенциалом Джонсона (красная штриховая линия), как показано на правом графике (b). Скачок давления в функции P_{EOS} при степени расширения $V/V_0 = 1.17$, является приближенным описанием разрушения, происходящего при таком расширении за счёт зарождения пустот в растянутом материале. (b) Кривые давления, аналогичные показанным слева (а), построенные для больших сжатий и растяжений. Они построены вместе с ударной адиабатой Гюгонио, взятой из онлайн-базы [191]. Данные МФП представлены с масштабированием на экспериментальную равновесную плотность.

с помощью расчётов методом КМД и применения модели Дебая по описанию термодинамики кристаллического твёрдого тела. Аналогичное сравнение для тантала показано на рис. 3.6а, где экспериментальные данные и результаты FP-LMTO расчёта (full-potential linear muffin-tin orbitals; полнопотенциальный метод на основе базиса линейных орбиталей со сферической областью электронного остова) находятся в хорошем согласии с нашими результатами, в первую очередь, с кривой PVErv.

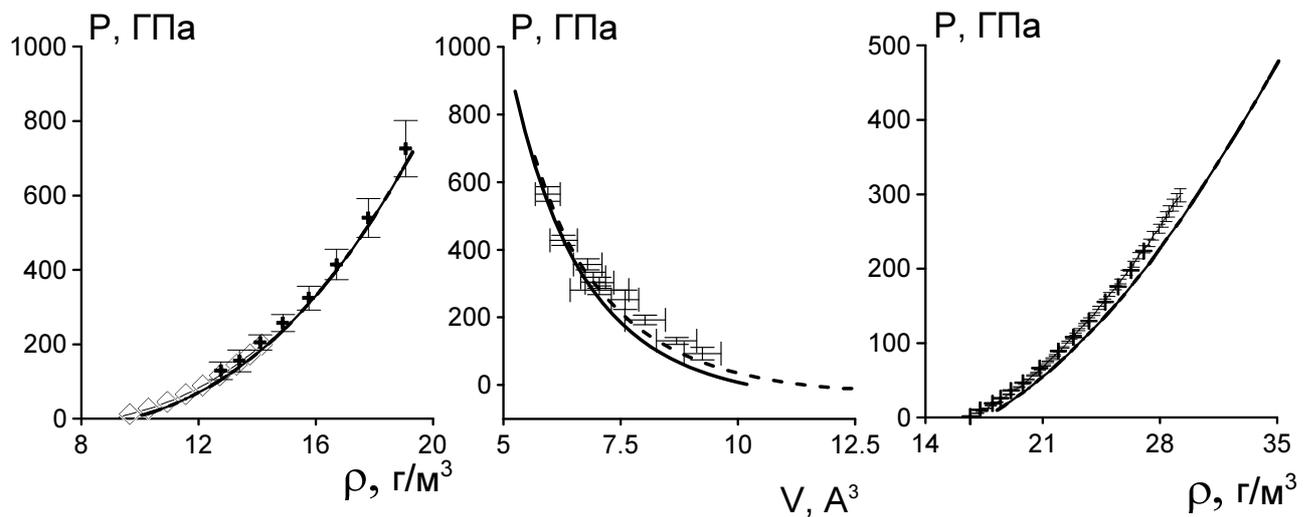


Рис. 3.7: Слева. Расчётная зависимость давления от плотности для сжатой меди на основе приближений для ОКФ в форме LDA (штриховая линия), PBE (штрихпунктирная) и PBE_{rev} (сплошная) в сравнении с данными экспериментов [185](полые ромбы) и [186] (жирные кресты). Посередине. Давление в железе в диапазоне от атомного объёма до мегабарного сжатия для ГПУ (сплошная линия) и ОЦК (штриховая), полученное с помощью ОКФ PBE в методе PAW с рассмотрением $5p^6$ полувалентным зоном в базисе плоских волн, а также по результатам недавнего эксперимента по динамическому сжатию рампой [55], где использовалось ангармоническое приближение для расчёта фактора Дебая-Уоллера. Справа. Расчётная зависимость давления от плотности для сжатого тантала на основе приближений для ОКФ в форме LDA (штриховая линия), PBE (штрихпунктирная), and PBE_{rev} (сплошная) в сравнении с данными эксперимента [185] и расчёта методом FP-LMTO [50](жирные кресты).

3.3 Совмещение влияния сжатия/растяжения и электронного нагрева на термодинамические характеристики металлов

3.3.1 Схема разделения вкладов холодного сжатия/растяжения, нагрева электронов и ионов

В случае гидростатических сжатий/растяжений, проводя расчёты электронных термодинамических свойств МФП, мы также получаем аналогичные холодные кривые, но с ненулевой электронной температурой в диапазоне до 50 000 К. Схожие диапазоны по объёму и электронной температуре были рассмотрены ранее в недавних работах [37, 114]. Поведение электронной внутренней энергии, давления и ПЭС было исследовано в указанных выше диа-

пазонах.

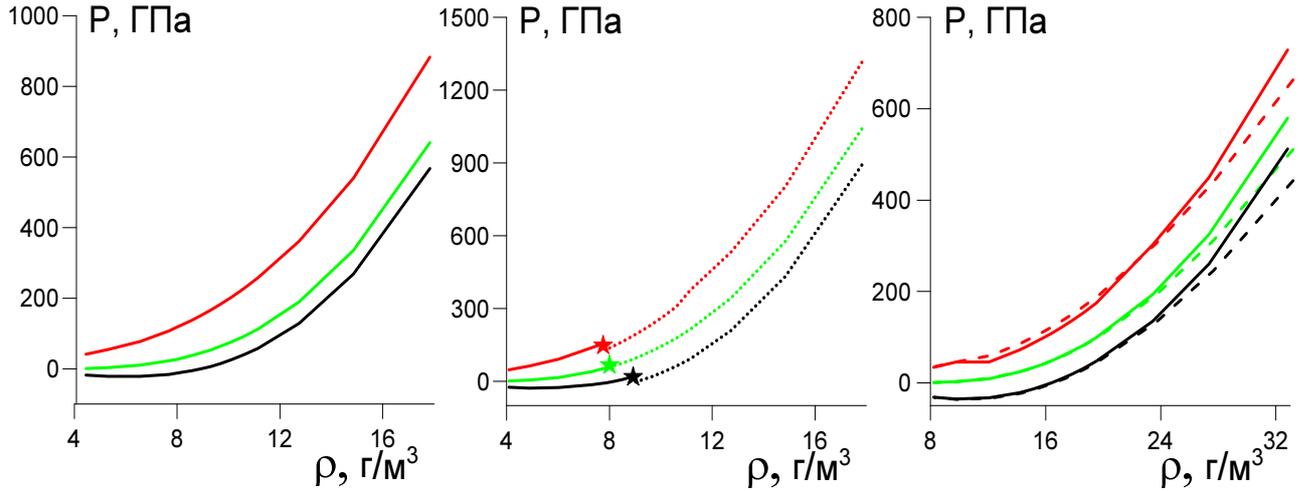


Рис. 3.8: Зависимость давления от плотности при гидростатическом сжатии/растяжении, полученная с использованием ОКФ РВЕ_р с рассмотрением $5p^6$ полувалентной зоны для нескольких фиксированных значений электронной температуры: $T_e=1000$ К (черные линии), 25000 К (зелёные линии), 55000 К (красные линии). Слева: Кривые для меди. Посередине: Случай ГПУ и ОЦК железа. Сплошными линиями показаны зависимости для ОЦК железа, пунктирными – для ГПУ железа. Звёздочками отмечены точки полиморфного ОЦК-ГПУ перехода. Для всех значений T_e различие между кривыми весьма мало. Справа: Кривые для тантала. Добавлены штриховые линии, отвечающие зависимостям, полученным с использованием ОКФ РВЕ.

Мы разделяем вклад, связанный с возбуждением электронов нагревом, от энергии и давления холодного твёрдого состояния, аналогично тому, как это делается в приближении Ми-Грюнайзена для УрС. Энергия и давление в 2Т-УрС представляются как суммы вкладов холодных энергии или давления и электронных тепловых вкладов в эти величины (см. уравнения 3.4 и 3.5). Холодные кривые энергии показаны на рис. 2а. Электронные тепловые вклады $E_e(\rho, T_e)$ и $P_e(\rho, T_e)$ показаны стрелками на рис. 2а. Стрелки сдвигают кривые E и P вверх от холодных кривых, так как величины E и P являются суммами холодных и тепловых вкладов:

$$E(\rho, T_e, T_i = 0) = E(\rho, T_e = 0, T_i = 0) + E_e(\rho, T_e), \quad (3.4)$$

$$P(\rho, T_e, T_i = 0) = P(\rho, T_e = 0, T_i = 0) + P_e(\rho, T_e). \quad (3.5)$$

Здесь электронные тепловые вклады E_e и P_e являются проявлениями возбуждения нагревом только ЭП, что отличает их от известной модели УрС Ми-Грюнайзена, где тепловые вклады

соответствуют равновесному однотемпературному состоянию, т.е. условию равенства температур двух подсистем: $T_e = T_i$.

Для того, чтобы найти 2Т-УрС, двухмерная плотность ρ, T_e была покрыта сеткой $\rho|_i, T_e|_j$ с достаточно малым периодом по плотности $\rho|_{i+1} - \rho|_i$ и электронной температуре $T_e|_{j+1} - T_e|_j$.

Наличие горячих электронов было учтено с помощью использования схемы размывания Ферми-Дирака. Мы провели расчёты 2Т-УрС в диапазоне от двойного растяжения до двойного сжатия и при электронной температуре до 55 000 К.

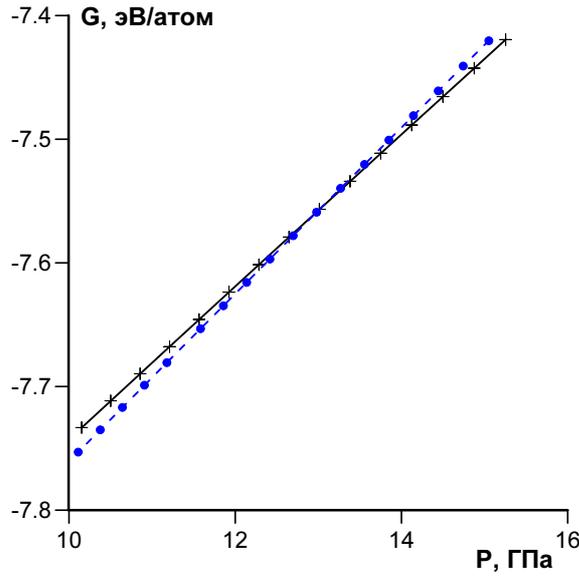


Рис. 3.9: Зависимость энергии Гиббса на кривых зависимости от давления при электронной температуре 300 К для ОЦК и ГПУ железа (синие кружки и чёрные кресты).

Для наших приложений (абляция подразумевает в том числе рассмотрение двухтемпературных эффектов) необходимо изучить влияние конечных ионных температур T_i . Если $T_i > 0$, то мы можем записать:

$$E(\rho, T_e, T_i) = E(\rho, T_e = 0, T_i = 0) + E_G(\rho, T_i) + [E_e(\rho, T_e) - E_e(\rho, T_i)], \quad (3.6)$$

$$P(\rho, T_e, T_i) = P(\rho, T_e = 0, T_i = 0) + P_G(\rho, T_i) + [P_e(\rho, T_e) - P_e(\rho, T_i)], \quad (3.7)$$

либо

$$E(\rho, T_e, T_i) = E(\rho, T_i) + [E_e(\rho, T_e) - E_e(\rho, T_i)], \quad (3.8)$$

$$P(\rho, T_e, T_i) = P(\rho, T_i) + [P_e(\rho, T_e) - P_e(\rho, T_i)]. \quad (3.9)$$

В уравнениях (3.6,3.7) функции $E_G(\rho, T_i), P_G(\rho, T_i) = \Gamma E_G(\rho, T_i)$ заданы в форме приближения Ми-Грюнайзена для тепловых вкладов; $E(\rho, T_e = 0, T_i = 0) = E_{cold}(\rho)$,

$P(\rho, T_e = 0, T_i = 0) = P_{cold}(\rho)$ являются холодными кривыми. Обычно параметр Грюнайна обозначают как Γ . В дополнение к этому параметру, который будем считать отвечающим ионному нагреву Γ , дополнительный электронный параметр Грюнайна Γ_e возникает в уравнении $P_e(\rho, T_e) = \Gamma_e E_e(\rho, T_e)$. Расчёты МФП показывают, что в рассматриваемом случае новый параметр Грюнайна $\Gamma_e \approx 1.1$ заметно меньше ионного параметра: $\Gamma \approx 2$. В модели свободного электронного газа известен следующий результат для электронного параметра Грюнайна: $\Gamma_e = 2/3$.

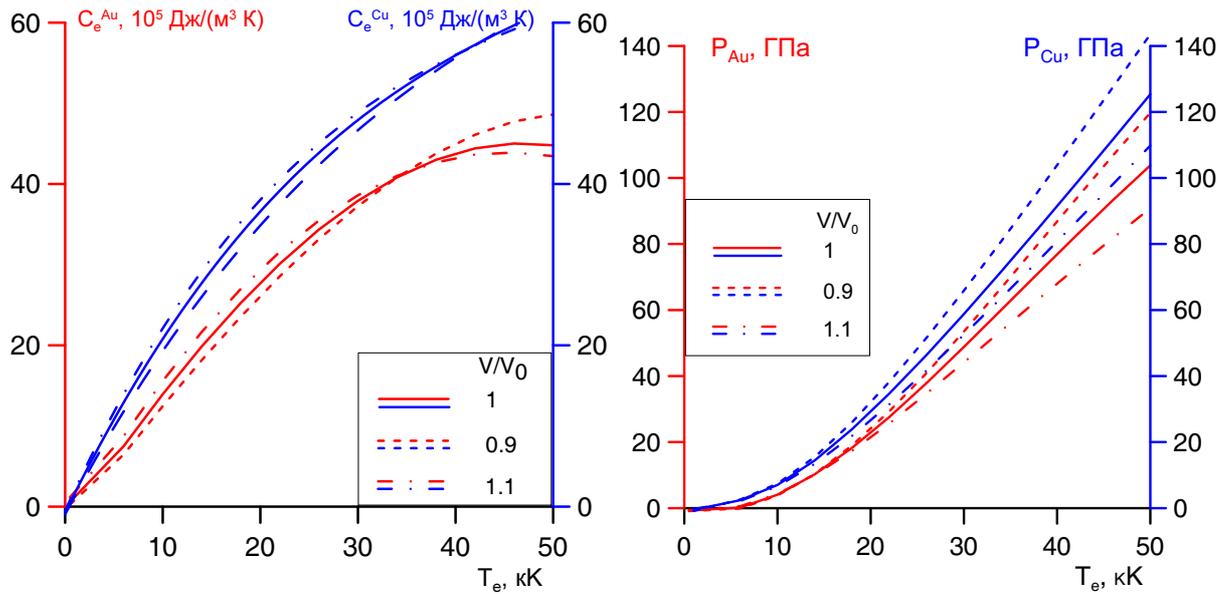


Рис. 3.10: (а) Теплоёмкость меди и золота как функций электронной температуры при равновесных плотностях, соответствующих сжатию $V/V_0 = 0.9$ и растяжению $V/V_0 = 1.1$, показаны чёрной, синей и красной линиями. Три линии для золота обозначены ромбами и другие три линии с кругами соответствуют меди. (б) Вклады нагрева электронов в давление как функции электронной температуры при разных плотностях, которые отвечают разным значениям, определяемым факторами $V/V_0 = 1$ (чёрная линия), $V/V_0 = 0.9$ (синяя линия) и $V/V_0 = 1.1$ (красная). Данные для золота показаны ниже, чем данные для меди.

Электронный вклад также включён в одотемпературное УрС, где подразумевается $T_e = T_i$. Следовательно, мы должны исключить величины $E_e(\rho, T_i)$, $P_e(\rho, T_i)$ во втором слагаемом уравнений (3.6-3.9). В наших расчётах ионные температуры ограничены достаточно низкими значениями, много меньшими, чем температура Ферми. Для такого случая функции $E_e(\rho, T_i)$ и $P_e(\rho, T_i)$ малы.

Функции $E(\rho, T_e, T_i = 0)$ и $P(\rho, T_e, T_i = 0)$ составляют 2Т-УрС и получены с помощью расчётов МФП в пределе нулевой ионной температуры: $T_i \rightarrow 0$. В расчётах МФП для

тантала кристаллическая решётка имела ОЦК симметрию, которая полагалась неизменной. Плотность менялась за счёт варьирования периода решётки. В этом подходе ионы фиксированы в точках, определяемых идеальной решёткой при $T_i = 0$. Одноосные деформации решётки не рассматривались. Похожая работа по поиску 2Т-УрС были проведены недавно для никеля [192] и вольфрама [37, 114]. Экспериментальная равновесная плотность и период решётки при комнатной температуре были равны: $\rho_0|_{expr} = 16.69 \text{ г/см}^3$ и $a_0|_{expr} = 0.33058 \text{ нм}$.

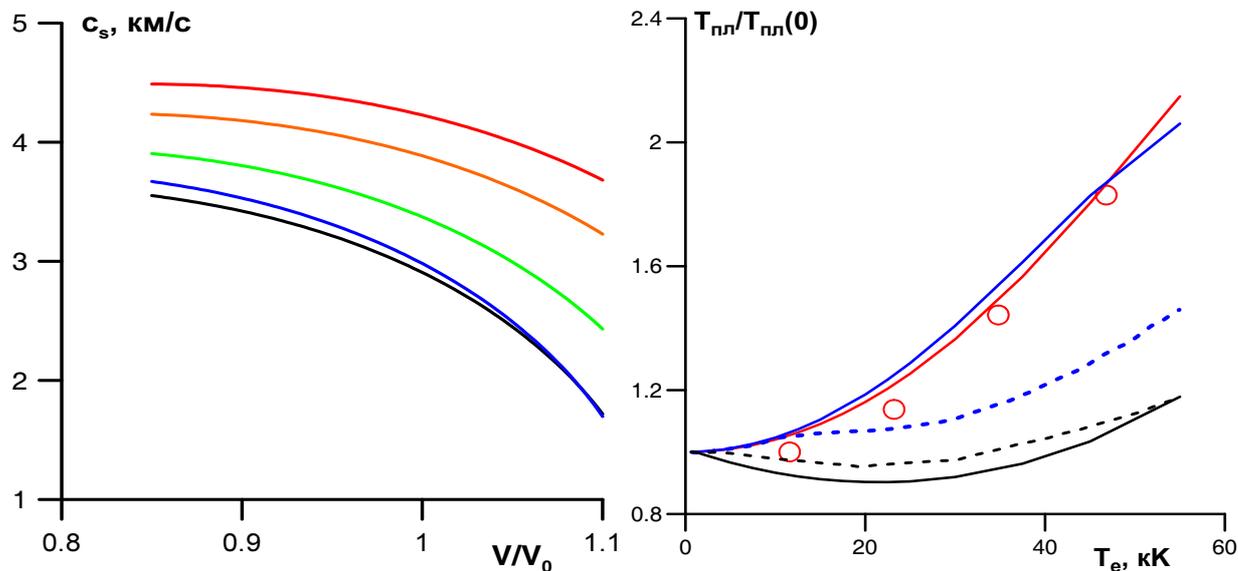


Рис. 3.11: (а) Продольная скорость звука в золоте как функция величины сжатия V/V_0 , полученная для пяти фиксированных электронных температур: 1000 К (чёрная линия), 15000 К (синяя линия), 30000 К (зелёная линия), 45000 К (оранжевая линия), 55000 К (красная линия). (б) Сплошная линия: температура плавления золота, полученная из оценки по критерию Линдемана с помощью рассчитанной продольной скорости звука. Круги: результат, полученный из расчёта фононного спектра в работе [36].

3.3.2 Примеры 2Т-УрС

Результаты расчётов 2Т-УрС для меди, железа и тантала показаны на рис. 3.8 как зависимости давления от плотности при разных значениях электронной температуры. Влияние дополнительно рассмотренных р-электронов полувалентной зоны в PAW подходе в сочетании с ОКФ РВЕ пренебрежимо мало в первых двух случаях, вследствие чего результаты таких расчётов не приведены на рисунке. Только при сильном сжатии тантала, данные для которого представлены на рис. 3.8 справа, различие между изотермами, вызванное учётом $5p^6$ зоны вместе с валентными в базисе плоских волн, является заметным. Положительное

смещение давления из-за роста электронной температуры более значительно для меди, чем для переходных металлов. В случае железа переход из α -фазы с ОЦК решёткой в ϵ -фазу, имеющую ГПУ решётку, не может быть достоверно обнаружен при представленных на рисунке значениях электронной температуры 25000 К и 55000 К. Мы можем объяснить это поведение в железе как следствие снижения влияния решётки на полную энергию металла, когда ЭП становится сильно нагретой.

Отдельной проблемой является наличие полиморфного перехода в железе при гидростатическом сжатии из ОЦК в ГПУ фазу [193]. Разумеется, для полноценного анализа зависимости данного эффекта от электронного нагрева при низких температурах необходимо учитывать вклад в энергию за счёт спинового упорядочения, которое наблюдается в ОЦК, но не в ГПУ фазе [194]. Однако основная область температур в наших исследованиях лежит выше, чем точка Кюри железа (1043 К). Кроме того, при расчёте МФП железа как ферромагнетика с коллинеарно направленными спинами в элементарной ячейке достигается согласие по давлению перехода и при комнатной температуре (см. рис. 3.9) В силу этого имеет смысл привести полученные данные о равенстве энергий Гиббса двух фаз, взятых в зависимости от давления и при фиксированных электронных температурах. Согласно отмеченным на рис. 3.8 звездочками точкам, с ростом электронного нагрева плотность вещества, при которой происходит такой переход падает. Более подробное исследование показывает, что при 1000 К переход происходит при сжатии холодным давлением 8.8 ГПа, при 2000 К - уже лишь 1 ГПа. Выше этой температуры электронное давление только компенсирует отрицательное холодное давление, которое при 4000 К составляет -2.3 ГПа, при 5000 – -8.8 ГПа. Энергия Гиббса в точке перехода также снижается, достигая при 5000 К величины -9.27 эВ/атом. Согласно приведённым здесь значениям давления перехода при разных электронных температурах электронный нагрев влияет на области стабильности полиморфных состояний. В работе [195] эффект фемтосекундного лазерного нагрева был исследован экспериментально на примере кремния, который обладает ещё большим количеством полиморфных фаз при холодном изотропном сжатии.

Для построения рисунка 3.9 потребовалась существенно более подробная сетка состояний сжатия железа. По сравнению с основным расчётом холодной кривой, расчёт энергии Гиббса проводился с использованием на порядок более плотной сетки значений равновесного объёма с шагом $V/V_0 = 0.001$. Оказалось существенным и влияние используемого ОКФ. Аналогичный расчёт с использованием LDA привёл к значительно отличающимся в меньшую сторону значениям давления, при которых наблюдается переход. Использование псевдопотенциала, в котором в качестве валентных рассматривались Zr^6 электроны, позволил

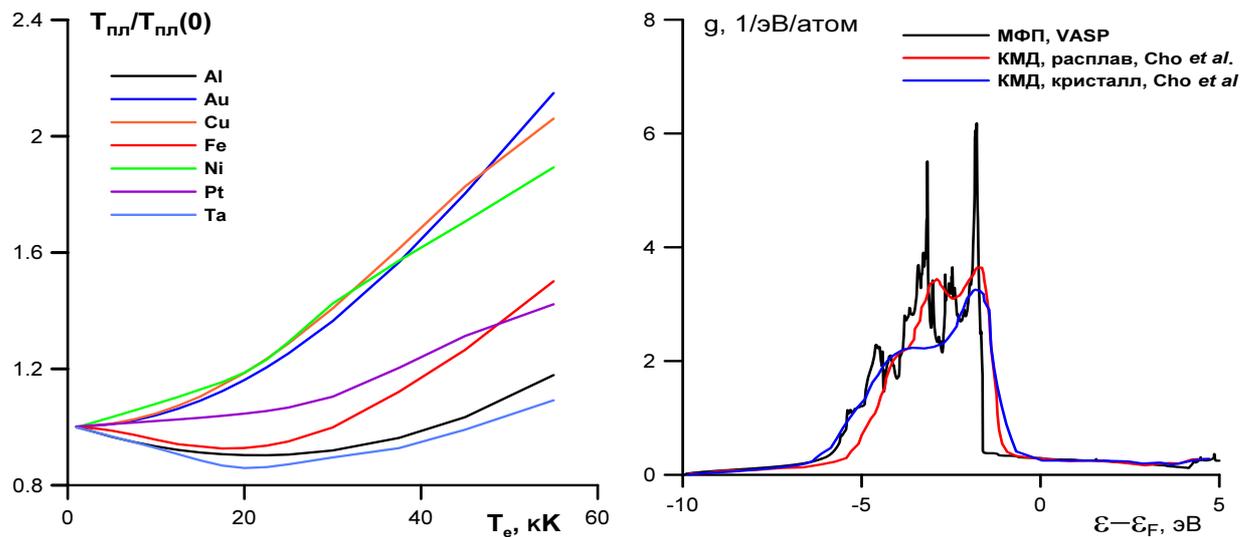


Рис. 3.12: Слева Температура плавления 7 металлов по критерию Линдемана. Показана также кривая, полученная в работе [36] с помощью расчёта фононного спектра методом возмущения функционала плотности. Справа ПЭС меди в жидком и твёрдом состоянии. Чёрная линия соответствует расчёту МФП с применением кода VASP. Синяя и красная линии были получены авторами статьи [44] для твёрдого и жидкого состояний.

достичь хорошего согласия с экспериментом [193] (13 ± 2 ГПа), тогда как в отсутствие $3p$ электронов пересечение происходило при 14 ± 3 ГПа.

Подводя итог под приведёнными данными для полиморфного перехода в железе, можно сделать вывод, что при холодной ИП нагрев электронов выше 2000 К делает нестабильной ОЦК фазу по отношению к ГПУ фазе. При этом нужно оговориться, что поскольку другие встречающиеся на фазовой диаграмме этого металла состояния с разными кристаллическими решётками не рассмотрены, делать вывод о том, что переход ОЦК-ГПУ может произойти уже на бинодали, преждевременно.

3.3.3 Влияние электронного нагрева на свойства ИП

Результаты расчётов МФП для меди и золота электронных теплоёмкостей и вкладов в давление, обусловленных нагревом электронов, показаны на рис. 3.10. Электронная теплоёмкость золота немного выше, чем аналогичная характеристика для меди, но для электронного теплового давления ситуация обратная. В работе [47] обсуждалась роль делокализованных электронов в золоте и был получен полный вклад в давление за счёт нагрева электронов, который находится в количественном согласии с нашими данными. Как электронная теплоёмкость, так и электронное давление почти не зависят от плотности указанных металлов в

диапазоне сжатия от $V/V_0 = 0.9$ до $V/V_0 = 1.1$ при электронных температурах до 50 000 К.

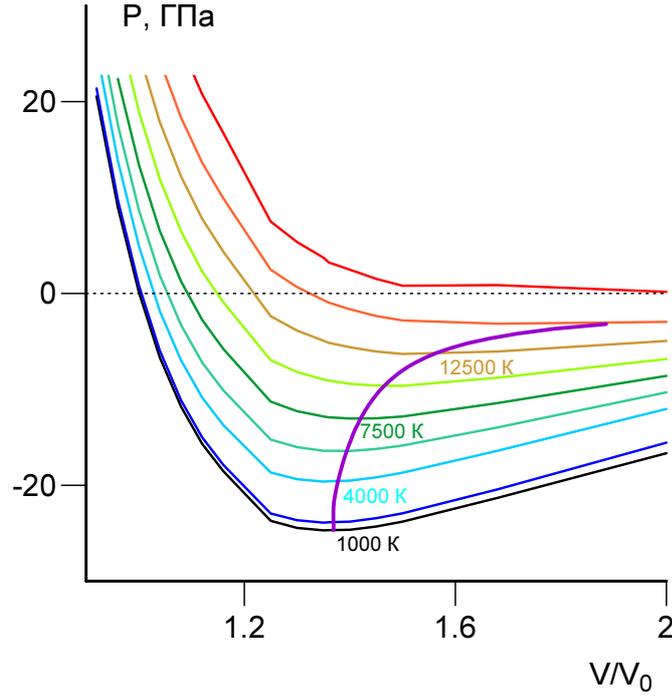


Рис. 3.13: На рис. 3.13 представлены изотермы $T_i = 0$, $T_e = \text{const}$ в плоскости $V/V_0, p$. Они получены с помощью расчётов МФП, проведённых с использованием вычислительного кода VASP. Здесь p – полное давление, $V/V_0 = \rho_0/\rho$, $\rho_0 = 19.3 \text{ г/см}^3$ в случае золота. Представленному набору изотерм соответствуют значения электронной температуры $T_e = 1, 2, 4, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20, 22.5$ и 25 тысяч К. Фиолетовая линия отображает уравнение для спинодали (3.16) Мы видим, что при сильно нагретой ЭП положения минимумов смещаются в сторону больших удельных объёмов от исходного значения $V/V_0 = 1.4$, соответствующего изотерме $T_i = T_e = 0$. При температуре $T_e = 26 \text{ кК}$ минимум выходит из отрицательной области $p < 0$ к положительным давлениям $p > 0$. Зелёные заполненные круги соответствуют кривой равновесия (бинодали).

С другой стороны, некоторые материалы показывают упрочнение, т.е. рост величины упругих констант, с ростом T_e , как показано в работах [36, 114, 156]. Ниже мы будем пренебрегать возможным упрочнением металла при высоких температурах T_e , которое должно быть относительно малым.

Замена $T \rightarrow T_i$ позволяет нам использовать одотемпературный УрС для описания ИП. Расчёты МФП энергии и давления конденсированного состояния с возбуждённой ЭП вместе с движущимися ионами (МД, совмещённая с двухтемпературными расчётами МФП) являются достаточно сложными в проведении, поскольку требуют плотной сетки в трёх измерениях, составляющих пространство $\{\rho, T_e, T_i\}$.

Аналитические выражения для электронных вкладов в плотность внутренней энергии и давление (3.4,3.5) тантала, уже обсуждаемые выше, показаны на рис. 2а и имеют вид:

$$E_e = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{-0.1} \frac{0.09T_{ekK}^2}{1 + 5 \cdot 10^{-4} T_{ekK}^2} (1 + 1.5 \cdot 10^{-5} T_{ekK}^{-2.7}), \quad 10^9[\text{J/m}^3] \quad (3.10)$$

$$P_e = 1.09 (\rho/\rho_0)^{0.05} [0.09 T_{ekK}^2 (-At + 0.5) + (1.4 T_{ekK}^{1.15} - 11)(At + 0.5)] + 0.58259 \quad [\text{GPa}], \quad (3.11)$$

где $At = \arctan[(T_{ekK} - 13)/2]/\pi$, температура электронов T_{ekK} выражена в 1000 К и равновесная плотность была равна $\rho_0 = 16.69\text{g/cm}^3$.

Функции (3.10) и (3.11) дают приближенные аналитические выражения для результатов расчётов МФП. Они используются в нашем 2ТГД моделировании для прослеживания эволюции передачи тепла и гидродинамического движения в облученной мишени тантала. Влияние вариаций плотности вблизи равновесного значения ρ_0 мало для электронных температур, меньших 5 эВ, которые определяют область наших интересов. Но при более высоких электронных температурах, эффекты когезии становятся всё более слабее, чем тепловые, и это происходит уже при $T_e \sim 10$ эВ.

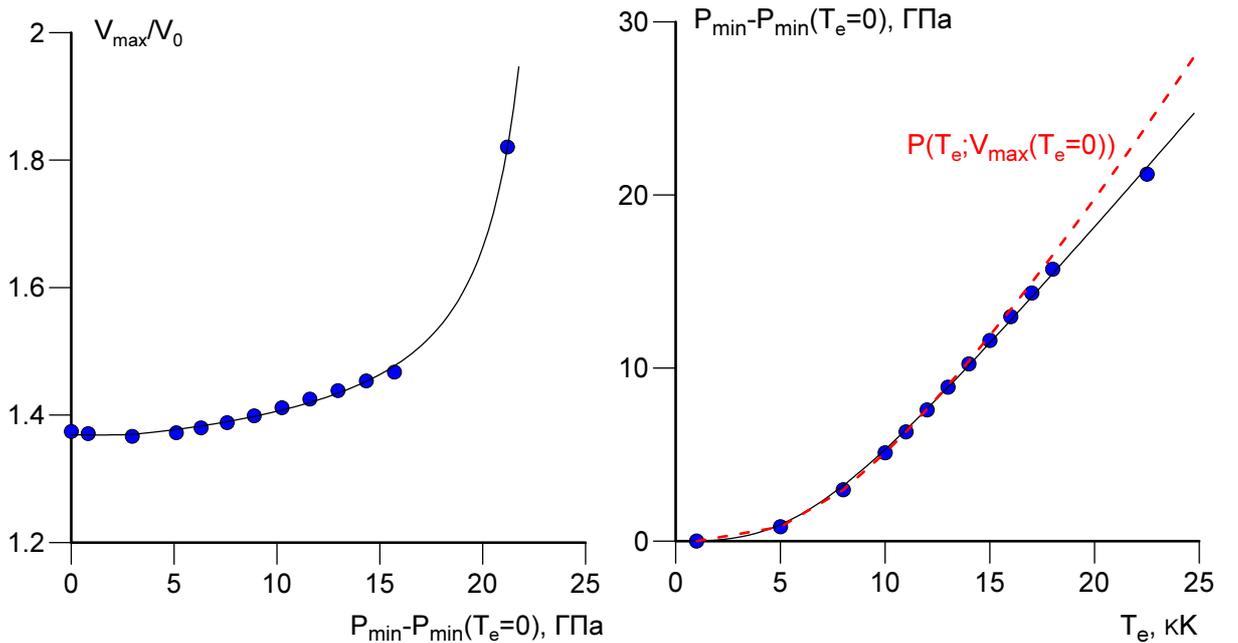


Рис. 3.14: Слева: Сравнение результатов МФП с аппроксимирующим выражением (3.16) для зависимости максимального удельного объёма V_{\max} , при котором золото остаётся механически устойчивым, от величины минимального давления P_{\min} . Мы продлили аппроксимирующую кривую на область более сильных растяжений. Справа: Двухтемпературная спинопаль $p_{\min}(T_e, 0)$ золота и изохора электронного теплового давления при значении сжатия, соответствующего минимуму давления при нулевой температуре $P_{\min}(T_e = 0)$.

Тогда, плотность электронной внутренней энергии E_e и электронное тепловое давление

P_e значительно возрастают вместе с плотностью при фиксированных температурах T_e, T_i .

Мы можем записать $E_G(\rho, T_i), P_G(\rho, T_i)$ в (3.6,3.7) и $E(\rho, T_i), P(\rho, T_i)$ в (3.8,3.9). В этих выражениях, взятых изначально для однотемпературного случая (1Т), мы заменяем общие (в однотемпературном случае) температуры электронов и ионов T на ионную температуру T_i . В конденсированном состоянии зависимости электронных вкладов $E_e(\rho, T_e), P_e(\rho, T_e)$ от плотности ρ достаточно слабы.

Это означает, что электронные вклады слабо влияют на упругие константы. Следовательно, замена $T \rightarrow T_i$, сделанная выше, означает, что мы пренебрегаем влиянием электронной температуры T_e на упругие константы в этом приближении. Влияние электронной температуры T_e на упругие константы является важным в случаях диэлектриков и полупроводников, где ослабление прочности этих веществ в твёрдом состоянии происходит из-за ослабления химических связей вследствие возбуждения электронов зон проводимости, как было показано, к примеру, в работах [36, 196, 197]. В этом причина нетеплового плавления диэлектриков и полупроводников.

Расчёты МФП были выполнены для золота, имеющего ГЦК решётку, в которой находились неподвижные ионы. Плотность золота менялась в результате варьирования периода решётки [37, 84, 114, 192]. Электронные тепловые вклады в энергию E_e и давление p_e были получены вычитанием вкладов холодного сжатия для энергии $E(\rho, T_e = 0)$ и давления $p(\rho, T_e = 0)$ из полных энергии $E(\rho, T_e)$ и давления $p(\rho, T_e)$ в кристалле. Значения $E(\rho, T_e)$ и $p(\rho, T_e)$ для сетки плотности и электронной температуры (ρ, T_e) были получены с помощью вычислительных кодов, в которых был реализован МФП, расчётные параметры приведены далее.

В дополнение к расчётам отклика электронных тепловых свойств на изменение плотности в результате сжатия/растяжения, исследовалось влияние на электронные тепловые свойства одноосных деформаций вдоль направления [100]. Этот расчёт проводился с помощью вычислительного кода VASP. В результате были получены данные о поведении диагональных компонент тензора напряжений при одноосных деформациях в упомянутом направлении и при существенном нагреве ЭП. Целью этого исследования было получить зависимость продольной скорости звука от плотности и электронной температуры. Эта зависимость была получена напрямую из определения продольной скорости звука c_l как квадратного корня отношения упругого модуля C_{11} к плотности ρ :

$$c_l^2 = \frac{C_{11}}{\rho}. \quad (3.12)$$

Упругий модуль C_{11} определялся из соотношения для диагонального компонента тен-

зора напряжений σ_{xx} , где x – индекс оси, вдоль которой проходило деформирование, а V – объём:

$$C_{11} = -V \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial V}. \quad (3.13)$$

Согласно Линдеману [198], температура плавления твёрдых тел может быть определена как температура, при которой колебания ионов решётки достигает некоторой заранее известной для каждого материала величины. Согласно монографии [199], эта амплитуда колебаний x_L ионов, поделённая на расстояние между ионами в решётке, равна для золота 0.1. Переписывая выражение критерия Линдемана в удобной для использования полученных уравнений модулей форме, можем записать:

$$T_{melt} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{2/3} x_L^2 \frac{M_I C_{11}}{k_B \rho}. \quad (3.14)$$

В этой формуле k_B – константа Больцмана, M_I – масса иона металла. Далее мы можем получить зависимость температуры плавления от электронной температуры. Результат вычисления этой зависимости показан на рис. 3.11. Как видно из рисунка, полученные описанным здесь путём данные находятся в удовлетворительном согласии с данными, полученными в работе [36], в которой температура плавления была также получена по критерию Линдемана, но зависимость продольной скорости звука от электронной температуры была определена с помощью расчёта фононного спектра методом возмущений функционала плотности.

Электронная свободная энергия для металла в 2ТС является основным вкладом в сумме тепловой и кинетической энергии поверхностного слоя облучённой мишени. Наш подход [200] основан на двух предположениях, одно из которых состоит в том, что изменения электронной свободной энергии железа с ионной температурой T_i в диапазоне до нескольких 10 тысяч К малы в сравнении с изменениями энергии, вызванными подъёмом электронной температуры до многих эВ при фиксированной плотности. Это означает, что мы пренебрегаем вариациями общих особенностей электронной структуры, вызванных изменением расположения ионов, если плотность остаётся постоянной.

Второе предположение состоит в том, что электронный вклад в энергии и давлении решётки (ионов), пренебрежимо мал. Потому, периоды решётки металла с горячими электронами должны быть постоянными. Но согласно рис. 3.12 (слева) видно, что второе предположение строго выполняется только в металлах с малым числом d-электронов, либо без них. Справедливость первого предположения подтверждается расчётами на основе метода возмущений функционала плотности [44] для ПЭС многих металлов в твёрдом и жидком

состоянии (см. 3.11). В последнем состоянии для почти всех металлов ПЭС не зависит от ионной температуры.

Мы провели ряд расчётов МФП с помощью вычислительного кода VASP и LDA для определения 2Т-УрС золота. Исследования, посвящённые разработке 2Т-УрС различных материалов, были ранее проведены в работах [37, 102, 104, 192]. Результаты наших расчётов представлены на рис. 3.13. В этих вычислениях рассматривалась ГЦК решётка золота, где ионы были фиксированы в их равновесных положениях. Зелёные и красные заполненные круги на рис. 3.13 соответствуют проекции поверхности бинадали в трёхмерном пространстве параметров (ρ, T_i, T_e) 2ТС на плоскость $T_i = 0$.

В результате получения аппроксимирующих данные расчётов на рис. 3.13 для изотерм было получено следующее выражение:

$$p = \rho_0 c^2 (1 - X) / [1 - 0.62(1 - X)]^5 + 25 \exp(-X) T_e^2 + 0.00732 T_i / X \text{ ГПа.} \quad (3.15)$$

В аппроксимации (3.15) величине p соответствует полное давление, c – скорость звука, $X = V/V_0$, T_e – температура электронов в эВ, тогда как T_i взято в К. В уравнении (3.15) три слагаемых. Первое является скорректированным продолжением аналитической формы для давления на ударной адиабате Гюгонио в область отрицательных давлений $p < 0$. Согласно ему задана зависимость для холодного давления только от плотности. Второе и третье слагаемые соответствуют форме УрС Ми-Грюнайзена, но отдельно для электронного и ионного вкладов. Второй вклад, соответствующий электронам, является аппроксимацией проведённых расчётов МФП. В третьем слагаемом дан вклад ионной тепловой энергии. Он определяется с помощью параметра Грюнайзена (для ионов) выражением этой модели $E_i = \Gamma_i 3k_B T_i$. Использовалось значение ионного параметра Грюнайзена $\Gamma_i = 3$ для золота (см. также рис. 3 в работе [31] и [201]). При этом влиянием плотности ρ на ионный параметр Грюнайзена Γ_i пренебрегалось.

Одновременное влияние электронного и ионного нагревов иллюстрируется показанными на рис. 3.13 изотермами. Нужно добавить, что изотермы, минимум на которых приходится на область $p > 0$ рассматриваются как достижимые при сильном нагреве.

Для поведения минимума суммарного давления при нулевой ионной температуре $P = P(V) + P_e(V, T_e)$ в результате обработки данных расчётов МФП было получено следующее уравнение:

$$V_{max}/V_0(P) = A(P_{min} - P^\dagger)^{4/3} + B + \frac{C}{|P_{min}|^{3/2}} \quad (3.16)$$

Выражение (3.16) является обратной функцией для зависимости минимального давления P_{min} от степени растяжения V_{max}/V_0 , поскольку обнаружено, что при низких электронных температурах положение минимума таких изотерм смещается в сторону меньших, а не больших сжатий. Величина P^\dagger в (3.16) отвечает минимальному давлению, при котором величина V_{min} достигает абсолютного минимума. Значения констант в приведённом выше выражении следующие: $A = 0.0010308 \text{ ГПа}^{-4/3}$, $P^\dagger = -21.8 \text{ ГПа}$, $B = 1.3419726$, $C = 2.8231736 \text{ ГПа}^{3/2}$.

Является удобным построить зависимость $V_{min}/V_0(P)$, начав отсчёт давления от точки $P_{min}(T_e = 0)$. На рис. 3.14 показана данная зависимость в более широком диапазоне, чем на предыдущем рисунке. Видно, что уже при повышении давления почти на 25 ГПа за счёт нагрева электронов, теряется устойчивое состояние кристаллической фазы. На правой части рисунка проиллюстрировано поведение самого минимального давления P_{min} как функции электронной температуры. Приведено выражение для аналитической аппроксимации (3.17) полученной из расчётом МФП зависимости. Сравнение с изохорой $P(T_e)$ для объёма, равного V_{max} при $T_e = 0 \text{ К}$, позволяет сделать вывод, что при сильных растяжениях электронное давление является с хорошей точностью функцией только электронной температуры.

$$P_{min}(T_e) = (d^2(d + fT_e^3))^{1/3} - d \quad (3.17)$$

В данной формуле $d = 10.6054227$, $f = 0.0251555$. Поиск оптимальной функциональной зависимости показал, что для $P_{min}(T_e)$ больше соответствует кубический, чем квадратичный рост с электронной температурой. Однако сравнение с красной штриховой кривой показывает, что при низких температурах электронов даже различие функциональных зависимостей не успевает проявиться к тому моменту, как такой рост насыщается. Также необходимо отметить, что аналитическая аппроксимация 3.15 для суммы холодного и электронного теплового давлений учитывает это обстоятельство, поскольку с растяжением зависимость от объёма насыщается.

Таким образом, кроме УрС вычислена спинополь двухтемпературного золота. Полученный результат позволяет сделать вывод, что с ростом электронной температуры могут наблюдаться более растянутые состояния, чем в нормальных условиях. При этом нужно сделать замечание, что значения V_{max} являются теоретическими пределами на растяжение, и разрушение вещества с растяжением происходит раньше, когда достигается предел откольной прочности. Однако исследования [49], в которых наряду с электронным, учитывался и ионный нагрев с помощью широкодиапазонных УрС [202–204], показывают что предел откольной

ной прочности также смещается, как и теоретический с электронным нагревом.

3.4 Проверка данных расчётов МФП для электронных термодинамических характеристик

Были проведены расчёты МФП для ГЦК кристалла золота. Рассматривалось состояние с нулевой температурой решётки. Плотность золота менялась как результат варьирования постоянной решётки [37, 84, 114, 192]. Электронные тепловые вклады в энергию E_e и давление p_e были получены вычитанием из расчётных данных вкладов холодного сжатия в энергию $E(\rho, T_e = 0)$ и давление $p(\rho, T_e = 0)$ из полной энергии $E(\rho, T_e)$ и давления $p(\rho, T_e)$ кристалла. Величины $E(\rho, T_e)$ и $p(\rho, T_e)$ для сетки точек на плоскости (ρ, T_e) были получены с использованием вычислительных кодов, в которых реализован МФП. Детали расчёта соответствуют приведённым в разделе 2.1.

На рис. 3.15 дано сравнение данных расчётов МФП для алюминия, полученных с помощью вычислительного пакета Elk, с предсказаниями модели идеального ферми-газа и аппроксимирующих данные МФП функций. Согласно этой модели $E_e = \gamma T_e^2/2$, и эти зависимости показаны кривыми 1 и 1'. При этом коэффициент γ равен

$$\gamma = (\pi/3)^{2/3} k_B^2 / \hbar^2 m_e n_e^{1/3}. \quad (3.18)$$

Аппроксимирующие расчёты МФП выражения, показанные на рис. 3.15, достаточно хорошо описывают энергию в широком диапазоне температур и плотностей, тогда как модель идеального ферми-газа теряет свою применимость при возросших температурах T_e , что видно из сравнения кривых 1' и 2' на рис. 3.15.

Для алюминия, имеющего 3 валентных электрона и электронную массу $m_s = m_e$ величина γ составляет 92 Дж/м³/К. Для золота, у которого $z_s = 1$ и электронная масса m_e соответствует массе электрона в вакууме, мы получаем $\gamma = 63$ Дж/м³/К, где $n_e = z n$, n численная плотность атомов. Величина $\gamma = 63$ Дж/К²/м³, использованная на рис. 3.15, близка к экспериментально установленному низкотемпературному пределу $\gamma = 67.6$ Дж/К²/м³ [38, 205].

Далее, следует отметить, что функции, аппроксимирующие поведение электронных термодинамических характеристик и используемые для 2ТГД моделирования, должны описывать влияние изменения плотности.

В самом деле, после облучения ультракоротким лазерным импульсом возникают в 2ТС значительные сжатия и разрежения. [206, 207] особенно в случае золота, где ЭИР является весьма длительной.

Является замечательным тот факт, что для электронных температур T_e меньших, чем

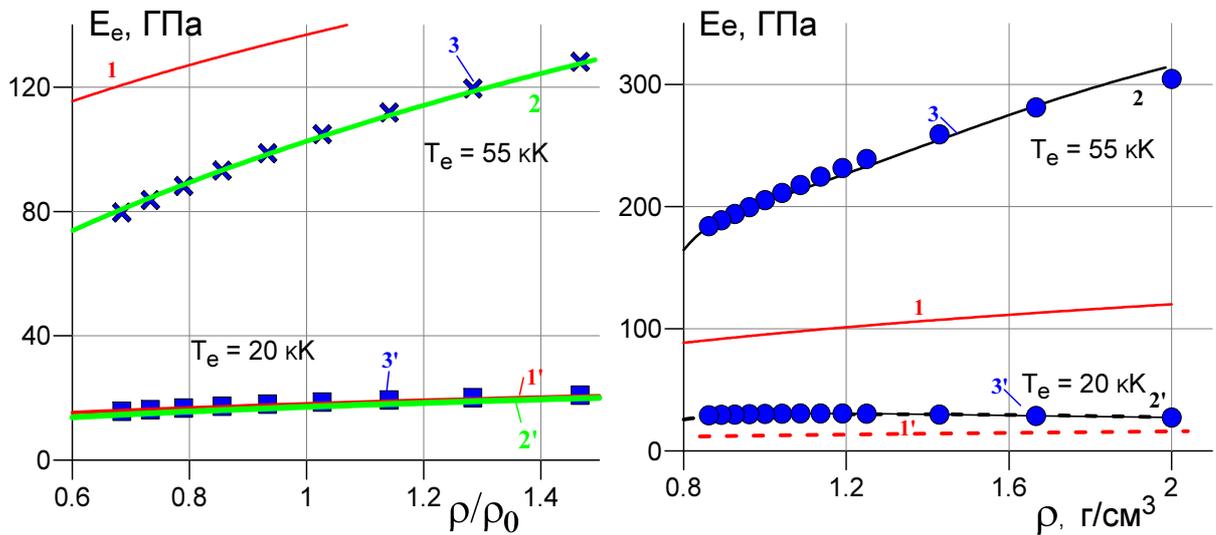


Рис. 3.15: Слева Сравнение данных расчётов МФП и их приближений для Al. Кривые 1 и 1' соответствуют модели идеального ферми-газа с константой $\gamma = 90.5$ Дж/К²/м³ для двух температур T_e , равных 20 и 55 кК, соответственно. Кривые 2 и 2' получены из выражения (3.19) для Al. Кривые 3 и 3' представляют данные расчётов МФП с помощью кода Elk для электронных температур $T_e = 20$ и 55 кК. Справа Сравнение данных расчётов МФП, их аппроксимациям, а также модели идеального ферми-газа при постоянной электронной температуре $T_e = 55$ кК. Кривые 1, 2 и 3 соответствуют модели идеального ферми-газа, аппроксимациям (15)-(16) из работы [85] и расчётам МФП, соответственно.

20 кК, объёмная плотность электронной тепловой энергии E_e немного убывает при умеренном сжатии. В то же время, согласно модели идеального ферми-газа, она должна монотонно расти (см. кривые 1 и 1' на рис. 3.15) как $E_e = \gamma T_e^2/2 \propto m_e z^{1/3} n^{1/3} \propto n^{1/3}$ при постоянной эффективной электронной массе m_e и заряде z , а также фиксированной электронной температуре T_e . Очевидно, что проявление тех же причин, что лежат в поведении энергии Ферми $E_F(n)$ как функции плотности, показанной на рис. 3.1. При более высоких электронных температурах T_e выражение модели идеального ферми-газа $E_e(n, T_e) = \gamma T_e^2/2$ лежит значительно ниже данных расчётов МФП. По этой причине они не могут быть использованы для точных 2ТГД расчётов, необходимых для описания взаимодействия лазера с веществом. При такой температуре наклон кривой, полученной с помощью МФП, становится положительным – плотность электронной энергии на единицу объёма будет расти с плотностью, поскольку ЭП постепенно становится невырожденной.

Аппроксимации расчётов МФП, соответствующие кривым 2 и 2' на рис. 3.15, совмещают

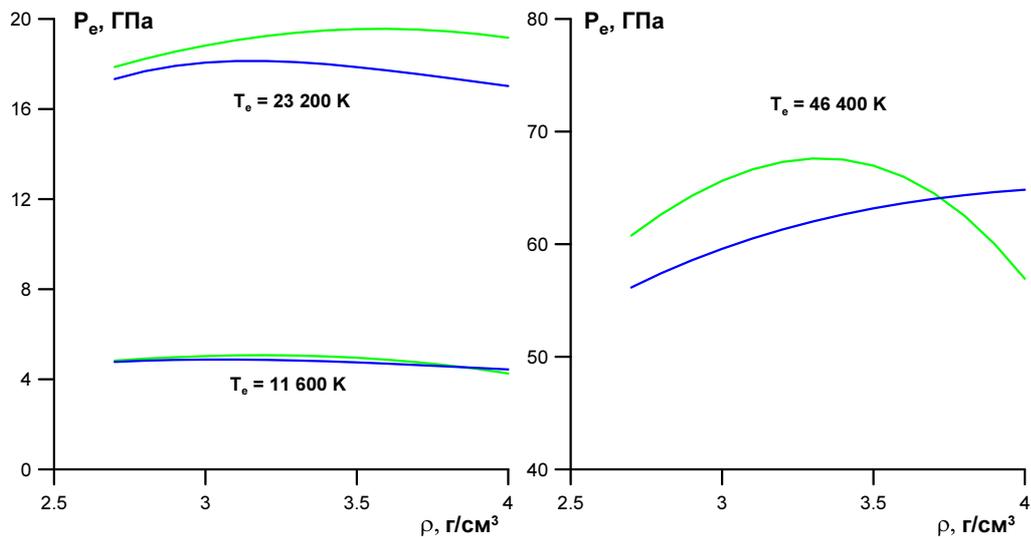


Рис. 3.16: Сравнение результатов FP-LAPW для алюминия (зелёные линии) с данными расчёта методом FP-LMTO, представленными в работе [37] (синие линии). Слева Зависимость электронного теплового давления от плотности при фиксированных электронных температурах $T_e = 11\,600$ и $23\,200$ К. Справа Зависимость от плотности электронного теплового давления в алюминии при электронной температуре $T_e = 46\,400$ К.

асимптотики низких и высоких температур. Они имеют форму:

$$E_e(n, T_e) = \frac{C_{cl}}{\gamma} (\sqrt{C_{cl}^2 + \gamma^2 T_e^2} - C_{cl}), \quad (3.19)$$

где $C_{cl} = (3/2) z k_B n_o x$, $x = n/n_o$, γ определены выражением (3.18). При построении кривых 2 и 2' на рис. 3.15 были использованы значение числа свободных электронов на атом $z = 3$ и масса электрона m_e , равная значению массы в вакууме. Электронная теплоёмкость

$$c = 1/\sqrt{C_{cl}^{-2} + C_{deg}^{-2}}, \quad C_{deg} = \gamma T_e,$$

при постоянном объёме определяется дифференцированием выражения (3.18). Подобные выражения были использованы в ранее проведённых работах по 2ТГД моделированию субпикосекундной абляции [31, 61, 208–210] взаимодействия лазера с веществом в случае алюминия.

Для алюминия также было проведено сравнение с результатами FP-LMTO расчёта, проведённого в работе [37] для алюминия при высоких электронных температурах до $120\,000$ К и двукратного сжатия. В этом случае, согласно рис. 3.16, можно отметить удовлетворительное согласие результатов FP-LAPW расчёта с данными указанной работы [37]. При электронной температуре около $45\,000$ К различие между двумя подходами составляет около 5 ГПа, при этом при сжатии выше 3.5 г/см³ поведение электронного давления в FP-LAPW становится убывающим, тогда как данные [37] показывают сохранение умеренного

роста электронного теплового давления. При более низкой температуре около 23 000 на-
против, данные FP-LMTO расчёта [37] предсказывают убывание давления при достижении
3.5-4 г/см³, тогда как полученный автором результат оказывается почти не меняющимся с
плотностью.

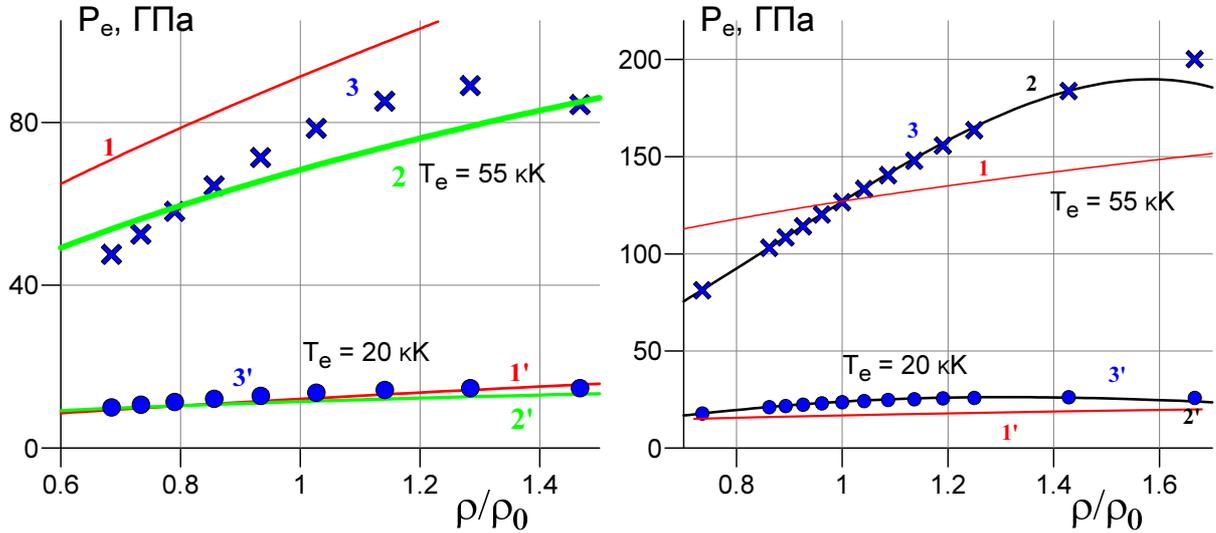


Рис. 3.17: Слева Зависимость плотности электронного теплового давления в золоте от электрон-
ной температуры. Здесь представлены: модель идеального ферми-газа - кривые 1 и 1';
аналитические приближения ([85]) - кривые 2 и 2'; и данные расчётов МФП - кривые 3 и 3'.
Справа Зависимость от плотности электронного давления золота при высоких электронных
температурах T_e .

Рис. 3.17 представляет результаты расчётов МФП, аналитические аппроксимации по
формуле (15) из работы [85], и предсказания модели идеального ферми-газа $p_e = (1/3)\gamma T_e^2$
для электронного вклада в теплое давление в случае золота. Кривые, соответствующие
перечисленным данным, помечены маркерами 3, 3' (расчёты МФП), 2, 2' (аналитические
аппроксимации согласно формуле (16) [85]) и 1, 1' для модели идеального ферми-газа.
Результаты покрывают значений электронной температуры от достаточно малых для рас-
сматриваемых явлений $T_e = 10$ и 20 кК до весьма большой температуры $T_e = 55$ кК.

Является очевидным согласно рис. 3.17 (справа), что модель идеального ферми-газа
справедлива только при температурах ниже ≈ 20 кК. Но даже при $T_e = 20$ кК положи-
тельный наклон зависимости давления от плотности по степенному закону $1/3$ не соответствует
данным расчётов МФП; функция $p_e(n, T_e = 20 \text{ [кК]})$, полученная обработкой проведённых
расчётов МФП, практически не зависит от плотности в рассматриваемом диапазоне см. рис.
3.17.

Модель идеального ферми-газа значительно недооценивает электронное давление при температуре электронов $T_e = 20$ кК. Монотонный рост теплового давления электронов со сжатием по закону $n^{1/3}$ в формуле $p_e = (1/3)\gamma T_e^2 \propto n^{1/3}$, если рассматривать постоянную температуру электронов $T_e = 20$ кК, заряд z и массу электрона m_e , не согласуются с данными МФП по давлению, что показано на рис. 3.17 (слева). При высокой электронной температуре $T_e = 55$ кК давление p_e на рис. 3.17 (справа) возрастает с ростом степени сжатия намного быстрее, чем в идеальном ферми-газе.

В модели идеального ферми-газа электронный параметр Грюнайзена Γ_e равен $2/3$ во всём диапазоне температур T_e , объединяющем вырожденный и классический газы. Температурное поведение электронного параметра Грюнайзена Γ_e для золота, согласно рис. 3.15 и 3.17 может быть охарактеризовано как постепенное снижение значений данного параметра от 0.9 - 1 при 1000 К до 0.55-0.7 при 55 000 К. Отсюда видно, что зависимости от электронной температуры и плотности имеют примерно одинаковое существенное влияние на величину данного параметра. С ростом электронной температуры разброс значений параметра Грюнайзена, достигаемых при разных плотностях, растёт.

Глава 4

Кинетические характеристики электронов металла в двухтемпературном состоянии

Приведено описание предложенной схемы расчета кинетических коэффициентов на основе данных 2ПП и решений КУрБ в ПВР.

В параграфе 4.1 приведены основные выражения электронной кинетики в ПВР и дано обсуждение условий применимости этого приближения. Дисперсионные соотношения для электронов различных зон находятся из предложенного 2ПП. Поиск частоты ЭИС проведен с помощью модели Друде. При рассмотрении электрон-фононного взаимодействия делается пренебрежение в силу квазиупругого приближения процессами переброса электронов из первой зоны Бриллюэна.

В параграфе 4.2 обосновывается пренебрежение d -электронами как каналом переноса, обсуждаются вклады ss - и sd -столкновений в суммарной частоте ЭЭС, а также результирующее влияние таких столкновений на величину коэффициента ЭТ.

В параграфе 4.3 дано обсуждение эффекта электронного экранирования при описании ЭЭС. Обнаружено, что при расчетах величины кинетических коэффициентов металла в 2ТС требуется корректный учет обменно-корреляционных эффектов при ЭЭС, выраженный в правильном определении экранирования кулоновского потенциала для электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействия. С ростом температуры ионов влияние обменно-корреляционных эффектов снижается, но остается заметным.

В параграфе 4.4 дано описание расширения вычислительной схемы для получения термоэлектрических характеристик. Показано, что при высоких электронных температурах

оба вышеуказанных эффекта дают значительный вклад в теплопроводность большинства исследованных металлов.

В параграфе 4.5 приводятся результаты расчета коэффициента ЭТ для простых и переходных металлов. Также показаны результаты сравнения полученных значений кинетических коэффициентов, найденных в двух предыдущих пунктах, с экспериментальными данными и данными вычислений методами КМД. Показано, что данные для коэффициента ЭТ находятся в удовлетворительном согласии с данными расчетов по методу КМД с применением формулы Кубо-Гринвуда.

В параграфе 4.6 дана формулировка модифицированного подхода, основанного на положениях теории КЛТ и предназначенного для описания явления ЭФТ в металлах с нагретой ЭП. Показано, что использование данного подхода в сочетании с предложенной двухпараболической моделью плотности состояний позволяет определить влияние двух валентных зон отдельно. Показано, что коэффициент электрон-фононного теплообмена сильно зависит от изменения плотности электронных состояний, вызванных как гидростатическим деформированием, так и электронным нагревом. Приводятся результаты для коэффициента ЭФТ для всех рассмотренных металлов. Кроме того, даны результаты сравнения с имеющимися экспериментальными данными [39, 42] и расчётными работами [38, 164].

4.1 Использование полуклассического приближения для описания электронной кинетики в металлах

4.1.1 Формулировка соотношений приближения времени релаксации в сочетании с электронным спектром в 2ПП

Решение задачи о переносе тепловой энергии и электрического тока полуклассическими электронами требует знания характерного времени между столкновениями для электронов с различными значениями квазиимпульса. Для определения такого времени необходимо иметь дополнительные предположения, к тем, что составляют условия применимости полуклассического приближения. Эти предположения в наиболее простом и, в то же время, эффективном виде формулируются в рамках ПВР, которое также будет обсуждаться при рассмотрении задачи об определении кинетических коэффициентов.

Начнём обсуждение данного приближения с уже обсуждавшегося в обзоре КУрБ:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = St[f]. \quad (4.1)$$

Условия применимости полуклассического приближения 1.6 и отсутствие действия на электроны во время электрон-ионной релаксации внешних сил, прямо зависящих от времени, позволяют упростить уравнение 4.1:

$$\vec{v} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} = St(f_0, f_1). \quad (4.2)$$

Требуется сделать ещё один шаг, найдя форму интеграла столкновений $St(f_0, f_1)$, которая была бы адекватна выбранной точности рассмотрения данной задачи. Наиболее простым способом для этого оказывается ПВР, в котором делается предположение о том, что релаксация из неравновесного состояния f_1 происходит в заранее известное и не зависящее от вида начального возмущения состояние с функцией распределения f_0 за время $\tau(\vec{k})$, в общем случае зависящее от волнового вектора частицы \vec{k} . Таким образом, имеет место следующее выражение для интеграла столкновений:

$$\vec{v} \frac{\partial f_1}{\partial \vec{r}} = -\frac{f_1 - f_0}{\tau(\vec{k})} \quad (4.3)$$

Сравнивая левую часть исходного уравнения 4.1 с правой в уравнении 4.3, можно увидеть, что сделанное предположение о форме интеграла столкновения отвечает экспоненциальному затуханию возмущения, где обратное время релаксации $\nu(\vec{k}) = \tau^{-1}(\vec{k})$ выступает

в качестве инкремента. Тогда условия применимости ПВР можно сформулировать в виде двух условий, согласно [133]. Первое условие будет означать, что каждое столкновение существенно меняет состояние сталкивающихся частиц, что приводит к быстрому исчезновению информации о начальном неравновесном состоянии системы, что отражается в экспоненциальном затухании возмущения со временем. Второе условие гласит, что известна форма равновесной функции распределения вне зависимости от начальных условий и она соответствует распределению Ферми-Дирака.

В общем случае выражение для времени релаксации имеет вид, получаемый согласно нестационарной теории возмущений [211]:

$$\tau^{-1}(\vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \int V^2(\vec{q}) * S(\varepsilon(\vec{k}_1), \varepsilon(\vec{k}_1^{\parallel}), \varepsilon(\vec{k}_2), \varepsilon(\vec{k}_2^{\parallel})) \delta(\varepsilon(\vec{k}_1) + \varepsilon(\vec{k}_2) - \varepsilon(\vec{k}_1^{\parallel}) - \varepsilon(\vec{k}_2^{\parallel})). \quad (4.4)$$

Эта формула записана для случая парных столкновений между электронами, в случае взаимодействия электрона с фононом она должна быть переписана с учётом того, что при взаимодействии фонон либо испускается, либо поглощается:

$$\tau^{-1}(\vec{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \int W^2(\vec{q}) * (S_1(\varepsilon(\vec{k}_1), \varepsilon(\vec{k}_1^{\parallel}))N(\omega(\vec{q})) + S_2(\vec{k}_1, \vec{k}_1^{\parallel}))\delta(\varepsilon(\vec{k}_1) - \varepsilon(\vec{k}_1^{\parallel}) \pm \hbar\omega(\vec{q})). \quad (4.5)$$

В выражениях 4.4, 4.5 использованы обозначения для Фурье-образов операторов электрон-электронного $V(\vec{q})$ и электрон-фононного взаимодействия $W(\vec{q})$. Здесь нужно обратить внимание, что и $V(\vec{q})$, и $W(\vec{q})$ определены зависящими только от переданного импульса, что означает рассмотрение взаимодействия между частицами локальным. Выражения для статистических факторов S, S_1, S_2 отвечают вероятностям электронных переходов из состояний с начальными импульсами \vec{k}_1, \vec{k}_2 в состояния с конечными импульсами \vec{k}_1^{\parallel} и \vec{k}_2^{\parallel} . Разбиение на два фактора S_1 и S_2 отвечает возможности как спонтанного процесса испускания фонона, так и вынужденных процессов поглощения и испускания, при этом становится необходимым знать статистический фактор и для фононов $N(\omega(\vec{q}))$. Две δ -функции в выражениях 4.4, 4.5 отражают учёт только тех процессов, в которых сохраняется энергия.

Выражения для $V(\vec{q}), W(\vec{q}), S, S_1, S_2$ и $N(\vec{q})$ имеют следующий вид. Для электрон-электронного кулоновского взаимодействия оператор в импульсном (Фурье-) представлении можно записать, как

$$U(\vec{q}) = \frac{4\pi e^2}{q^2 \epsilon(\vec{q})}. \quad (4.6)$$

В случае же электрон-фононного взаимодействия оператор в импульсном пространстве получается в результате рассмотрения этого взаимодействия в качестве возмущения [212], так что во втором порядке можно вывести выражение:

$$W(q) = \frac{\pi q^2}{\rho V \omega(q)} \left(\frac{4\pi e^2 \hbar^2 n_{at}}{q^2 \epsilon(\vec{q})} \right)^2 \quad (4.7)$$

Важно, что электрон-фононное взаимодействие стремится к нулю при уменьшении передаваемого импульса до нулевого значения, чего не происходит с электрон-электронным взаимодействием. Для статистических факторов необходимо указать выражения, соответствующие s-s, s-d и электрон-фононному взаимодействию. Далее будет показано, что перенос заряда и энергии во всех рассмотренных в данной работе случае будет осуществляться посредством s-электронов, поэтому электрон-фононному взаимодействию будет также соответствовать обозначение s-ph, и тогда как в расплаве взаимодействие с ионами – s-i. В случае s-s столкновения как для любого упругого столкновения частиц одного сорта будет верным:

$$S_{s-s} = f(\epsilon_2)(1 - f(\epsilon'_1))(1 - f(\epsilon'_2)) + f(\epsilon'_1)f(\epsilon'_2)(1 - f(\epsilon_2)) \quad (4.8)$$

Здесь ϵ_2 - энергия второго сталкивающегося электрона, а ϵ'_1 и ϵ'_2 - энергии электронов после столкновения. Если же сталкивающиеся электроны относятся к разным зонам, то выражение для статистического фактора принимает вид:

$$S_{s-d} = f_d(\epsilon_2)(1 - f_s(\epsilon'_1))(1 - f_d(\epsilon'_2)) + f_s(\epsilon'_1)f_d(\epsilon'_2)(1 - f_d(\epsilon_2)). \quad (4.9)$$

Как видно из соотношения 4.9, все изменения по сравнению с выражением 4.8 сводятся к указанию индексов зон таким образом, что статистический фактор записывается для случая, когда рассматривается столкновение s-электрона с заранее известной энергией ϵ_1 .

Наконец, в случае ЭИС статистический фактор записывается в виде:

$$S_{s-ph} = (1 - f(\epsilon'_1))f(\epsilon_1) + N(\omega)((1 - f(\epsilon'_1))f(\epsilon_1) - (1 - f(\epsilon_1))f(\epsilon'_1)), \quad (4.10)$$

где

$$S_{1,s-ph} = (1 - f(\epsilon'_1))f(\epsilon_1) \quad (4.11)$$

есть вклад спонтанного испускания фонона электроном с энергией ϵ_1 , а вынужденным процессам соответствует

$$S_{2,s-ph} = N(\omega)((1 - f(\epsilon'_1))f(\epsilon_1) - (1 - f(\epsilon_1))f(\epsilon'_1)). \quad (4.12)$$

При рассмотрении вынужденных процессов s-ph взаимодействия необходимо учитывать распределение фононов, которое даётся распределением Бозе-Эйнштейна:

$$N(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T_i}} + 1}. \quad (4.13)$$

Важно понимать, что Фурье-образы операторов являются зависимыми от импульсов частиц, а в выражениях для статистических факторов и "золотом правиле" используются энергии электронов и фононов. Поэтому использование выражений 4.4, 4.5 требует знания электронного и фононного законов дисперсий.

Решение уравнения 4.3 становится более простым, если считать, что, во-первых, градиент внешнего поля (температуры электронов) достаточно мал, и поэтому можно пренебречь зависимостью времени релаксации от положения в пространстве. Во-вторых, время релаксации не должно зависеть от направления импульса электрона, только от его модуля или, другими словами, от энергии. Эти условия обсуждаются в известной книге Ашкрофта [133]. Они позволяют провести линеаризацию первой поправки f_1 к функции распределения в ПВР. Благодаря этому можно получить достаточно простые соотношения для электронных кинетических коэффициентов. Так, выражение для вклада в ЭТ, определяемого электрон-электронными столкновениями есть [133]:

$$\kappa_{ee} = L_{22} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}} \quad (4.14)$$

Выражение 4.14 записано через элементы матрицы Онзагера:

$$L_{ij} = \frac{(-1)^{i+j} e^{4-i-j}}{3\pi^2 \hbar^2 T_e^{j-1}} \int (\varepsilon - \mu)^{i+j-2} \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \tau(\varepsilon) \frac{k^2(\varepsilon) d\varepsilon}{k'(\varepsilon)} \right) \quad (4.15)$$

Здесь e - заряд электрона, $k'(\varepsilon)$ - производная зависимости модуля импульса по энергии. При получении выражения 4.15 учитывалось, что $\vec{v} = \hbar^{-1} \partial \varepsilon / \partial \vec{k}$.

Итак, получены выражения для матрицы коэффициентов Онзагера на основе полуклассического приближения и ПВР. Далее они будут использоваться в расчётах, интересующих при решении задачи о субпикосекундной абляции кинетических коэффициентов.

4.1.2 Условия применимости полученных выражений для вклада ЭЭС

Нужно также отметить, что представленные формулы использованы в настоящей работе с учётом двух дополнительных предположений, одно из которых состоит в том, что вклад

процессов переброса, сопровождающихся удалением электрона из первой зоны Бриллюэна, в которой столкновение рассматривается, не будет далее рассматриваться. Второе предположение, которое будет проверено в следующем разделе 4.2, есть утверждение о том, что процессы переноса происходят практически полностью за счёт s-электронов, и поэтому вкладом в ЭТ за счёт d-электронов как переносчиков энергии и заряда можно пренебречь.

Совокупность выражений (4.5, 4.6, 4.8, 4.9, 4.14, 4.15) позволяет рассчитывать парциальные вклады s-s и s-d столкновений. Если эти частоты не слишком велики, или, что более точно, если длины пробега между такими столкновениями, определяемые как $l_{ss(d)} = \sqrt{v_s^2}/\nu_{ss(d)}$, значительно больше, чем среднее межатомное расстояние, тогда мы можем их рассматривать как независимые, пользуясь правилом Маттиссена [133]. Это позволяет определить полную частоту ЭЭС через сумму парциальных частот ν_{s-s} и ν_{s-d} . Эти частоты определяются через парциальные вклады в ЭТ по формуле, следующей из модели Друде:

$$\nu_{ss} = \frac{C_s v_s^2}{3(\kappa_{ss})}; \nu_{sd} = \frac{C_s v_s^2}{3(\kappa_{sd})}. \quad (4.16)$$

Входящая в выражение (4.16), а также в определение средних длин пробега величина v_s^2 есть средний квадрат скорости электрона. Она рассчитывалась согласно следующей формуле:

$$v_s^2 = \frac{2}{m_s} \int_{\varepsilon_s}^{+\infty} \frac{g_s(\varepsilon')(\varepsilon' - \varepsilon_F)}{1 + e^{\frac{\varepsilon' - \mu}{k_B T_e}}} d\varepsilon'. \quad (4.17)$$

Здесь m_s и ε_s – эффективная масса и минимальная энергия s-электрона, значения которых для рассматриваемых металлов обсуждались в главах 2 и 3. ε_F – энергия Ферми рассматриваемой системы. Упомянутая в (4.16) величина C_s – объёмная теплоёмкость валентных s-электронов металла.

В результате согласно правилу Маттиссена для суммарной частоты $\nu_s = \nu_{ss} + \nu_{sd} + \nu_{si}$ мы имеем согласно модели Друде:

$$\kappa_s = \frac{C_s v_s^2}{3\nu_s}. \quad (4.18)$$

Пользуясь совпадением числителей в соотношениях (4.16) и (4.18), можно записать выражение для итоговой частоты, минуя определение входящих в эти числители величин:

$$\frac{1}{\kappa_s} = \frac{1}{\kappa_{ss}} + \frac{1}{\kappa_{sd}} + \frac{1}{\kappa_{si}}. \quad (4.19)$$

4.1.3 Определение вклада ЭИС в модели Друде

Итак, получено выражение (4.19) для ЭТ. Остался открытым вопрос о получении вклада ЭИС. Его получение основано на применении модели Друде в сочетании с экспериментальными данными для удельного электросопротивления:

$$\nu_{si} = \frac{e^2 n_s}{m_s} \rho_{e|expt}. \quad (4.20)$$

Экспериментальные данные, такие как, например [68],[67], относятся к удельному электросопротивлению $\rho_{e|expt}$, получаемому для металлов в твёрдом и жидком состоянии. Использование соотношения 4.20 несёт в себе ряд допущений. Во-первых, экспериментальные данные относятся к веществам, измеряемым при изобарических условиях. При СПЛН в начале 2ТС в слой прогрева ещё не наступает разгрузка возникших напряжений в силу того, что ещё не достигнуты акустические времена. По этой причине значительная часть 2ТС происходит в изохорических условиях. Таким образом, с ростом температуры будет увеличиваться ошибка за счёт того, что расстояние на фазовой диаграмме между изохорой для объёма при нормальных условиях и изобарой атмосферного давления будет расти. Во-вторых, выражение 4.20 содержит упрощение зависимости от частоты ЭИС по сравнению с исходной моделью Друде. Действительно, исходно в данной модели выполняется:

$$\sigma_e = \frac{n_s e^2}{\nu_{si} + \nu_{sd}}. \quad (4.21)$$

Поскольку мы всегда рассматриваем ионные температуры ниже 10000 К, то, учитывая представленные ниже данные, опубликованные также в работе [192], мы можем с хорошей точностью пренебречь вкладом s-d столкновений, поскольку он весьма мал при таких температурах ионов.

Третье допущение состоит в том, что, как уже было упомянуто, мы на основании данных, которые представлены в разделе 4.2, пренебрегаем d-электронами как переносчиками тепла и заряда.

Мы будем рассматривать температуры ионов выше температуры Дебая, что важно для использования модели Друде при выражении частот ЭИС.

Нужно также отметить, что не всегда экспериментальные данные позволяют описать полностью диапазон ионных температур, максимум которых достигается при завершении 2ТС и доходит до 5000 - 7000 К при вложении энергии на уровне порога абляции [44]. В этом случае экспериментальные данные экстраполируются с верхним пределом для удельного электросопротивления в модели Иоффе-Регеля [213]:

$$r_{max} = \frac{m_s v_F}{e^2 n_s a} \quad (4.22)$$

Здесь a – период решётки в качестве характерного межатомного расстояния. Величина скорости Ферми v_F возникает вследствие того, что в исходном выражении для связи частоты ЭИС и удельного электросопротивления (4.20) после замены $\nu_{si} = \sqrt{v_s^2}/l_{si}$ возникает зависимость от среднего квадрата скорости s-электрона и его длины пробега. В предельном случае длина пробега равна характерному межатомному состоянию. Выражение для предела удельного электросопротивления носит оценочный характер. До сих пор нет данных о его экспериментальном достижении, напротив, есть статистическая закономерность [213], свидетельствующая, что максимальное удельное электросопротивление, наблюдаемое в эксперименте, составляет около 1/3 от предела в модели Иоффе-Регеля. Поэтому нет причин для того, чтобы уточнять характерное межатомное расстояние или среднюю электронную скорость, если речь идёт о коэффициентах порядка 2. Тем не менее, несмотря на замечание о недостижимости в экспериментах этого значения, мы оставляем этот предел при экстраполяции, поскольку упомянутые здесь эксперименты относятся к веществам в равновесном состоянии при температурах $T_e = T_i < 10^4$ К, а в нашем случае температуры ионов и электронов могут быть выше.

4.1.4 Обсуждение недостатков реализации расчёта вклада ЭИС

Конкретные детали определения частоты ЭИС будут также обсуждаться в разделе 4.2. В завершение обсуждения метода по поиску этой величины, нужно отметить, что данный метод является несомненно наиболее слабым местом всей двухпараболической модели в концептуальном смысле, поскольку переводит, по крайней мере, ту её часть, что направлена на расчёт ЭТ в статус полуэмпирической модели, тогда как остальные части базируются на данных расчётов МФП и аналитических моделей. Здесь можно отметить, что существуют аналитические и первопринципные методы определения вклада в ЭТ и электросопротивление, такие как применение формулы Кубо-Гринвуда в сочетании с КМД [144, 145, 157, 214], подход Займана, выводящийся так же, как и формула Кубо-Гринвуда в рамках теории линейного отклика [215–217]. Однако в каждом из упомянутых случаев возникает необходимость в использовании численных расчётов либо матричных элементов оператора квазиимпульса электрона на основе МФП для ЭП в сочетании с МД для ИП, либо структурного фактора также на основе МД. В случае расчётов по Кубо-Гринвуду мы имеем дело с первопринципным подходом, который даёт, по мнению авторов, наиболее достоверные данные для кинети-

ческих свойств металлов, включая неравновесные и высокотемпературные области фазовой диаграммы. Единственным местом для сомнений в таких расчётах остаётся то, насколько адекватно описывается вклад ЭЭС, который становится важен при высоких температурах, через ОКФ, в подавляющем большинстве случаев параметризованные для случая нулевой температуры. Согласно недавней работе [157] более точное описание данных об электросопротивлении алюминия при высоких температурах происходит после внедрения аналитической поправки на ЭЭС. Проблема использования этого подхода состоит в том, что вычислительные затраты при его использовании делают проведение всех необходимых расчётов задачей, едва ли осуществимой при нынешнем быстродействии вычислительных кластеров. В большинстве работ, посвящённых таким расчётам [35, 144, 145, 157] расчёт проводится для нескольких изохор с около десяти расчётных точек на каждой. В случае описания неравновесного по температурам подсистем состояния, которое по завершению 2ТС может иметь объём, отличающихся от исходного, общее число уникальных термодинамических состояний возрастает примерно на порядок, так как покрыть сеткой точек, отвечающих этим состояниям, нужно уже не двухмерную, а трёхмерную область фазовых состояний (V, T_i, T_e) . Также необходимо отметить, что для ряда переходных и благородных металлов является насущным вопрос о принципиальной возможности достижения сходимости по ряду параметров, в частности, по числу частиц в суперячейке. В недавно опубликованной и не относящейся по содержанию к данной работе статье автора [218] на примере меди было показано, что при доведении числа частиц в суперячейке до 108 атомов говорить о сходимости ещё рано. В диссертационной работе Д.В. Князева [219], посвящённой расчётам методом КМД по формуле Кубо-Гринвуда электропроводности и ЭТ таких веществ, как алюминий и полимер CH_2 , установление сходимости для алюминия потребовало кубической суперячейки с 1372 атомами. Можно с уверенностью утверждать, что для меди расчёт с таким числом атомов в настоящее время не представляется возможным хотя бы в силу того, что в этом случае необходимо описание в плоских волнах одиннадцати, а не трёх валентных электронов для каждого атома. Причины, указанные в этом абзаце, можно рассматривать как обоснование того, почему автор, целью которого было в том числе построение модели кинетических характеристик металлов с различной зонной структурой, находящихся в состоянии сильного электронного нагрева, не считает возможным полноценное замещение используемого метода по определению частоты ЭИС первопринципными расчётами.

Что касается расчётов по формуле Займана, то здесь проблема лежит в плоскости обоснования ряда используемых допущений в рамках такого расчёта. Во-первых, нужно доказать, что потенциал межатомного взаимодействия будет пригоден для получения коррект-

ного структурного фактора в столь широкой по температурам области фазовой диаграммы. Скорее всего, такая задача потребует разработки собственного потенциала, поскольку известные из литературы потенциалы, как правило в форме ЕАМ (embedded atom method, [220]), создаются для описания конкретных термодинамических условий. Такой потенциал должен воспроизводить изменение расположения ионов при сильном электронном нагреве, как, например, было сделано в работе [47, 113]. Однако изменение формы потенциальной ямы вместе с электронной температурой будет означать, что в слое частиц, температура которых меняется в зависимости от их положения и времени, нужно вводить дополнительное условие на сохранение энергии [221], поскольку электронная температура в потенциале выступает в данном случае как внешний параметр.

Во-вторых, использование наиболее употребительного в расчётах по формуле Займана борновского приближения, позволяющего заменить с точностью до постоянного множителя дифференциальное сечение рассеяния в точной формулировке на квадрат оператора взаимодействия строго говоря не имеет достаточных оснований, поскольку при рассматриваемых энергиях сталкивающихся частиц и действующих на них потенциалов взаимодействия предположение о малости последнего по сравнению с первым будет выполняться для плазмы при более высоких температурах, чем типичные в данном случае 10^4 К. К примеру, в работе [216] были опробованы методы квазиклассики и решения трансцендентного уравнения на условие сшивки по сдвигу фазы волновой функции сталкивающейся частицы, возникающего в теории рассеяния в нерелятивистской квантовой механике [211]. Определение же псевдопотенциала, позволяющего корректно решить задачу о рассеянии электрона в поле ядра и электронов атомного остова, потребует множества расчётов МФП и по методу КМД, поскольку нет оснований быть уверенным в том, что в жидкости характерное распределение электронной плотности вблизи иона будет совпадать со случаем твёрдого тела. Требуемое число расчётов будет тем же по порядку, что и в случае расчётов по Кубо-Гринвуду.

Упомянутые выше два обстоятельства являются достаточно высокой платой за внешнюю простоту формулы Займана, что превращает расчёт по ней сопоставимым по вычислительным требованиям с расчётом по формуле Кубо-Гринвуда, если мы хотим, чтобы такой расчёт обеспечивал примерно такую же достоверность. Конечно, сам по себе аргумент о сильно возросшей вычислительной сложности задачи нельзя воспринимать как полностью оправдывающий использование автором содержащего множество названных выше допущений метода определения ν_{si} на основе соотношений Друде и данных экспериментов. Однако, стоит отметить, что сравнение с опубликованными данными по теплопроводности алюминия и золота, полученных на основе формулы Кубо-Гринвуда [35, 145, 146, 156, 157] показывает,

что предложенная в настоящей работе модель в целом хорошо согласуется с результатами указанных первопринципных расчётов. Это обстоятельство, а также значительно более низкие затраты на вычисления, в совокупности, по мнению автора, позволяют рассматривать представленную модель по расчёту ЭТ как имеющую право на существование.

4.2 Электронные кинетические коэффициенты в рамках ПВР

4.2.1 Обоснование пренебрежения переносом d-электронами

Для простых металлов (в которых при воздействии СПЛИ оптического диапазона частот происходит возбуждение только s- и p- электронов), таких, как алюминий, коэффициент ЭТ с учетом как электрон-ионного, так и электрон-электронного рассеяния, был вычислен в широком интервале электронных температур в работе [141]. В переходных металлах имеются две группы электронов, которые влияют на ЭТ. Первая из них – это s- электроны с малой эффективной массой, они обладают высокой подвижностью и дают основной вклад в теплопередачу. Другая группа электронов – это d-электроны с большей эффективной массой и, как следствие, с меньшей подвижностью и меньшим вкладом в передачу тепла. Но на d-электронах происходит эффективное рассеяние s-электронов в дополнение к s-s-рассеянию. Мы вычислим эффективные частоты s-s и s-d рассеяния в никеле и др. переходных металлах и определяемый ими коэффициент ЭТ в широком диапазоне температур электронов, характерном для взаимодействия СПЛИ умеренной интенсивности с поверхностной плотностью энергии до 1 Дж/см^2 , когда существенно термическое возбуждение как s-, так и d-электронов.

Вычисление коэффициента ЭТ было проведено с использованием изложенного выше подхода, представленного также в работах [141, 176], который основан на решении КУрБ для свободных электронов в ПВР. На рис. 4.1 данные для κ_{2T} получены с учётом зависимости ПЭС от электронной температуры и сравниваются с рассчитанными ранее [176]. Даже если пренебречь частотой столкновений d-электронов с ионами, переоцениваемый в этом случае результат для d-электронного вклада в ЭТ составляет менее, чем 0.02 от s-электронного вклада на всей области температур (см. рис. 4.1 слева).

Для расчётов d-вклада в ЭТ использовалось два подхода. В первом из них выполнялась грубая оценка сверху $\underline{\kappa}_d$ для ЭТ d-электронов, в которой учитывались только d-s и d-d каналы рассеяния (т.е. только электрон-электронное рассеяние):

$$\underline{\kappa}_d = \frac{C_d v_d^2}{3(\nu_{dd} + \nu_{ds})}. \quad (4.23)$$

Эффективная частота d-s столкновений принималась равной эффективной частоте s-d столкновений, поэтому величина ν_{sd} использовалась в знаменателях как ЭТ за счёт s-электронов, так и для той же характеристики d-электронов.

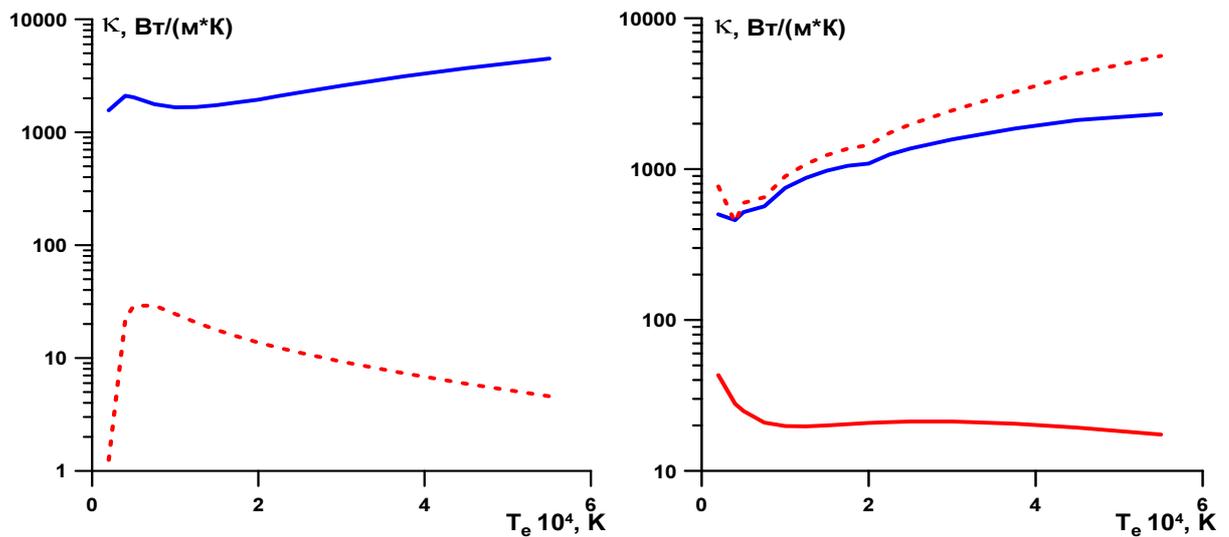


Рис. 4.1: Слева Зависимость от электронной температуры ЭТ за счёт s-электронов (сплошная синяя линия) и оценки сверху для d-электронного вклада в ЭТ, нормированного на s-электронный вклад в ту же величину (красная штриховая линия), в случае твёрдой меди при $T_i = 300\text{K}$. Справа Зависимость от электронной температуры ЭТ никеля за счёт s-электронов (сплошная синяя линия), оценка ЭТ сверху в пренебрежении вклада d-i столкновений, аналогичная представленной на графике слева (штриховая красная линия), ЭТ за счёт d-электронов с вкладом d-i столкновений, определённым по методу [84].

В работе [84] представлена разработанная Ю.В. Петровым модель по описанию вкладов в кинетические характеристики за счёт электрон-фононных столкновений в твёрдом теле, полученная как решение КУрБ в ПВР. Использование данных, предоставленных автором модели, в случае никеля позволило провести сравнение вкладов в ЭТ полностью. Тогда в знаменателе выражения (4.23) добавлялась частота ν_{di} , получаемая с помощью правой части первой формулы на стр. 18 работы [84].

Рассчитанные с помощью МФП парциальные ПЭС позволили проверить утверждение о том, что перенос энергии и заряда в слое металла, нагретом СПЛИ, можно рассматривать как проводимый исключительно s-электронами:

Как видно на рис. 4.1 в случае благородных металлов даже если рассматривать только s-d и d-d столкновения вклад в ЭТ за счёт второго канала переносчиков в виде d-электронов крайне мал. Это связано в первую очередь с величиной эффективной частоты d-d столкновений, которая оказывается больше, чем сумма s-s и s-d эффективных частот. При низких электронных температурах также оказывается очень малой теплоёмкость d-электронов. Пример того, насколько малой является теплоёмкость d-электронов в благородных метал-

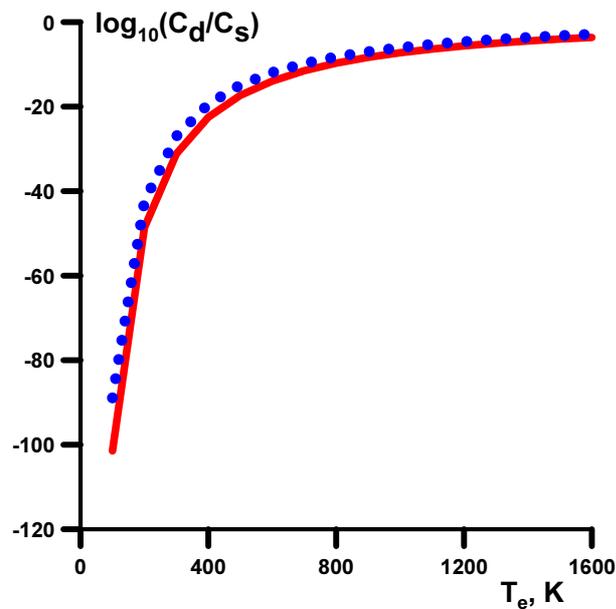


Рис. 4.2: Отношение теплоёмкости валентных d-электронов к теплоёмкости валентных s-электронов в золоте (сплошная красная кривая) и меди (штриховая синяя кривая) согласно 2ПП.

лах, представлен на рис. 4.2 для относительно низких температур электронов до 1600 К. Эффективная частота d-d столкновений рассчитывалась со статистическим фактором (4.8), записанным для энергий d-электронов. При этом область интегрирования по импульсам частиц при определении зависящего от энергии обратного времени релаксации (4.4) учитывала наличие верхнего края d-зоны, чего не возникало, когда проводилось интегрирование аналогичной величины в случае s-s столкновений.

В случае же, когда речь идёт о переходных металлах, валентные d-состояния которых представлены в окрестности энергии Ферми, то, как видно из рис. 4.1 использование оценки сверху уже не является доказательством того, что d-электронный вклад в ЭТ мал. Причины состоят в том, что из-за наличия электронных d-состояний на энергии Ферми теплоёмкость d-электронов не является малой величиной при температурах до 20000 К. Эффективная частота s-d столкновений также становится заметной ещё до достижения температуры порядка 10^4 К. Ширина d-зоны и число её заполнения таковы в никеле, что по сравнению с медью существенных изменений величины скорости d-электрона не происходит. Для того, чтобы обосновать то, почему мы можем пренебречь d-электронами как переносчиками тепла и заряда, необходимо определить частоту столкновений d-электронов с твёрдым телом. В рамках модели Друде разделить вклады s-электронов и d-электронов в переносе тепла и заряда невозможно, что легко показать. Действительно, абстрагируемся от парциальных

вкладов в эффективные частоты столкновений ν_s и ν_d для s- и d-электронов как двух каналов переноса и будем рассматривать ν_s и ν_d как две неизвестные. В этом случае необходимо сформулировать систему из двух уравнений. Формально, пользуясь правилом Маттиссена соотношениями Друде для электросопротивления и ЭТ, мы могли бы записать следующую систему:

$$\frac{\nu_s}{C_s v_s^2} + \frac{\nu_d}{C_d v_d^2} = \frac{1}{3\kappa} \quad (4.24)$$

$$\frac{m_s \nu_s}{n_s} + \frac{m_d \nu_d}{n_d} = e^2 \rho_e \quad (4.25)$$

Здесь κ и ρ_e - экспериментально определённые ЭТ и удельное электросопротивление. Нужно отметить, что система 4.24 содержит в себе пренебрежение различием частот, входящих в описание ЭТ. Например, для s-электронов: $\nu'_s = \nu_{ss} + \nu_{sd} + \nu_{si}$ и электросопротивления $\nu_s^\dagger = \nu_{sd} + \nu_{si}$, поскольку упругие столкновения электронов одной зоны не меняют импульса, если они являются процессами переброса. Однако отличие между этими частотами при низких температурах, обусловленное частотой s-s столкновений, что их влияние будет необходимо учесть только при рассмотрении плохо обусловленных систем. Даже если это так, проблемы при решении такой системы возникнут ещё раньше, поскольку в модели Друде ЭТ и электропроводность должны быть связаны по закону Видемана-Франца:

$$\kappa = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \frac{T_e}{\rho_e} \quad (4.26)$$

Запись выражения для закона Видемана-Франца с электронной температурой, а не общей равновесной может быть обоснована тем, что мы рассматриваем в общем случае неравновесные системы, а поскольку данная модель сформулирована для свободного электронного газа, то по смыслу общая температура здесь соответствует электронной. Это можно доказать, рассматривая соотношения модели Друде для ЭТ и электросопротивления 4.18 и 4.20 совместно с низкотемпературной асимптотикой s-электронной теплоёмкости, которая линейно зависит от электронной температуры: $C_e = \gamma T_e$.

Появление связи 4.26 делает систему 4.6 переопределённой. Таким образом, данная схема решения задачи на значения ν_s и ν_d является внутренне противоречивой, поскольку сформулирована в рамках модели Друде, но может иметь однозначное решение только в случае невыполнения следствия из этой модели.

Итак, мы показали, что требуется дополнительный подход к определению парциальных частот столкновений электронов с ионами. Такой подход был предложен Ю.В. Петровым

на основе решения КУрБ с интегралом столкновений в форме ПВР и модели для фононного дисперсионного соотношения, в которой линейный член $\omega = c_s q$ модели Дебая дополнен квадратичным и кубическим слагаемыми, позволяющими точнее воспроизвести расчётный либо экспериментальный фононный спектр металла [84]. Результаты расчёта s-i и d-i эффективных частот столкновения в никеле, любезно предоставленные Ю.В. Петровым, позволили закончить оценку применимости предположения о малости d-электронного вклада в переносе энергии и заряда. Как видно из правой части рис. 4.1 после внесения частоты столкновений в знаменатель соотношения Друде для ЭТ этот вклад становится заметно меньшим по сравнению с s-электронным.

4.2.2 Расчёт частоты ЭИС по экспериментальным данным для электросопротивления

На рис. 4.3 приведены одготемпературные зависимости удельного сопротивления, использованные при получении эффективной частоты s-i столкновений. Они получены в современных измерениях сопротивления тонких проволочек, нагретых импульсом тока, см., например, [67]. Такие опыты позволяют продвинуться в область температур, существенно превышающих температуру плавления. Выше температуры Дебая, в твердой фазе чистых металлов сопротивление r растет пропорционально T из-за роста амплитуды тепловых колебаний ионов в решетке и увеличения сечения электрон-фононного взаимодействия. В металлах с магнитными свойствами (Ni, Fe, см. рис.4.3) линейное поведение продолжается до точки Кюри, отмеченной квадратиком. Причем в случае железа линейная от T зависимость доходит до большого значения ≈ 1 мкОм·м, которое сравнимо с принятым в данной работе пределом согласно модели Иоффе-Регеля (4.22) $r_{max} \sim 1$ мкОм·м; здесь частота столкновений ν принята равной максимальному значению ν_F/a , где ν_F - фермиевская скорость, a - постоянная решетки.

В переходных металлах выше температуры Кюри или выше температуры плавления уже нельзя аппроксимировать зависимость $r(T)$ в виде $r \approx a + bT$ с малым постоянным членом a . Добавка a перестает быть малой, а наклон dr/dT существенно уменьшается, см. рис.4.3. Это указывает на насыщение роста зависимости $r(T)$ из-за приближения к пределу r_{max} . В нашей модели сопротивление r в твердой фазе аппроксимируется согласно экспериментальным данным на рис.4.3, а в расплаве значения r вычисляются по формуле $r = (r_{lin}^{-2} + r_{max}^{-2})^{-1/2}$. Эта формула сшивает линейную аппроксимацию $r_{lin} = a + bT$ экспериментальных данных для жидкости и предел r_{max} . Затем частота ν_{si} находится по формуле

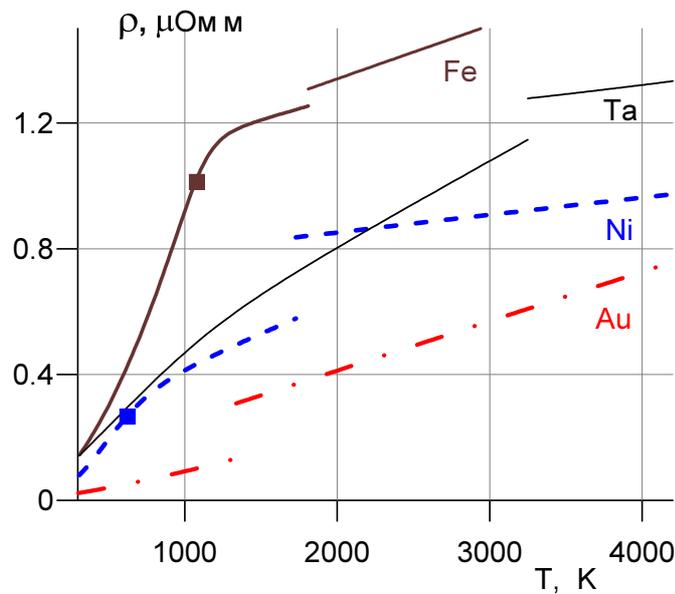


Рис. 4.3: Зависимости удельного сопротивления $r(T)$ на изобаре атмосферного давления для золота, железа, никеля и тантала. Видно, как растет $r(T)$ с температурой и при плавлении (скачок r соответствует плавлению).

(3) для σ .

Выбор $r_{max} \sim 2 - 5$ мкОм·м слабо сказывается на величине $\nu_{si}(T)$ в изучаемом нами диапазоне температур до 10 кК. При переходе к 2Т ситуации найденная нами функция $\nu_{si}(T)$ записывается как функция $\nu_{si}(T_i)$. То есть полагается, что (при фиксированной плотности) рассеяние на тяжелых частицах зависит в основном от степени упорядоченности ИП.

Между тем, порог абляции $F_{abs}|_{abl}$ в 2-4 раза превышает порог плавления. В данной работе изучаются тепловые нагрузки порядка порога абляции и выше. При этом плавление происходит внутри интервала времен ЭИР, поскольку уже на этом интервале температура ИП T_i поднимается выше температуры на спинодали перехода кристалл-расплав [61]. В результате плавления величина результирующей ЭТ в 2ТС κ_{2T} меняется, и это изменение сказывается на распространении поглощенного тепла F_{abs} в объем металла на 2Т стадии и, следовательно, влияет на толщину d_T прогретого лазером слоя.

4.2.3 Вклады ss- и sd-столкновений в суммарную частоту

Зависимости $\nu_{se}(T_e) = \nu_{ss} + \nu_{sd}$, впервые вычисленные для благородных и переходных d-металлов, представлены на рис.4.4. В d-металлах электрон-электронная частота значительно больше, чем в Al. В переходных металлах (Ni, Fe, Ta) частота ν_{se} больше на умеренных температурах T_e ($T_e < 1$ эВ) за счет вклада sd столкновений, частота которых доминирует

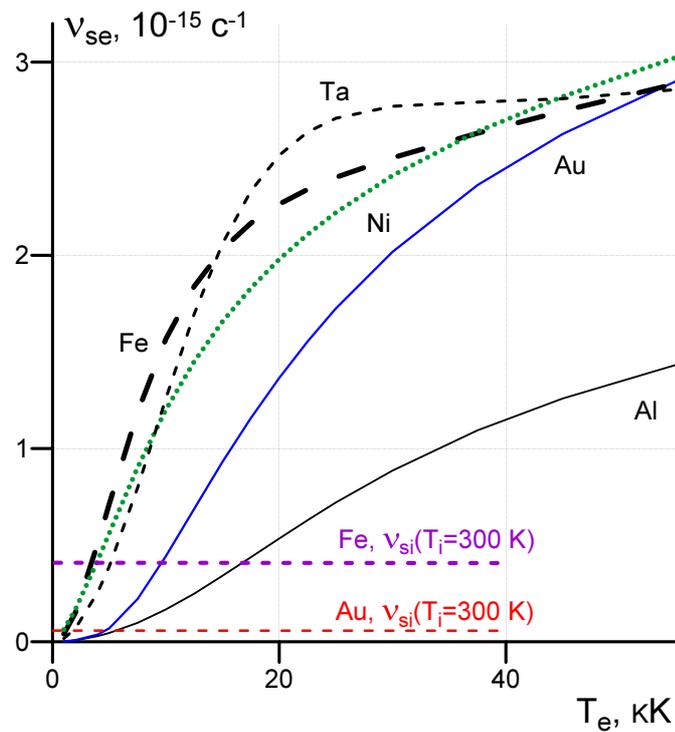


Рис. 4.4: Эффективные частоты ν_{se} для простых, благородных и переходных металлов. $\nu_{se} = \nu_{ss}$ в случае Al.

над частотой ν_{ss} при этих температурах. Зависимость ν_{se} для Ni опущена для упрощения рисунка, поскольку она схожа с зависимостью для Fe. Горизонтальными прямыми показаны зависимости частоты ν_{si} при $T_i = 300$ К.

При расчётах эффективных частот наиболее трудным является этап расчета функции $\nu_{sd}(\mathbf{k})$. Он качественно отличается от расчета функции $\nu_{ss}(\mathbf{k})$, подробно описанного в работе [141], поскольку необходимо учитывать сложную зависимость пределов интегрирования при вычислении многомерного интеграла, включающего статистический фактор, возникающую из-за того, что d-зона имеет верхний предел ε_2 , который отсутствует в s-зоне. Кроме того, в работе [141] сделано пренебрежение термоэлектрической поправкой $L_{21}L_{12}/L_{11}$ в выражении для ЭТ 4.14, что, вообще говоря, требует проверки применимости.

Далее последовательно излагается схема вычисления парциальных вкладов в ЭТ за счёт s-s и s-d столкновений.

Рассмотрим столкновение s-электрона, имеющего импульс \mathbf{k} , с электроном, имеющим импульс \mathbf{k}' :

$$\mathbf{k} + \mathbf{k}' \rightarrow (\mathbf{k} + \mathbf{q}) + (\mathbf{k}' - \mathbf{q}) \quad (4.27)$$

Здесь \mathbf{q} – переданный импульс. Частота столкновений s-электрона с импульсом \mathbf{k} с другими электронами может быть записана как

$$\nu(\mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \int |\mathbf{U}_{\mathbf{q}}|^2 \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} S_{ee}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}) \times \\ \delta(\varepsilon(\mathbf{k}) + \varepsilon'(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon'(\mathbf{k}' - \mathbf{q}))$$

Здесь $U_{\mathbf{q}}$ – матричный элемент электрон-электронного взаимодействия, в качестве которого рассматриваем экранированное кулоновское взаимодействие с диэлектрической функцией $\epsilon(q)$, детальное обсуждение роли которой будет проведено далее, в разделе 4.3:

$$U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{2e^2}{\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_0^{+\infty} \frac{\sin(\mathbf{q}|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)}{\mathbf{q}\epsilon(\mathbf{q})} d\mathbf{q}. \quad (4.28)$$

Легко проверить, что в случае если экранировка отсутствует $\epsilon \equiv 1$, то мы получим потенциал "голого" кулоновского взаимодействия. В результате выражение (4.28) принимает вид:

$$\nu(\mathbf{k}) = \frac{2\pi}{\hbar} \int \left(\frac{4\pi e^2}{\mathbf{q}^2 \epsilon(\mathbf{q})} \right)^2 \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} S_{ee}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}) \times \\ \delta(\varepsilon(\mathbf{k}) + \varepsilon'(\mathbf{k}') - \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \varepsilon'(\mathbf{k}' - \mathbf{q})) \quad (4.29)$$

Статистический фактор $S_{ee}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q})$ в выражении 4.29 определяется энергетическими зонами тех электронов, которые участвуют в рассеянии.

Для процесса s-s рассеяния, детально рассмотренного ранее Н.А. Иногамовым и Ю.В. Петровым в работе [141], статистический фактор имеет вид 4.8. Рассмотрим s-d рассеяние как процесс $(sd) \rightarrow (sd)$ и передачу тепла, связанную с таким процессом. Энергии электронов в s- и d-зонах в приближении эффективных масс могут быть записаны в виде

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_s + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_s}, \varepsilon'(\mathbf{k}') = \varepsilon_1 + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_d} \quad (4.30)$$

где ε_s - дно s-зоны, ε_1 - дно d-зоны с потолком, равным ε_2 . Статистический фактор 4.9 в этом случае можно записать как

$$S_{sd}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}) = f_d(\mathbf{k}') [1 - f_s(\mathbf{k} + \mathbf{q})] [1 - f_d(\mathbf{k}' - \mathbf{q})] \\ + f_s(\mathbf{k} + \mathbf{q}) f_d(\mathbf{k}' - \mathbf{q}) [1 - f_d(\mathbf{k}')] . \quad (4.31)$$

f_d – фермиевская функция распределения d-электронов. Вследствие сохранения энергии при электрон-электронном рассеянии имеем

$$\varepsilon_s + \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2}{2m_s} + \varepsilon_1 + \frac{(\mathbf{k}' - \mathbf{q})^2}{2m_d} = \varepsilon_s + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_s} + \varepsilon_1 + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_d}$$

Введем обозначения

$$\alpha = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_s} - \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2}{2m_s}; \beta = \frac{\hbar^2(\mathbf{k}' - \mathbf{q})^2}{2m_d} - \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_d}; \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_s}; \varepsilon' = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m_d}$$

Тогда

$$\frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2}{2m_s} = \varepsilon - \alpha; \frac{\hbar^2(\mathbf{k}' - \mathbf{q})^2}{2m_d} = \varepsilon' - \beta$$

и статистический фактор принимает вид

$$S_{sd}(\varepsilon, \varepsilon', \alpha, \beta) = f_d(\varepsilon') [1 - f_s(\varepsilon - \alpha)] [1 - f_d(\varepsilon' + \beta)] + f_s(\varepsilon - \alpha) f_d(\varepsilon' + \beta) [1 - f_d(\varepsilon')] \quad (4.32)$$

Здесь при температуре электронов T_e , согласно предположению о локальном термодинамическом равновесии внутри ЭП

$$f_s(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_s + \varepsilon - \mu}{k_B T_e}} + 1}; f_d(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_d + \varepsilon - \mu}{k_B T_e}} + 1}$$

Тогда можем записать 4.32 в виде:

$$S_{sd}(\varepsilon, \varepsilon', \alpha, \beta) = \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon' - \mu}{k_B T_e}\right)}{\exp\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon - \alpha - \mu}{k_B T_e}\right) + 1} \cdot \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon + \beta - \alpha - \mu}{k_B T_e}\right) + 1}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon' + \beta - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right) \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon' - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right)}$$

С введёнными обозначениями δ -функция в 4.29, отвечающая за сохранение энергии, приобретает вид $\delta(\alpha - \beta)$, и частота столкновений s -электрона, имеющего импульс \mathbf{k} , с d -электронами, может быть записана как

$$\nu(\mathbf{k}) = \nu(k) = \frac{2\pi}{\hbar} \int \left(\frac{4\pi e^2}{q^2 \epsilon(q)} \right)^2 \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} \int \frac{d^3 k'}{(2\pi)^3} S_{sd}(\varepsilon, \varepsilon', \alpha, \beta) \delta(\alpha - \beta)$$

Порядок шестимерного интеграла 4.29 понижается до двукратного интеграла по плоскости $q = |\mathbf{q}|, k' = |\mathbf{k}'|$. Это достигается путём ряда замен и промежуточных аналитических интегрирований. Вводя полярный θ и азимутальный ϕ углы для вектора \mathbf{q} (θ - угол между \mathbf{k} и \mathbf{q}), мы можем написать $d^3 q = 2\pi q^2 dq dt$, где $t = -\cos \theta$, а по азимутальному углу ϕ проведено интегрирование от 0 до 2π . Учитывая, что

$$\alpha = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_s} - \frac{\hbar^2(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2}{2m_s} = \frac{2\hbar^2 k q t - \hbar^2 q^2}{2m_s},$$

имеем $dt = \frac{m_s}{kq} d\alpha$. Для заданного \mathbf{q} введем полярный и азимутальный углы θ' и ϕ' для вектора \mathbf{p}' (θ' – угол между \mathbf{k}' и \mathbf{q}). Тогда $d^3k' = 2\pi k'^2 dk' dt'$ (снова в d^3k' произведено интегрирование по ϕ' от 0 до 2π). Используя переменную $t' = -\cos\theta'$ мы можем написать для β :

$$\beta = \frac{\hbar^2(\mathbf{k}' - \mathbf{q})^2}{2m_d} - \frac{k'^2}{2m_d} = \frac{2\hbar^2 k' q t' + \hbar^2 q^2}{2m_d}$$

откуда $dt' = \frac{m_d}{k'q} d\beta$. Тогда мы получаем

$$\begin{aligned} & \frac{d^3q}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2d^3k'}{(2\pi)^3} S_{sd}(\varepsilon, \varepsilon', \alpha, \beta) \delta(\alpha - \beta) \\ &= \frac{dq}{(2\pi)^3} \frac{2dk'}{(2\pi\hbar)^3} \frac{2\pi m_s}{p} 2\pi m_d k' S_{sd}(\varepsilon, \varepsilon', \alpha, \beta) \delta(\alpha - \beta) d\alpha d\beta \end{aligned} \quad (4.33)$$

После интегрирования по β из-за наличия δ -функции это выражение трансформируется в

$$\frac{dq}{(2\pi)^3} \frac{2dk'}{(2\pi)^3} \frac{2\pi m_s}{q} 2\pi m_d k' S_{sd}(\varepsilon, \varepsilon', \alpha, \beta) d\alpha$$

где статистический фактор имеет вид

$$S_{sd}(\varepsilon, \varepsilon', \alpha, \beta) = \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon' - \mu}{k_B T_e}\right)}{\exp\left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon' - \mu}{k_B T_e}\right) + 1} \cdot \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon - \mu}{k_B T_e}\right) + 1}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon - \alpha - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right) \left(\exp\left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon' + \alpha - \mu}{k_B T_e}\right) + 1\right)}$$

Вычисляя интеграл от него по α , получаем функцию

$$\begin{aligned} \tilde{S}_{sd}(\alpha', \alpha^\dagger) &= \int_{\alpha'}^{\alpha^\dagger} S_{sd}(\alpha, \alpha) d\alpha \\ &= \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon - \mu}{k_B T_e}\right) + 1}{\exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_1 - \varepsilon'}{k_B T_e}\right) + 1} \cdot \frac{k_B T_e}{\exp\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon - \mu}{k_B T_e}\right) \exp\left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon' - \mu}{k_B T_e}\right) - 1} \\ &\times \ln \frac{\exp\left(\frac{\alpha}{k_B T_e}\right) + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_1 - \varepsilon'}{k_B T_e}\right)}{\exp\left(\frac{\alpha}{k_B T_e}\right) + \exp\left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon - \mu}{k_B T_e}\right)} \Bigg|_{\alpha'}^{\alpha^\dagger} \end{aligned} \quad (4.34)$$

от пределов интегрирования $\alpha'(k, k', q)$ и $\alpha^\dagger(k, k', q)$, определяемых из ограничений, накладываемых $sd \rightarrow sd$ рассеянием и условием отличия от нуля результата интегрирования по β выражения (4.28), содержащего δ -функцию. $sd \rightarrow sd$ рассеяние накладывает условие

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_1 + \frac{\hbar^2(\mathbf{k}' - \mathbf{q})^2}{2m_d} \leq \varepsilon_2$$

или

$$\beta = \frac{\hbar^2 k'^2 + 2\hbar^2 k' q t' + \hbar^2 q^2}{2m_d} \leq \varepsilon_2 - \varepsilon_1$$

Обозначим $\hbar k_d = \sqrt{2m_d(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$ граничный импульс d-электронов. Тогда $\hbar k \leq \hbar k_d$ и $\hbar^2 k'^2 + 2\hbar^2 k' q t' + q^2 \leq \hbar k_d^2$. Отсюда следует $t' \leq t_0(k', q) = \frac{\hbar^2 k_d^2 - k'^2 - q^2}{2k'q}$. В зависимости от положения точки t_0 по отношению к интервалу $[-1, 1]$ возникает два случая. В случае 1 $t_0 \geq 1$. В этом случае интегрирование по t' ведется по всему интервалу $[-1, 1]$. В случае 2 $-1 \leq t_0 \leq 1$, и интегрирование по t' проводится в пределах $-1 \leq t' \leq t_0$. Рассматривая теперь все варианты интегрирования по β выражения 4.28 с функцией $\delta(\alpha - \beta)$, дающие ненулевой вклад, мы получаем различные области двумерного интегрирования в плоскости переменных $k' - q$ для заданного импульса электрона k , рассматриваемого как параметр. Выполняя в этих областях численное двумерное интегрирование по k' и q , мы получаем частоту столкновений $\nu(k)$ s-электрона с заданным импульсом k с d-электронами в процессе $sd \rightarrow sd$.

Тогда можно определить коэффициент ЭТ, обусловленный s-d рассеянием электронов:

$$\kappa_{sd}(T_e) = \frac{k_B}{3T_e \pi^2} \left[\int (\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f_s}{\partial \varepsilon}(\varepsilon) \right) \frac{v_s^2(k)}{\nu(k)} k^2 dk - \frac{\left(\int (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_s}{\partial \varepsilon}(\varepsilon) \right) \frac{v_s^2(k)}{\nu(k)} k^2 dk \right)^2}{\int \left(-\frac{\partial f_s}{\partial \varepsilon}(\varepsilon) \right) \frac{v_s^2(k)}{\nu(k)} k^2 dk} \right] \quad (4.35)$$

Здесь $v_s(k)$ – скорость s-электрона. Мы используем вычисленный с помощью выражения 4.35 коэффициент ЭТ за счёт s-d рассеяния, чтобы определить эффективную частоту s-d столкновений $\nu_{sd}(T_e)$, определяющую этот коэффициент в соотношении, совпадающем по форме с (4.18):

$$\kappa_{sd}(T_e) = \frac{1}{3} \frac{C_s(T_e) v_s^2}{\nu_{sd}(T_e)}.$$

Зависящая от температуры электронов эффективная частота s-d электронных столкновений определяется согласно выражению (4.16).

Эффективные частоты s-s и s-d электронных столкновений, полученные с помощью соотношения 4.16, как функции электронной температуры, приведены на рис. 4.5 для никеля и для алюминия.

Как и для алюминия, частота s-s столкновений в никеле растет с увеличением температуры электронов. В то же время у частоты s-d столкновений как функции электронной температуры наблюдается немонотонное поведение. Суммарная частота ЭЭС за счёт s-электронов (ν_{se}) в переходном металле никеле значительно превосходит таковую в простом металле алюминии. В никеле при температурах электронов $T_e < 10\,000$ К частота s-d столкновений существенно больше частоты s-s рассеяния. Частоты ЭЭС вместе с частотами ЭИС

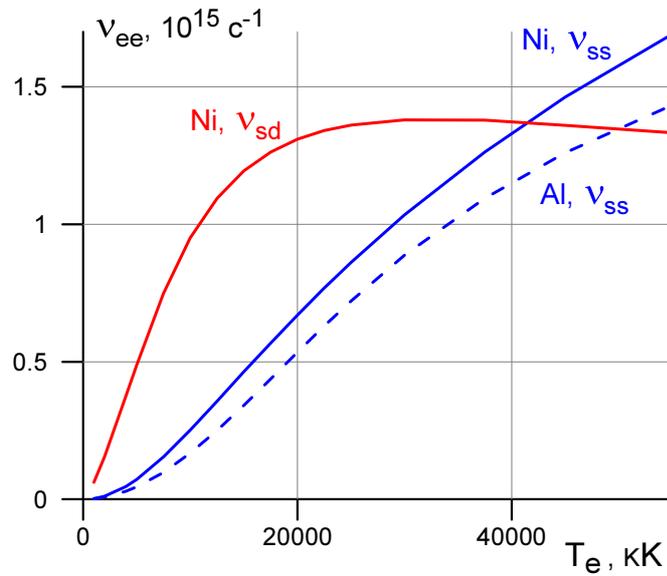


Рис. 4.5: Эффективные частоты электронных s-s и s-d столкновений в никеле в зависимости от температуры электронов в сравнении с эффективной частотой ЭЭС в алюминии.

определяют суммарную ЭТ [94, 222–225].

Выражение для парциальной ЭТ за счёт ЭЭС 4.35 содержит всегда отрицательную поправку на термоэлектрические эффекты, отражающую тот факт, что при переносе тепловой энергии часть её будет расходоваться на создание разности потенциалов между более и менее нагретой областями. Далее будет показано 4.14, что при нагревах до 40 000 – 50 000 К эта поправка будет существенной.

Выражение 4.35 переносится и на случай s-s столкновений, при этом величина в знаменателе термоэлектрической поправки не носит на этот раз конкретного физического смысла, поскольку, как отмечалось в разделе 4.1, s-s столкновения не влияют в рассматриваемой модели на величину сопротивления, поскольку процессы переброса не рассматриваются.

В случае же s-d столкновений кроме вклада в ЭТ можно определить и вклад в сопротивление:

$$\rho_{sd}(T_e) = \left(\frac{e^2}{3\pi^2} \int \left(-\frac{\partial f_s}{\partial \varepsilon}(\varepsilon) \right) \frac{v_s^2(k)}{\nu(k)} k^2 dk \right)^{-1} \quad (4.36)$$

4.2.4 Влияние ЭЭС в кинетических коэффициентах металлов с горячими электронами

Расчёты, проводимые с привлечением полуаналитических моделей, позволяют рассмотреть парциальные вклады в электросопротивление, которые обусловлены ЭИС и ЭЭС. В случае первопринципных расчётов мы не можем сделать этого, и возникает вопрос, на-

сколько аккуратно, например, рассчитывается вклад ЭЭС. В работе [218] было показано, что при высоких электронных температурах значения удельного электросопротивления значительно возрастают при добавлении вклада s-d столкновений 4.36 к результатам КМД расчёта на основе Кубо-Гринвуда для меди при плотности 8 г/см³. В этом случае данные первопринципного расчёта рассматриваются как соответствующие только ЭИС. Не менее важно то, что без добавления вклада 4.36 удельное электросопротивление меди на изохоре будет падать с ростом температуры, тогда как при суммировании оно выходит на постоянное значение. В той же работе было показано, что ЭТ меди после суммирования вкладов ЭЭС и результатов первопринципных расчётов, выступающих в качестве электрон-ионного вклада, при суммировании по правилу Маттиссена 4.19, растёт с T_e линейно. При этом наклон этой кривой падает приблизительно в 2.5 раза после включения электрон-электронных слагаемых.

Описанные выше дополнения данных первопринципных расчётов с помощью полученных в ПВР зависимостей (4.35) и (4.36) проводились по формулам:

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_{FE}} + \frac{1}{\kappa_{ee}} \quad (4.37)$$

$$\rho = \rho_{FE} + \rho_{sd}. \quad (4.38)$$

Здесь ρ_{FE} удельное электросопротивление, обнаруженное в первопринципном расчёте. Вклад столкновений s- и d-электронов (4.36) обнаружен слабо зависящим от плотности, поэтому было сделано пренебрежение этой зависимостью. Тогда для рассматриваемого диапазона плотностей 7.6-9.4 г/см³ можно записать [87]:

$$\rho_{sd}(T_e) = \frac{7 \cdot 10^{-10} T_e^2}{1.2 + 1.3 \cdot 10^{-9} T_e^2}. \quad (4.39)$$

Согласно формуле 4.39 вклад межзонных столкновений насыщается в исследуемой области электронных температур (температуры электронов в формуле 4.39 приведены в эВ).

На рис. 4.6 слева показаны зависимости вкладов в кинетические коэффициенты меди при плотности 8 г/см³, обусловленные ЭЭС. Слева показано, что при температурах электронов выше 30 000 К вклад в сопротивление за счёт s-d столкновений насыщается вблизи значения 0.5 мкОм м. Стоит отметить, что это значение уже достаточно велико по сравнению, например, с электросопротивлением меди при 2000 К и плотности 7.5 г/см³ (0.182 мкОм м, [68]), что соответствует бинодали. Справа показан вклад ЭЭС, который показывает медленный рост при высоких температурах. При движении в сторону низких температур, начиная с 20 000 К резко падает число доступных энергетических состояний вблизи энергии Ферми для перехода после ЭЭС, что приводит к быстрому снижению роли этого процесса.

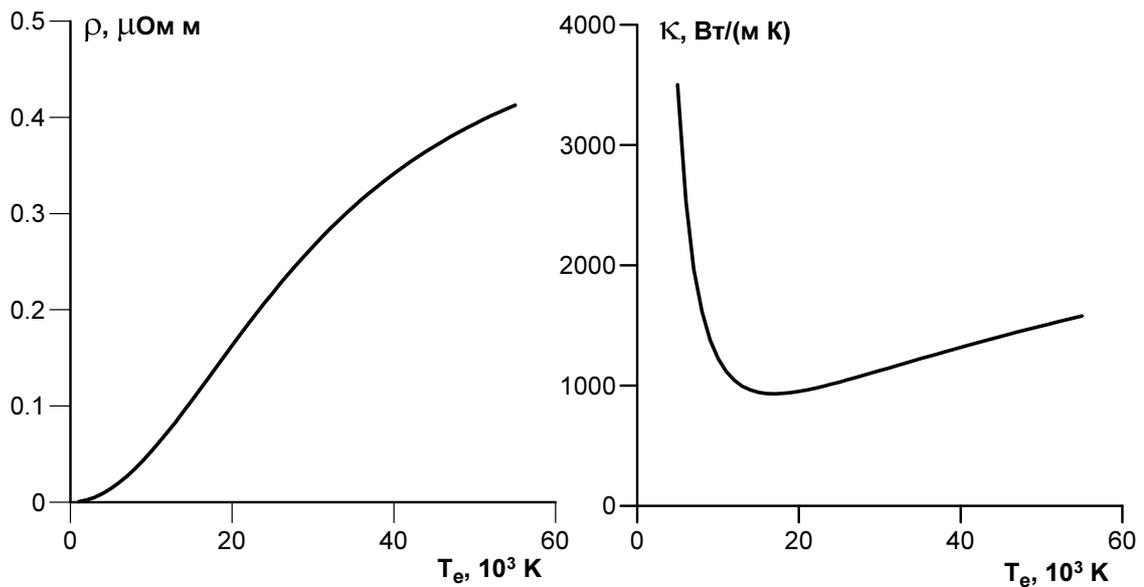


Рис. 4.6: Слева Вклад s-d столкновений при высоких электронных температурах для меди вблизи равновесной плотности. Справа Вклад s-s и s-d столкновений в ЭТ меди как функцию электронной температуры при плотности 8 г/см^3

4.2.5 Учёт влияния плотности вещества при расчёте ЭТ

В завершение данного раздела приведём выражения для схемы, позволяющей расширить область применимости полученных значений для ЭТ. Это позволяет сделать введение обоснованной в моделях Грюнайзена и Иоффе-Регеля зависимости электрон-ионного вклада в ЭТ от объёма. Пусть исходная зависимость вклада ЭИС в ЭТ получена согласно экспериментальным данным и пределу в модели Иоффе-Регеля и представлена в форме сшивки 4.40:

Исходные зависимости вклада ЭИС в удельном сопротивлении и эффективная частота ЭИС как функции ионной температуры были получены на основе соотношений модели Друде:

$$\kappa_{si} = \frac{C_s V_s^2}{3\nu_{ei}}, \quad \nu_{si} = \frac{e^2 n_s}{m_s} \rho_e. \quad (4.40)$$

Для определения вклада в ЭТ за счёт s-i столкновений κ_{si} как функции равновесной температуры использовались известные данные экспериментов, описывающие состояние металла при температурах до нескольких 1000 К [68], которые были фиттированы и экстраполированы на основе выражения модели Иоффе-Регеля (4.22) следующим образом:

$$\rho_e(T_i) = (\rho_{e,low}^{-2}(T_i) + \rho_{e,IR}^{-2})^{-1/2} \quad (4.41)$$

В выражении для предела Иоффе-Регеля была произведена нормировка на константу β , согласованную с данными КМД расчётов [145]. Эта константа во всех рассмотренных случаях

бралась равной $\beta = 1/3$ в соответствии с экспериментальными наблюдениями, обсуждавшимися в работе [213].

При проведении экстраполяции форма сшивки (4.41) сохранялась. При этом в слагаемых, отвечающих низкотемпературному и высокотемпературному случаям, зависимость от плотности определялась по-разному. Для низкотемпературного предела использование выражения для электропроводности из модели Друде (4.21).

$$\sigma_e = \frac{n_s e^2 l}{p_F} = \frac{n_s e^2}{p_F} \frac{1}{n k_B T_i \zeta} \sim \frac{e^2 \zeta_0}{p_F k_B T_i} \left(\frac{n}{n_0} \right)^{2G(\rho)} \sim \frac{e^2 \zeta_0}{p_{F0} k_B T_i} \left(\frac{n}{n_0} \right)^{2G(\rho)-1/3}. \quad (4.42)$$

В выводе этого соотношения были использованы связи между длиной среднего пробега $l = (n\sigma)^{-1}$ и сечением рассеяния Ω , а также между сечением рассеяния и среднеквадратичной амплитудой фононных тепловых колебаний $\Sigma \sim u_T^2$. Также использовались определения температуры Дебая $T_D = \eta\omega_D/k_B = \eta/k_B \sqrt{\zeta/M_i}$ и параметра Грюнайзена $G = d \ln T_D / d \ln V$.

Согласно этой оценке электропроводность как функция плотности была получена с использованием интерполяции следующего вида:

$$\rho_{e,low}(T_i, \rho) = \rho_{e,low}(T_i) \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{2G(\rho)-1/3} \left(\frac{z_s(1000, \rho_0)}{z_s(1000, \rho)} \right)^{2/3}. \quad (4.43)$$

Здесь, во второй скобке было взято число s-электронов в валентной зоне при фиксированной электронной температуре 1000 К. Используемая выше зависимость параметра Грюнайзена от объёма для золота и меди была впервые получена в работе [201].

В случае высоких температур мы рассматриваем предел согласно модели Иоффе-Регеля (4.22), в котором также имеется зависимость от объёма, причём это относится ко всем входящим в (4.22) физическим величинам:

$$r_{max}(\rho) = \beta \frac{m_s(\rho) v_F(\rho)}{e^2 n_s(\rho) a(\rho)}.$$

Зависимости концентрации атомов и числа s-электронов от плотности также приняты во внимание в этом случае. Именно, использованные числа заполнения валентной s-зоны были получены для максимальной электронной температуры 55 000 К. Такие числа рассматривались как высокотемпературный предел в проводимом расчёте.

4.3 Роль электронной экранировки в определении кинетических характеристик

При формулировании модели расчёта кинетических коэффициентов мы упомянули использование в операторе $U(\vec{q})$ (см. формулу 4.6) экранировки электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействия. При этом роль его выбора до настоящего момента не обсуждалась. Далее проводится исследование влияния экранировки на результат расчёта электрон-электронного вклада в ЭТ. Аналогичное исследование для электрон-ионного взаимодействия будет проведено в разделе 4.5.2.

Сущность электронной экранировки состоит в описании изменения распределения плотности электронного газа на внесённый заряд плотностью ρ_i в рамках модели линейного отклика. В макроскопической электродинамике мы связываем выражения для индукции электрического поля \vec{D} и его напряжённостью \vec{E} через постоянный множитель - диэлектрическую проницаемость, что возможно, если отклик на внешнее поле является линейным по отношению к нему. Такое поведение отклика не есть неотъемлимое свойство частиц, участвующих в экранировании, которые могут быть не только свободными электронами металла, но и связанными электронами в диэлектриках, ионами и т.д. Оно допустимо лишь если взаимодействие между внесённым зарядом и экранирующими частицами можно положить достаточно малым. Если такое допущение применимо (обсуждение его применимости, а также вывод точного выражения для экранировки можно найти в книге Махана [226]), то это означает, что мы можем перейти от решения задачи для потенциала, обусловленного наличием плотности внесённого и индуцированного заряда $\phi(\vec{r})$, к выражению приближенного потенциала $\phi'(\vec{r})$ через известные плотность индуцированного заряда и электронную экранировку:

$$\phi(r) = \int \frac{\rho_i(\vec{r}') + \rho_s(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (4.44)$$

$$\phi'(\vec{r}) = \int \frac{d^3 q}{(2\pi)^3} V_q^0 \frac{\rho_i(q)}{\epsilon(q)} e^{i\vec{q}\vec{r}} \quad (4.45)$$

Во второй строке 4.44 мы использовали обозначение для неэкранированного оператора кулоновского взаимодействия $V_q^0 = \frac{4\pi e^2}{q^2}$. Выражение в этой строке представляет собой обратное преобразование Фурье от потенциала в импульсном представлении, что является следствием того, что диэлектрическая проницаемость (или экранировка) определения как отношение фурье-образов электрической индукции и напряжённости электрического поля.

В данной работе речь идёт только об электронной экранировке в металлах, т.е. экранировании действия потенциала внесённого заряда электронами, рассматриваемыми как свободный газ. С повышением электронной температуры и наличии электрон-ионного неравновесия применимость такого подхода должна только улучшаться, поскольку именно свободные электроны обладают наибольшей кинетической энергией в этом случае, а следовательно, способны быстрее перераспределяться в металле под воздействием внешнего поля.

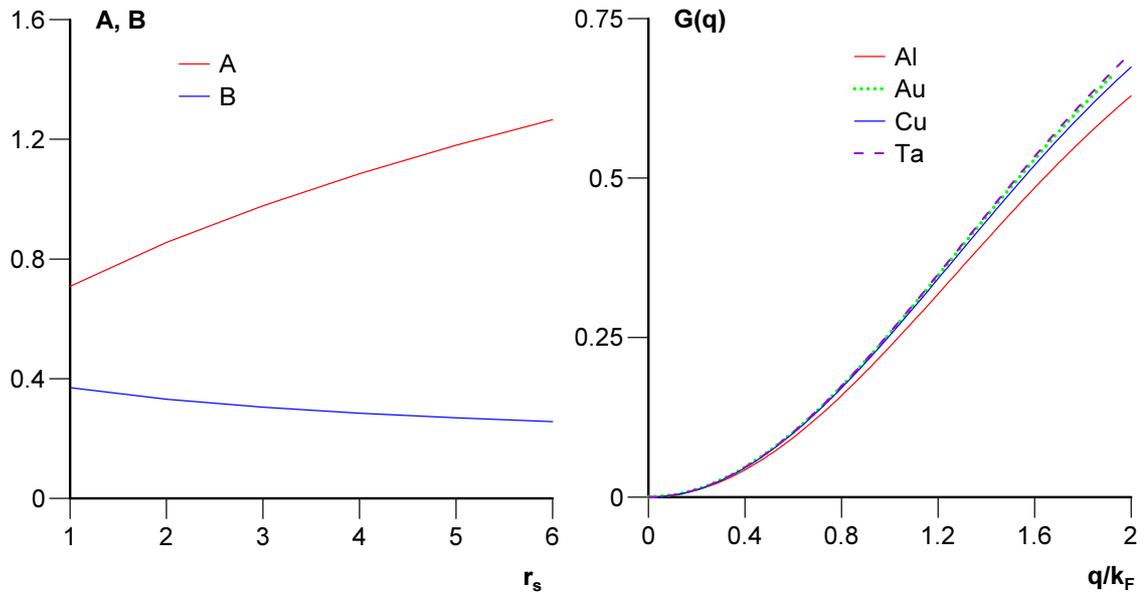


Рис. 4.7: Слева Зависимость коэффициентов, задающих множитель $G_{SS}(q)$ в экранировке по Сингви и Шьёландеру, от среднего межатомного расстояния в атомных единицах. Справа Вид множителя $G_{SS}(q)$ для различных металлов.

При проведении электронных расчётов используются различные приближения для электронной экранировки. Исторически первой была модель экранировки по Томасу-Ферми [227], которая возникает в предположении, что мы можем описать электроны как газ свободных ферми-частиц во внешнем потенциале $V(r)$, который предполагаем слабо меняющимся на расстояниях порядка межатомного. Тогда, используя дисперсионное соотношение для свободных электронов во внешнем потенциале $\varepsilon(k) = (\hbar k)^2/(2m) - V(r)$, а также связь импульса Ферми с электронной плотностью $k_F = (3\pi^2 n_e)^{2/3}$, мы можем записать уравнение Пуассона для потенциала электростатического взаимодействия в виде:

$$\Delta V = 4\pi e \rho_i + 4\pi e^2 n_e (1 - (1 - V/\varepsilon_F)^{3/2}) \quad (4.46)$$

В рамках модели Томаса-Ферми мы предполагаем, что величина внешнего потенциала $V(r)$ в любой точки много меньше, чем энергия Ферми, что позволяет провести линеаризацию

выражения 4.46 с получением следующих слагаемых в правой части:

$$4\pi e\rho_i + \frac{6\pi e^2 n_e}{\varepsilon_F} V$$

Обозначив совокупность множителей во втором слагаемых как

$$\lambda_{TF}^2 = \frac{6\pi e^2 n_e}{\varepsilon_F}, \quad (4.47)$$

мы можем записать итоговый вид выражения для потенциала $V(r)$:

$$(\Delta - \lambda_{TF}^2)V(r) = 4\pi e\rho_i. \quad (4.48)$$

Это уравнение можно легко решить, выполнив преобразование Фурье, которое также аналитически проводится, если, как уже получено выше, величина λ_{TF} не зависит от положения в пространстве, а плотность внесённого заряда ρ_i предполагается точечной:

$$V(r) = \frac{e}{r} e^{-\lambda_{TF} r} \quad (4.49)$$

Мы видим, что полученное выражение описывает экспоненциальное затухание потенциала внесённого точечного заряда с инкрементом λ_{TF} . Записывая отдельно уже полученный при решении уравнения на потенциал фурье-образ выражения 4.49:

$$V(q) = \frac{4\pi e}{q^2 + \lambda_{TF}^2} \equiv \frac{V_q^0}{\epsilon(q)}, \quad (4.50)$$

можем определить экранировку по Томасу-Ферми как

$$\epsilon_{TF}(q) = 1 + \frac{\lambda_{TF}^2}{q^2} \quad (4.51)$$

Согласно 4.50 мы можем отметить, что результирующий вид потенциала состоит из произведения неэкранированного одночастичного потенциала кулоновского взаимодействия и определённой в 4.51 функции, которая описывает отклик всего электронного газа на воздействие, вносимое сторонним зарядом. Следовательно, электронная экранировка может быть также охарактеризована как величина, отвечающая за учёт многочастичных явлений в модели линейного отклика.

Следующим в хронологическом ряду известных приближений для описания электронной экранировки была модель в приближении случайных фаз, которая чаще называется приближением Линдхарда [228]. В отличие от модели Томаса-Ферми, она уже следует из

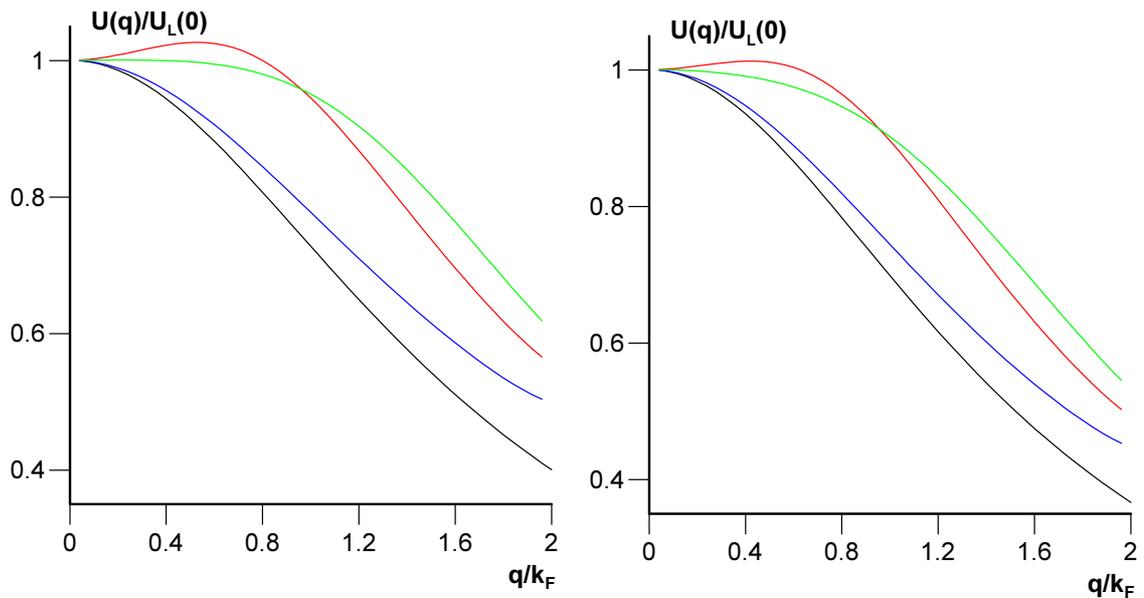


Рис. 4.8: Слева Зависимость от импульса операторов электрон-электронного взаимодействия в золоте при экранировках по Томасу-Ферми (черная кривая), Линдхарду (синяя кривая), Хаббарду (красная кривая) и Сингви-Шьёландеру (зелёная кривая.) Справа Аналогичная серия зависимостей для тантала.

решения задачи о поляризуемости свободного электронного газа, которое получено квантованием гамильтониана такого газа [226].

$$\epsilon_L(q) = 1 - \frac{V_q^0}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{n_{\vec{k}} - n_{\vec{k}+\vec{q}}}{\epsilon_{\vec{k}} - \epsilon_{\vec{k}+\vec{q}} - i\omega} \quad (4.52)$$

Здесь V – объём, занимаемый системой. После разложения в выражении 4.52 слагаемых, содержащих сумму $\vec{k} + \vec{q}$ в ряд Тейлора по параметру q/k , предполагая его малость, и замены суммирования по \vec{k} на интегрирование, можем получить итоговый ответ для электронной экранировки по Линдхарду:

$$\epsilon_L(q) = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_{TF}}{q} \right)^2 \left[1 + \frac{k_F}{q} \left(1 - \frac{q^2}{4k_F^2} \right) \ln \left| \frac{q + 2k_F}{q - 2k_F} \right| \right]. \quad (4.53)$$

В пределе $q \rightarrow 0$ выражение 4.53 переходит в уже полученную выше экранировку по Томасу-Ферми 4.51. Можно утверждать, что выражение 4.51 наиболее применимо именно в указанном пределе.

Экранировка по Линдхарду является точным решением задачи для свободного электронного газа и, таким образом, не учитывает влияния обменного и корреляционного взаимодействия между электронами. Необходимость учёта указанных взаимодействий в различных металлах растёт вместе с тем, как сильнее электронная структура валентных зон

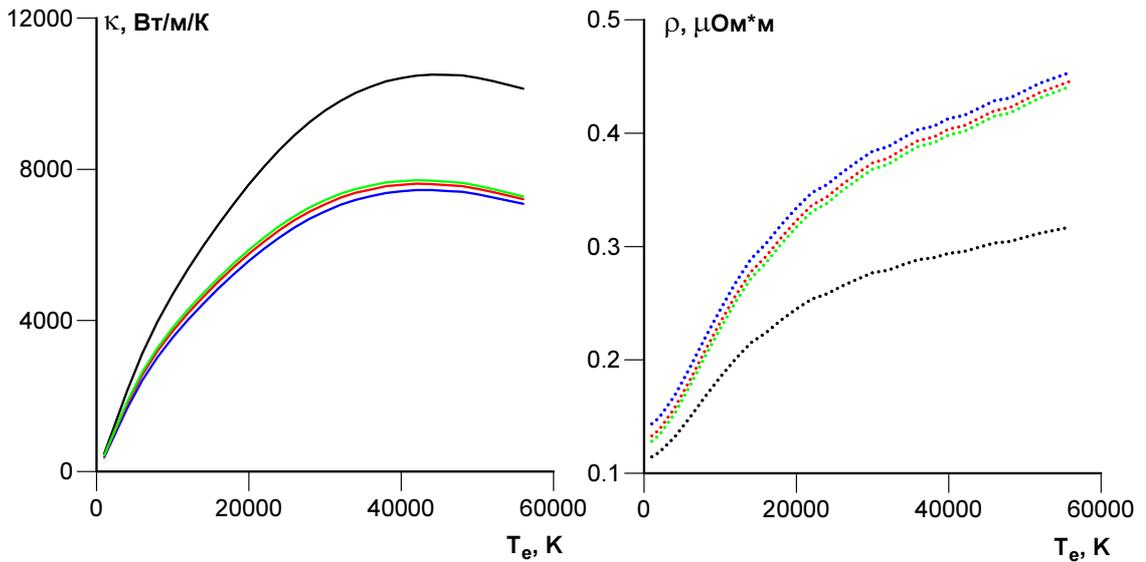


Рис. 4.9: Слева Зависимость вклада электрон-электронных столкновений в ЭТ никеля от электронной температуры при различных электронных экранировках: по Томасу-Ферми (черная линия), по Линдхарду (синяя), по Хаббарду (красная) и по Сингви-Шьёландеру (зелёная). Справа Зависимость вклада s-d столкновений в электросопротивление никеля от электронной температуры в зависимости от электронной экранировки. Цвета кривых соответствуют обозначениям на левой стороне рисунка.

отклоняется от описания в модели идеального ферми-газа. При описании электронной экранировки в переходных металлах с полузаполненной валентной d-зоной, таких, как тантал, зонная структура которых подвержена расщеплению не только по орбитальному, но и по магнитному квантовому числу, приближения случайных фаз для электронной экранировки может оказаться недостаточно. В этом случае следует убедиться, что экранировка описывается достаточно аккуратно, используя приближения для неё, которые, по крайней мере, приближённо воспроизводят обменно-корреляционные эффекты.

Существует ряд приближений, в которых проведена попытка учёта обменно-корреляционных эффектов в электронной экранировке, построенных на перенормировании выражения для экранировки в приближении случайных фаз с помощью выводимого в разных приближениях определённого множителя $G(q)$ [226]. Далее будут рассмотрены два известных вида таких экранировок, различающихся этим множителем: экранировка по Хаббарду ([229]), где множитель $G_H(q) = q^2 / (2(k_F^2 + q^2))$ отвечает описанию только обменного взаимодействия, а также в модели Сингви-Шьёландера ([230]), где приближённо учитываются оба взаимодействия с помощью множителя $G_{SS} = A(1 - e^{-B(q/k_F)^2})$. Физический смысл множителя $G(q)$ состоит в учёте обменно-корреляционной дырки вокруг электрона при использовании

выражении для распределения плотности экранирующего заряда в приближении Линдхарда:

$$\phi_{ee}(q) = \phi_i(q) + V_q^0 \rho_s(q)(1 - G(q)) \quad (4.54)$$

Такой вид связи полного потенциала с потенциалом внесённого заряда $\phi_i(q)$ соответствует электрон-электронному взаимодействию, тогда как вокруг иона наличия обменно-корреляционной дырки не предполагается:

$$\phi_{ie} = \phi_i(q) + V_q^0 \rho_s(q). \quad (4.55)$$

Определение же плотности индуцированного заряда происходит через полный электронный потенциал:

$$\rho_s(q) = \chi_L(q) \phi_{ee}(q). \quad (4.56)$$

Тогда заменяя поляризуемость в приближении случайных фаз $\chi_L(q)$ на выражение $(\epsilon_L(q))$, можно получить следующие выражения:

$$\epsilon_{ee}(q) \equiv \frac{\phi_i(q)}{\phi_{ee}(q)} = 1 + (\epsilon_L(q) - 1)(1 - G(q)) \quad (4.57)$$

$$\epsilon_{ei}(q) \equiv \frac{\phi_i(q)}{\phi_{ie}(q)} = \frac{1 + (\epsilon_L(q) - 1)(1 - G(q))}{1 - (\epsilon_L(q) - 1)G(q)} \quad (4.58)$$

Согласно этим выражениям при $G(q) \equiv 0$ мы автоматически возвращаемся к приближению случайных фаз. Различие между экранировками электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействий растёт с увеличением величины $G(q)$, которая согласно приведённым выше выражениям, специфичным для экранировок по Хаббарду и Сингви-Шьёландеру, растёт с увеличением самого переданного импульса q . Однако в пределе больших q корректируемая здесь экранировка по Хаббарду выходит на константу:

$$\lim_{q \rightarrow +\infty} \epsilon_L(q) = 1. \quad (4.59)$$

Поэтому различие между электрон-электронной и электрон-ионной экранировками в 4.57 будет ограниченным.

Выше уже было сказано, что приближение Хаббарда отвечает рассмотрению только обменной части электрон-электронного взаимодействия. Это утверждение основано на методе решения квантового уравнения Лиувилля (см., например, [226]), которое использовал Хаббард для упрощения возникающего в данном уравнении слагаемого, отвечающего влиянию электрон-электронных корреляций на распределение электронных плотностей.

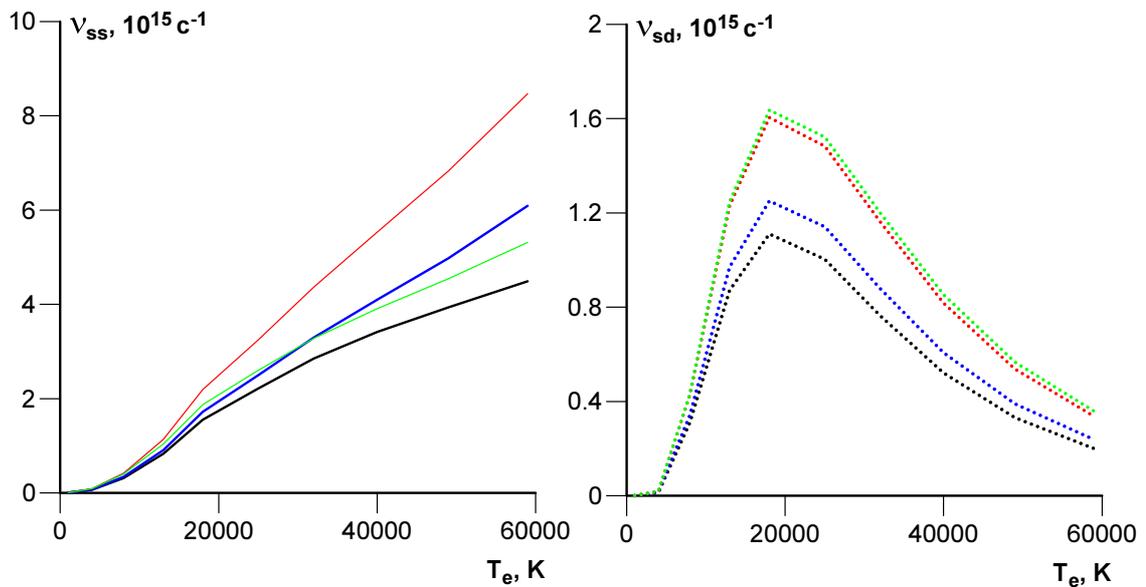


Рис. 4.10: Слева Зависимость частоты s-s столкновений в меди от электронной температуры при различных электронных экранировках: по Томасу-Ферми (черная линия), по Линдхарду (синяя), по Хаббарду (красная) и по Сингви-Шьёландеру (зелёная). Справа Зависимость частоты s-d столкновений в меди от электронной температуры в зависимости от электронной экранировки. Цвета кривых соответствуют обозначениям на левой стороне рисунка.

Конкретный вид фактора $G(q)$ при таком упрощении следует из записи в упомянутом выше слагаемом оператора кулоновского взаимодействия в приближении Томаса-Ферми.

В методе же Сингви-Шьёландера вид множителя $G(q)$ получен интерполяцией численного решения системы уравнений, записанной для связей электронной экранировки, структурного фактора и самого $G(q)$, имеющих вид интегральных соотношений [226]. В выражении для данной экранировки содержатся константы A и B . Эти константы при параметризации обнаружены зависящими от величины среднего межатомного расстояния r_s (см. рис. 4.7).

На рис. 4.8 показано, что и для золота, и для тантала взаимное расположение зависимостей операторов электрон-электронного взаимодействия от переданного импульса, построенных при разных экранировках, с хорошей точностью сохраняется. Видно, что экранировки, полученные коррекцией приближения случайных фаз, отличаются от него в обоих случаях сильнее, чем приближение Линдхарда отличается от данных экранировки по Томасу-Ферми. Результаты, полученные в приближениях Хаббарда и Сингви-Шьёландера предсказывают более интенсивное взаимодействие при фиксированном передаваемом импульсе, чем две другие экранировки. При малых значениях q все экранировки сходятся к одному значению, что позволяет их отнормировать в этой точке на единицу.

Далее приведены результаты исследования зависимостей от экранировок электрон-

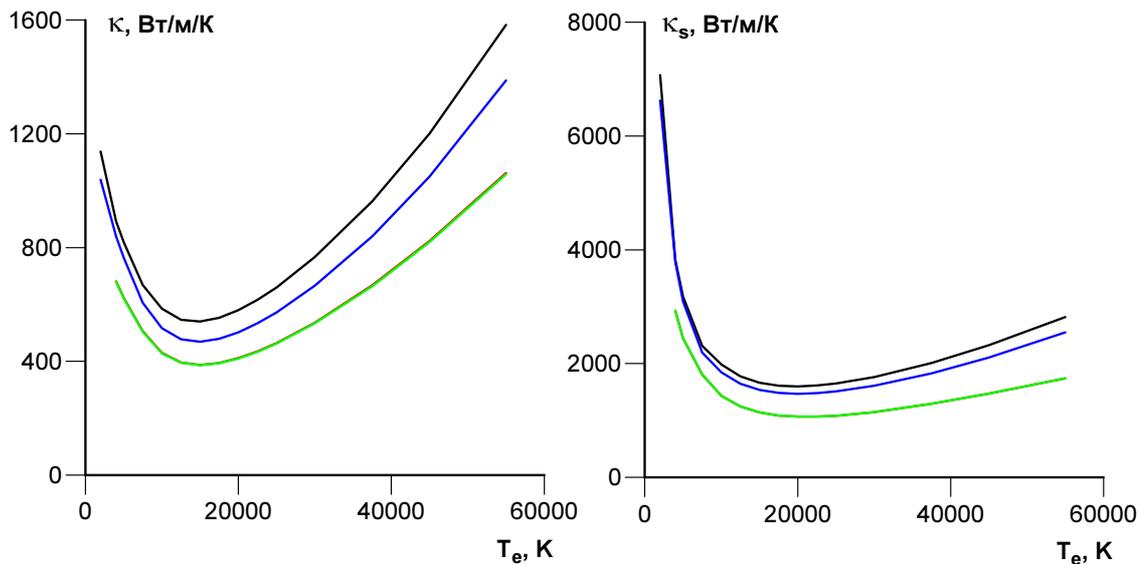


Рис. 4.11: Слева Зависимость вклада ЭЭС в ЭТ тантала при различных электронных экранировках: по Томасу-Ферми (черная линия), по Линдхарду (синяя), по Хаббарду (красная) и по Сингви-Шьёландеру (зелёная). Справа Зависимость вклада s-s столкновений в ЭТ тантала в зависимости от электронной экранировки. Цвета кривых соответствуют обозначениям на левой стороне рисунка.

электронного взаимодействия для никеля, меди и тантала. Выбор металлов определялся необходимостью рассмотреть влияние заполненности валентной d-зоны.

Данные для никеля представлены на рис. 4.9. Видно, что и на левом графике, где приведён полный вклад ЭЭС в ЭТ, и на правом, где даны результаты для вклада s-d столкновений, только экранировка по Томасу-Ферми сильно отличается от всех остальных. Таким образом, можно считать, что в случае никеля при описании электрон-электронного вклада в ЭТ будет достаточно рассматривать экранировку в приближении случайных фаз.

В случае меди удобнее оказывается представить данные не для вкладов ЭИС и ЭЭС в ЭТ, а обратные им величины – частоты столкновений электронов разных сортов. Это связано с тем, что в меди, как и в любом другом металле с d-зоной, заполненной до энергии Ферми, при низких температурах частота s-d столкновений на порядки ниже, чем в переходных металлах. Частота же s-s столкновений при низких температурах, как было уже показано автором в [192], имеет более медленный закон роста с электронной температурой. В силу этих двух причин в благородных металлах вклад ЭЭС в ЭТ имеет резкий рост при понижении электронной температуры до нуля.

Сравнивая левую и правую часть рис. 4.10, можно в первую очередь отметить, что взаимное расположение кривых для эффективных частот ЭЭС, отвечающих разным экра-

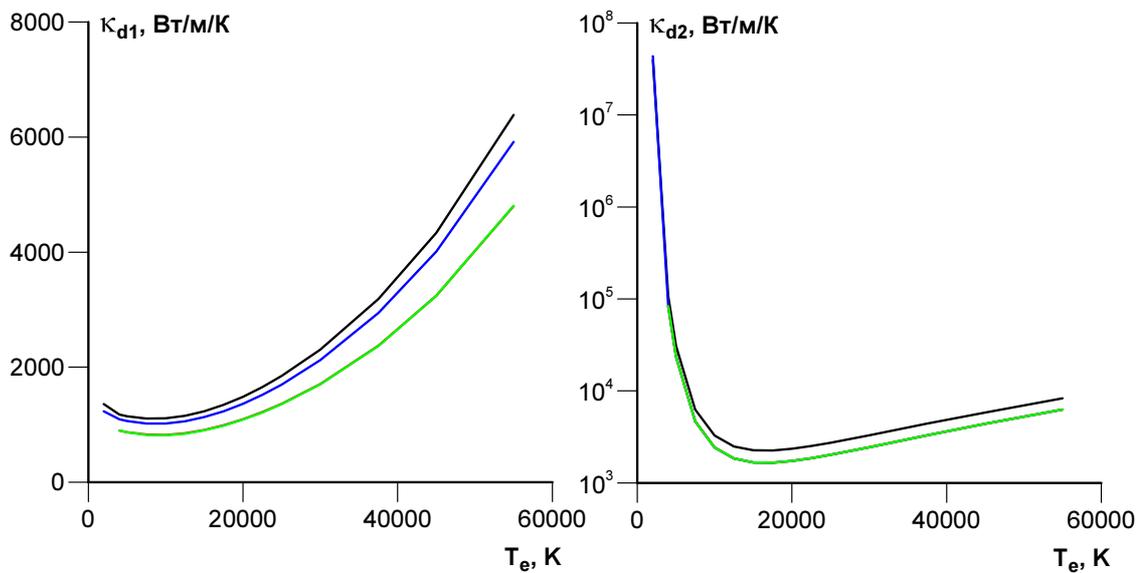


Рис. 4.12: Слева Зависимость вклада s-d1 столкновений в ЭТ тантала при различных электронных экранировках: по Томасу-Ферми (черная линия), по Линдхарду (синяя), по Хаббарду (красная) и по Сингви-Шьёландеру (зелёная). Справа Зависимость вклада s-d2 столкновений в ЭТ тантала в зависимости от электронной экранировки. Цвета кривых соответствуют обозначениям на левой стороне рисунка.

нировкам, меняется при переходе от s-s к s-d столкновениям. В случае первых видно, что результаты экранировок по Линдхарду и Сингви-Шьёландеру хорошо согласуются, в то время как экранировки по Хаббарду и Томасу-Ферми образуют соответственно верхнюю и нижнюю границу для эффективной частоты s-s столкновений. Если же рассматривать s-d столкновения, то здесь ситуация становится более привычной: с повышением точности описания экранировки кривые идут друг за другом, сохраняя порядок. В данном случае максимальное значение эффективной частоты s-d столкновений наблюдается при применении наиболее точной экранировки по Сингви-Шьёландеру, тогда как при использовании экранировки по Томасу-Ферми мы имеем минимальное значение обсуждаемой характеристики. Данные, полученные на основе экранировок по Томасу-Ферми и Линдхарду, с одной стороны, и выражений согласно Хаббарду и Сингви-Шьёландеру, с другой, образуют две подгруппы, заметно отличающиеся друг от друга, чего не было при описании эффективной частоты s-s столкновений.

По сравнению с описанным выше случаем никеля можно отметить, что эффективных частот s-s и s-d столкновения меди нельзя признать наличие хорошего сходства между данными всех трёх экранировок, основанных на выражении в приближении случайных фаз (Линдхард, Хаббард и Сингви-Шьёландер). Обращает на себя внимание сильное отличие

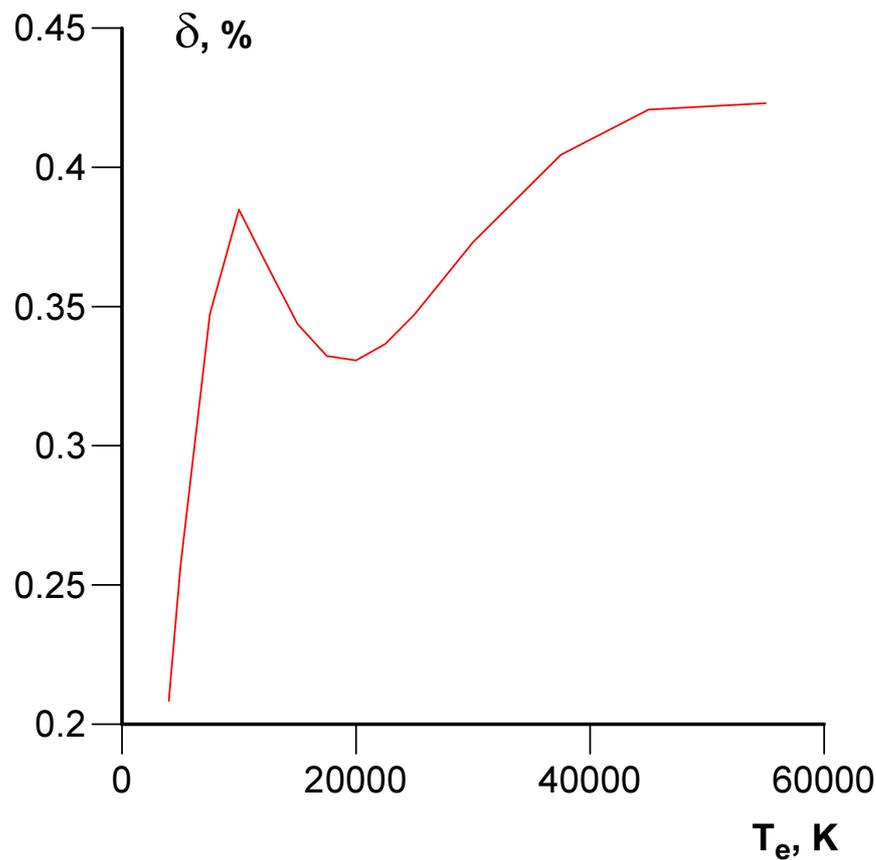


Рис. 4.13: Относительная разность результатов для вклада ЭЭС в ЭТ тантала по Хаббарду и Сингви-Шьёландеру.

экранировки по Хаббарду от двух других названных здесь в случае эффективной частоты s-s столкновений. Эффективная частота s-d столкновений по Линдхарду, как видно из 4.10 справа, заметно ниже данных, полученных с применением двух более точных экранировок. По этим причинам следует считать, что электронные кинетические свойства меди будет правильным рассчитывать с применением наиболее точной из четырёх упомянутых экранировки по Сингви-Шьёландеру. Аналогичный вывод будет сделан в разделе 4.5.2 для золота при обсуждении расчёта коэффициента ЭФТ. Таким образом, можно заключить, что описание электронной экранировки в благородных металлах требует наиболее аккуратного подхода.

При описании электронной структуры тантала мы использовали трёхпараболическую модель для описания электронных валентных зон (см. раздел 2.3). При описании влияния экранировок мы также будем рассматривать такую модель для того, чтобы изучить влияние экранировок на вклады в теплоемкость за счёт столкновений s-электронов с электронами всех трёх указанных в разделе 2.3 электронных зон: s, d1, d2. Рисунки 4.11 и 4.12 отражают результаты такого сравнения. На левой части рис. 4.11 показан суммарный электрон-

электронный вклад в ЭТ, где видно, что иерархия, свойственная расположению кривых на рис. 4.10 сохранилась. Этот вывод справедлив и для всех трёх парциальных вкладов по отдельности, что следует из рис. 4.11 справа и рис. 4.12. Результаты согласно подходам по Хаббарду и Сингви-Шьёландеру оказались удивительно близкими. Для того, чтобы продемонстрировать их отличие, потребовался дополнительный рисунок 4.13, согласно которому отличие между результатами двух экранировок для полного вклада ЭЭС нигде не превышает 0.5 %.

Сравнивая ситуацию с рассмотренными случаями никеля и меди, можно сделать вывод, что для тантала сходимость с повышением точности описания электронной экранировки достигается при использовании модели Хаббарда.

По результатам всего представленного в данном разделе исследования можно сделать вывод о том, что применимость приближений по описанию электронной экранировки при описании вклада в ЭТ для каждого типа металлов должна проверяться независимо. Мы увидели, что в случае меди сходимость среди четырёх экранировок, строго говоря, вообще не достигнута, потому что для окончательного вывода требуется добавить к тестируемому набору ещё более точную экранировку. Если данные, полученные при использовании экранировки по Сингви-Шьёландеру, обнаружались бы в согласии с расчётом по такой экранировке, тогда можно было бы сделать окончательный вывод. Однако автору неизвестно о существовании такой экранировки, подход к определению которой гарантировал в любом случае лучшую точность. По этой причине, а также учитывая, что для s-s и s-d экранировок по отдельности сходимость достигнута, мы можем принять точность, которую обеспечивает описание экранировки по Сингви-Шьёландеру. В случаях же никеля и тантала мы получили, что точность, обеспечиваемая приближениями Линдхарда и Хаббарда является достаточной. В общем случае, если нет возможности проводить полноценное исследование сходимости по электронным экранировкам, можно порекомендовать использовать экранировку по Сингви-Шьёландеру, поскольку ни замещение ею более простой экранировки (к примеру, в приближении Линдхарда), ни непосредственный расчёт не занимают сколько-нибудь значительных ресурсов по сравнению с другими названными в этом разделе экранировками. Далее, если не будет оговорено иное, будет подразумеваться использование этой экранировки при расчётах представленных результатов.

4.4 Вычисление термоэлектрических коэффициентов для металлов в двухтемпературном состоянии

Влияние термоэлектрических слагаемых на ЭТ вследствие ЭЭС было исследовано в данной работе. Уже было отмечено в статье [200], что использованный до текущего момента подход для вычисления электронных кинетических коэффициентов справедлив тогда, когда допустимо пренебрежение вкладом ЭЭС в удельном электросопротивлении. Последнее будет неверно для d-металлов при высоких электронных температурах. Далее проведение расчётов с учётом термоэлектрических эффектов будет основано на правильном определении кинетических коэффициентов через элементы матрицы Онзагера при наличии таких термодинамических сил, как электрическое поле и градиент электронной температуры. Было показано, что все коэффициенты Онзагера могут быть получены с использованием ранее использованного выражения [200]:

$$\kappa_{ee}^{(0)} = \frac{k_B}{3T_e} \int \frac{d^3q}{4\pi^3} \frac{v^2}{\tau^{-1}(\varepsilon)} (\varepsilon - \mu) (\varepsilon - \mu + T\partial\mu/\partial T), \quad (4.60)$$

определяющего эффект ЭЭС на ЭТ. Здесь v^2 , τ^{-1} и μ – средний квадрат скорости s-электрона, среднее время между столкновениями и химический потенциал, соответственно.

Обсуждаемая далее ЭТ может быть записана в форме

$$\kappa_{ee}^{(0)} = L_{22} - eT_e \partial\mu/\partial T L_{12}, \quad (4.61)$$

полученной из определения ЭТ через коэффициенты Онзагера:

$$\kappa_{ee} = \kappa_{ee}^{(0)} + \delta (1 + (\delta e^2 T_e / \sigma) (\partial\mu/\partial T_e)^{-2}) \quad (4.62)$$

$$\delta = \kappa_{ee}^{(0)} - L_{22}. \quad (4.63)$$

Определение вклада ЭЭС в ЭТ (4.62) абсолютно эквивалентно исходному определению через коэффициенты Онзагера (4.15). Необходимость в его появлении возникла исключительно потому, что требуется проверить, насколько неточным было выражение (4.60), использованное ранее в работах [141, 200].

В соответствии с предложенными изменениями были рассчитаны вклады в ЭТ, обусловленные s-s и s-d столкновениями.

Как видно из рис. 4.14, что учет термо-ЭДС заметно снижает коэффициент ЭТ κ . Аналогичный эффект в случае алюминия был обнаружен также в работе [157], где использовались метод КМД и формула Кубо-Гринвуда.

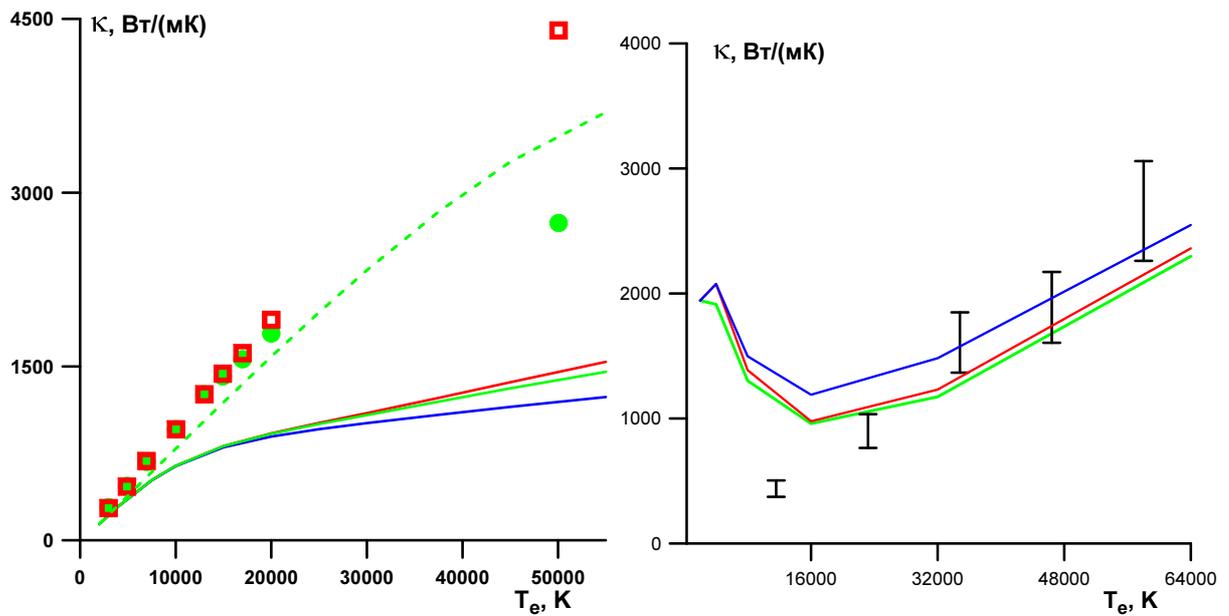


Рис. 4.14: Слева Влияние учёта термоэлектрических эффектов в полной ЭТ алюминия при плотности 2.7 г/см^3 и температуре ионов 3000 К . Представлены результаты, полученные с помощью расчётов по формулам (4.60) (синяя линия), (4.15) (для L_{22} ; красная линия) и (4.62) (зелёная линия). Штриховой зелёной линией показан вклад ЭЭС в ЭТ. Также показано сравнение коэффициента L_{22} и ЭТ электронов, полученных в КМД расчётах по Кубо-Гринвуду [157]. Справа Сравнение результатов расчётов полной ЭТ золота при равновесной плотности 19.32 г/см^3 и температуре ионов 300 К . Обозначения сплошных кривых аналогичны рисунку слева. Приведён результат работы [145], полученный с помощью расчёта методом КМД на основе формулы Кубо-Гринвуда.

Зависимость эффекта ЭЭС в ЭТ от температуры электронов качественно не меняется, если плотность и соответствующие ей параметры 2ПП находятся в рассматриваемых диапазонах сжатий/растяжений, т.е. в области $V/V_0 = 0.8 - 1.2$. Для электронных температур менее или около 20000 К обсуждаемый эффект в ЭТ показывает резкий спад, за которым следует слабый рост в оставшейся области рассматриваемых электронных температур. Нужно заметить, что в случае золота влияние коррекции положения верхнего края d-зоны является более существенным, чем те изменения, что вызваны вариацией плотности в упомянутом выше диапазоне. В случае меди ситуация качественно иная, и эффект вариации плотности имеет такое же значение, как коррекция верхнего края d-зоны. Также можно заметить, что эффект изменения плотности относительно мал при любых электронных температурах для обоих рассмотренных металлов, так что электрон-электронный вклад в ЭТ для этих металлов может быть рассмотрен как независимый от плотности.

Комментируя результаты, представленные на рис. 4.14 можно отметить, что в случае алюминия различие в результатах в рамках представленного здесь подхода начинается при электронных температурах выше 20000 К. В то же время в золоте различие между L_{22} и κ_e остаётся ограниченным во всём рассмотренном диапазоне. В то же время отличие от ранее использованного подхода согласно формуле (4.60) является весьма заметным.

Обращаясь к данным на левой части рис. 4.14, можно отметить, что результаты расчёта вклада электрон-ионной частоты согласно модели, описанной в разделе 4.1 (см. формулы (4.18) и (4.20)) хорошо согласуются с данными расчёта по Кубо-Гринвуду, представленному в работе [157]. После того, как в результат, показанный штриховой кривой, добавляется электрон-электронное взаимодействие согласие между двумя разными по методике расчётами пропадает. Однако следует отметить, что крайняя точка для ЭТ, полученная в расчёте по Кубо-Гринвуду, значительно отклоняется от штриховой линии, что может быть проинтерпретировано как отклонение электрон-ионным вкладом от закона Друде при таких температурах электрона.

В случае золота все три сплошные кривые в целом согласуются с данными расчёта [145] по Кубо-Гринвуду, за исключением области при температурах около 5000 - 10 000 К, где согласно предложенному подходу имеется локальный максимум ЭТ. Максимум связан с тем, что в этой области температур вклад s-d столкновений остаётся подавленным. При дальнейшем росте температуры s-d вклад даёт резкий рост частоты столкновений при температурах около 15 000 – 20 000 К, после чего выходит на насыщение. Выше в разделе 4.1 были озвучены сомнения в том, что в первопринципных расчётах по Кубо-Гринвуду учитывается вклад ЭЭС в ЭТ. Однако вряд ли этот факт относится к расхождению результатов при низкой электронной температуре, т.к. тогда при высоких электронных температурах различие между результатами должно было бы расти, а не снижаться. Возможно, именно уменьшение коэффициента κ_{2T} с ростом температуры T_e было зафиксировано в недавнем эксперименте на золоте [231].

Работа П.А. Жилиева – единственная известная автору, где рассмотрен твёрдый металл при температуре электронов порядка нескольких 10 000 К. Можно, забегаая вперёд, отметить, что ни в каких иных случаях не будет достигнуто согласие между предсказаниями предлагаемой модели и данными первопринципных расчётов. Это позволяет сделать вывод, что предложенная модель подходит для описания ЭТ в первую очередь в твёрдом теле.

4.5 Результаты и сравнение для ЭТ металлов в 2ТС

К настоящему времени КМД расчёты на основе формулы Кубо-Гринвуда используются для определения кинетических коэффициентов жидкостей и твёрдых тел. Простые [35] и переходные металлы [232, 233] уже были рассмотрены в ряде работ. Упомянутые выше работы сообщают о результатах, полученных только для однотемпературного (равновесного) случая. Недавние несколько статей [145, 146, 156, 234] посвящены исследованию кинетических коэффициентов жидких (Al, [146]) и твёрдых (Au, [145, 156, 234]).

В таких расчётах движение нескольких десятков или сотен атомов в суперячейке воспроизводилось с помощью метода КМД. Периодические граничные условия поддерживались на границах рассматриваемых суперячеек. В начале моделирования рассматривалось идеальное расположение атомов в равновесной кристаллической структуре. Постепенно по ходу смещений ионов их температура возрастала до заданного значения, после чего фиксировалась. Набор ионных конфигураций накапливался в течение моделирования суперячейки при достигнутой температуре ионов. После получения необходимого числа конфигураций этот набор использовался для расчёта уточнённых одноэлектронных волновых функций методом МФП. На финальном этапе вычислений полученные электронные орбитали использовались при вычислении кинетических коэффициентов согласно формуле Кубо-Гринвуда.

В случае твёрдого тела такие вычисления являются более требовательными к используемым параметрам электронной структуры и размера суперячейки. Выше уже было проведено сравнение с работой [156] для твёрдого золота, которая является единственной в данной категории. По этой причине дальнейшие сравнения будут проводиться с известными данными для жидких металлов.

4.5.1 Сравнение результатов модели с данными КМД расчётов по Кубо и Гринвуду для алюминия

Наибольшие возможности для проведения такого сравнения существуют при использовании результатов работы Д.В. Князева [157], посвящённой свойствам жидкого алюминия при твердотельной плотности 2.7 г/см^3 и в 2ТС. Сравнение с одним из результатов данной работы было показано на рис. 4.14. Согласно этому рисунку уже после 5000 К наблюдается различие между результатами расчёта и предлагаемой модели. При этом вклад ЭИС в ЭТ хорошо согласуется с данными расчёта [157] кроме последней точки, где $T_e = 50\,000 \text{ К}$. Это приводит к двоякому выводу о том, что либо предсказываемый вклад ЭИС в модели

недооценён, либо в первопринципных расчётах недостаточно хорошо воспроизводиться вклад ЭЭС при высоких электронных температурах (ниже обсуждение этого предположения будет продолжено).

Третий вариант объяснения представленного на рис. 4.14 слева несогласия, в котором главным источником ошибки является вклад ЭЭС в предлагаемой модели, автор считает слишком маловероятным по двум причинам. Во-первых, как следует из формулировки предлагаемой модели в разделах 4.1 и 4.2, решение задачи о ЭТ за счёт ЭЭС основано на точном решении задачи в рамках ПВР и не опирается на эмпирические данные, в отличие от модели для описания вклада ЭИС. По этой причине вклад ЭЭС в ЭТ рассматривается автором как более достоверно определённый, чем вклад ЭИС. Во-вторых, в описываемой на рис. 4.14 слева ситуации согласие с данными расчёта [157] при условии верности описания вклада электрон-ионного взаимодействия, показанного зелёной штриховой линией, означало бы, что вклад ЭЭС должен быть ничтожным. Это означало бы, что правильный в этом случае вклад ЭЭС должен быть минимум на порядок меньше, чем рассчитанный в рамках ПВР. Тогда следовало бы заявить о неприменимости всей представленной схемы вычислений, поскольку она основана на ПВР, и дальнейшие рассуждения теряли бы всякий смысл.

В работе [157] представлены данные как для ЭТ, так и электросопротивления. При этом рассматриваются режимы электронного нагрева при фиксированной ионной температуре ($T_i=3000$ К), равновесный нагрев металла и случай нагрева ионов при фиксированной температуре электронов ($T_e=20\ 000$ К). Это позволяет вначале проанализировать описание вклада ЭИС в предлагаемой модели путём сравнения данных для электросопротивления, поскольку в алюминии отсутствует вклад s-d столкновений.

Как видно из рис. 4.15 слева в предлагаемой модели предсказывается электросопротивление, значительно большее, чем было получено в первопринципном расчёте [157] как при фиксированной ионной температуре, так и при нагреве электронов и ионов с соблюдением равновесия между ними. В первом случае можно подчеркнуть, что отсутствие зависимости от электронной температуры имеет место не только в случае данных модели, но получено в первопринципном расчёте [157]. Различие между двумя практически не меняющимися зависимостями для алюминия при температуре ионов 3000 К является почти двухкратным. В случае нагрева с соблюдением равенства температур оно остаётся таким при температурах до 20 000 К. После этого данные модели выходят на постоянное значение, определяемое по Иоффе-Регелю, в то время, как значения из первопринципного расчёта продолжают монотонно расти с температурой, приближаясь к данным модели. Можно отметить, анализируя поведение результата модели, что при низких температурах он практически воспроизводит

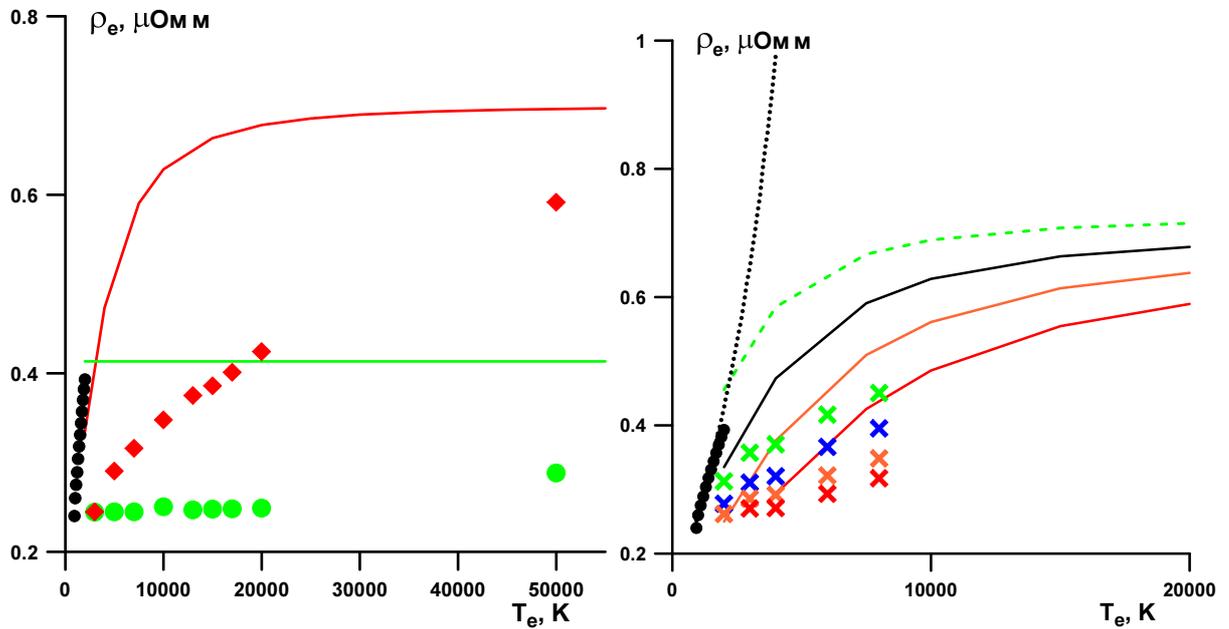


Рис. 4.15: Слева Электросопротивление алюминия в зависимости от температуры электронов. Зелёным цветом показаны данные настоящей работы (сплошная линия) и статьи [157] (кружки) при фиксированной ионной температуре 3000 К. Красным цветом представлены данные, соответствующие одинаковому нагреву ионов и электронов. Чёрными кружками показаны экспериментальные данные [235] для электросопротивления на бинодали. Справа Электросопротивление алюминия при равновесном нагреве и различных плотностях. В дополнение к данным эксперимента [235] чёрным пунктиром приведен результат, восстановленный по закону Видемана-Франца из экспериментальных данных для ЭТ [236], соответствующих бинодали. Крестами отображены точки расчёта по Кубо-Гринвуду [155]. Сплошными линиями показаны предсказания предлагаемой модели. Данным, представленным красными линией и точками, соответствует плотность 3.4 г/см^3 , оранжевым цветом приведены результаты для плотности 3 г/см^3 , черным – 2.7 г/см^3 (только кривая), синим – 2.6 г/см^3 (только точки), зелёным – 2.35 г/см^3 .

имеющиеся экспериментальные данные [235], которые получены для бинадали - кривой на фазовой диаграмме, где давление остаётся равным атмосферному. Уже упоминавшиеся в разделе 4.1 зависимость от экспериментальных данных в модели и невозможность выяснить величину электросопротивления при неизменном объёме и меняющейся в широких диапазонах температуре приводят к ошибке воспроизведения электросопротивления при изохорном нагреве жидкости. Эта проблема сохраняется далее при вычислении частоты ЭИС. Вследствие этого она переносится и на конечный результат для ЭТ.

Выводы, сделанные для фиксированного объёма, соответствующего равновесной плотности алюминия при нормальных условиях, можно распространить на диапазон состояний, соответствующих сжатию или растяжению, наблюдаемых при действии ударных волн и волн разрежения после воздействия ультракороткого лазерного действия. Это можно сделать благодаря результатам сравнения с ещё одной работы, где были проведены расчёты кинетических коэффициентов алюминия при температурах до 10 000 К на основе формулы Кубо-Гринвуда [155]. Мы видим, что в области приведённых результатов первопринципного расчёта согласно полученным в [155] точкам должен наблюдаться линейный рост электросопротивления. Однако за счёт того, что зависимость электросопротивления при сравнительно низких температурах формируется на основе экспериментальных данных для бинадали, где наблюдается значительно более резкий рост электросопротивления, результаты предлагаемой модели показывают заметное отличие в большую сторону от данных расчёта [155].

Зависимость электросопротивления от плотности здесь задаётся с помощью соотношений, приведённых в формулах (4.39)-(4.41). Необходимо привести лишь конкретные выражения для участвующих при формулировании зависимостей:

Энергия Ферми в зависимости от объёма определялась как

$$E_F(V) = -7.7 + 18.89 * (V/V_0),$$

где $V_0 = 16.59 \text{ \AA}^3$ – объём в расчёте на один атом, что соответствует равновесной плотности при нормальных условиях ρ_0 .

Зависимость электросопротивления при плотности ρ_0 задавалась кусочным образом. Для твёрдого состояния использовалась аппроксимация экспериментальных данных вида:

$$\rho_{e,sol} = 2.68 \cdot 10^{-2} + 1.26 \cdot 10^{-4}(T_i - 250),$$

в то время как электросопротивление жидкости фиттировалось с помощью соотношения:

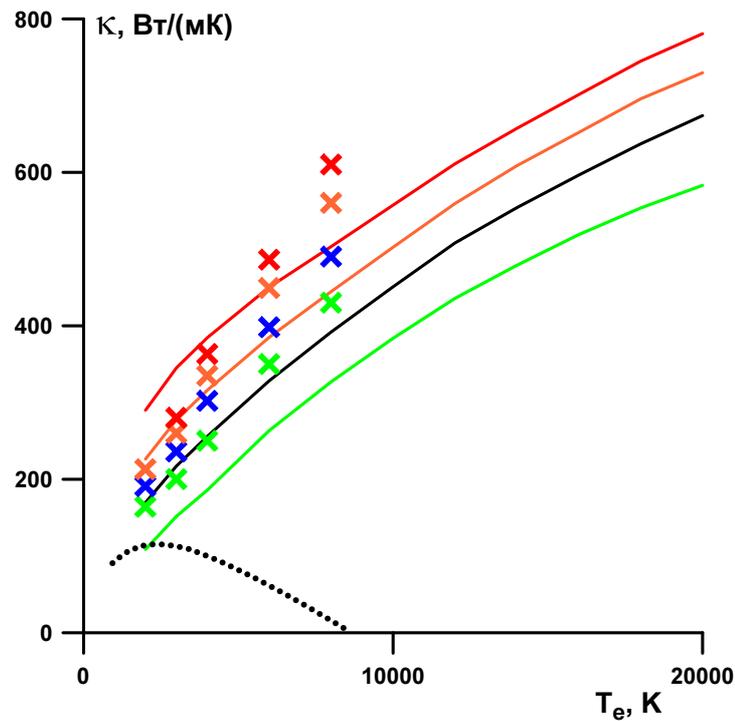


Рис. 4.16: Зависимость ЭТ алюминия от температуре при электрон-ионном равновесии и различных плотностях. Точки соответствуют данным работы [155], кривые – предлагаемой модели. Цветовая схема обозначений разных плотностей приведена в подписи к рис. 4.15. Черные кружки - данные обзора экспериментальных данных [236].

$$\rho_{e,liq} = 0.242 + 1.306 \cdot 10^{-4}(T_i - 933).$$

Для масштабирования имеющихся зависимостей по закону $\rho_e(V) \sim \rho_e(V_0)V^{2\Gamma-1/3}$ использовалась зависимость для параметра Грюнайзена, найденная согласно экспериментальному результату [75]:

$$\Gamma = 1.97(V/V_0)^{0.75}.$$

В соответствии с уже сделанным замечанием об экспериментально обнаруженном ограничении на достижении предела модели Иоффе-Регеля [213], величина максимального сопротивления устанавливалась через ограничивающий множитель $\beta = 1/3$:

$$\rho_{max}(V) = \beta \rho_{IR}(V/V_0)^{1/3} = 0.7 (V/V_0)^{1/3}.$$

Используя данные для электросопротивления, представленные выше и формулы (4.40) можно получить при добавлении электрон-электронного вклада полную ЭТ алюминия со-

гласно предлагаемой модели. Результаты сравнения этого результата с расчётом [155] показаны на рис. 4.16. Мы видим, что разброс значений, обусловленный различием в плотностях в модели оказывается больше, чем в расчёте, особенно если рассматривать минимальные температуры на этом рисунке. Благодаря сшивке с перенормированным пределом модели Иоффе-Регеля получаемые зависимости ЭТ от температуры не имеют сходства с поведением ЭТ на бинадали [236], показанной чёрными кружками.

Для того, чтобы определить величину ошибки вследствие описания вклада ЭИС в ЭТ на основе экспериментальных данных, полученных для постоянного давления, равного атмосферному, было решено разработать модель, аналогичную построенным Ю.В. Петровым для золота [237] и меди [218]. В работе [218] было показано, что такая модель хорошо согласуется с данными первопринципного расчёта.

В основе описания вклада ЭИС в ЭТ в модели Ю.В. Петрова лежат экспериментально определённые данные о зависимостях удельного электросопротивления на бинадали и плотности вещества на бинадали. Оказывается, что данные для электросопротивления, восстановленные по закону Видемана-Франца из известных экспериментальных данных для ЭТ вплоть до температуры 8500 К [236], хорошо описываются формулой:

$$\rho_{e,b}(T) = \frac{1}{0.2 + \tau^2(T)} - 0.7, \quad (4.64)$$

где $\tau(T) = \sqrt{(T_m - T)/T_m}$, а $T_m = 933$ К.

Данные для зависимости плотности на бинадали $\rho_b(T)$ от температуры показаны на рис. 4.17 слева. Они были получены обработкой данных, представленных в работе [238]. Дополнительно приведена также зависимость плотности от температуры для бинадали меди, которая будет использована в дальнейшем. Эта зависимость также получена согласно данным работы [238]. Мы используем обозначение $x_b(T) = \rho_b(T)/\rho_0$. Тогда согласно выражению:

$$x_b(T) = 0.954 - 7.588 \cdot 10^{-5}T(1 - 6.227 \cdot 10^{-9}T^2 + 3.498 \cdot 10^{-16}T^4) \quad (4.65)$$

Безразмерную функцию электронной температуры, определяющую функциональную зависимость произведения s-электронной теплоёмкости на средний квадрат скорости s-электрона определяем через отношение значений этого произведения на изохоре равновесной плотности ρ_0 при произвольной T_e и комнатной температуре:

$$C(T_e) = \frac{C_s(\rho_0, T_e)V_s^2(\rho_0, T_e)}{C_s(\rho_0, 300)V_s^2(\rho_0, 300)}.$$

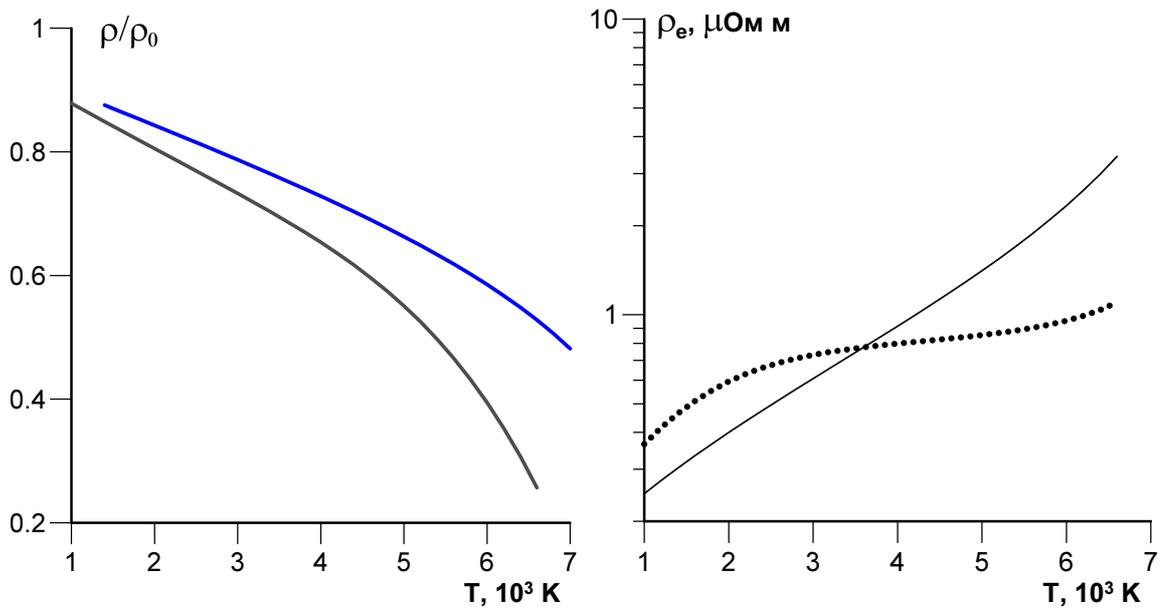


Рис. 4.17: Слева Плотность вещества как функция температуры при фиксированном давлении, равном атмосферному (бинодаль). Серой линией показана зависимость для алюминия, синей – для меди. Справа Сравнение зависимости электросопротивления алюминия на бинодали согласно формуле (4.64) (сплошная линия) с зависимостью, предсказываемой в предлагаемой модели при указании плотности, соответствующей выражению (4.65) (пунктирная линия).

Численная константа κ_0 была выбрана в соответствии с известным экспериментальным значением ЭТ жидкого алюминия в точке плавления при атмосферном давлении 91 Вт/м/К [236].

В результате получено следующее выражение для вклада ЭИС в ЭТ:

$$\kappa_{YP}(\rho, T_e, T_i) = \kappa_0 \frac{C(T_e)}{C(T_m)} \frac{\rho_{e,b}(T_m)}{\rho_{e,b}(T_i)} \left(\frac{\rho/\rho_0}{x_b(T_m)} \right)^{2/3} \left(\frac{\rho/\rho_0}{x_b(T_i)} \right)^2 \quad (4.66)$$

Феноменологическое выражение модели Анисимова и Ретфельд "5/4" [239], представленное на рис. 4.18, имеет форму:

$$\kappa = C (\theta_e^2 + 0.16)^{5/4} (\theta_e^2 + 0.44) / \sqrt{\theta_e^2 + 0.092} / (\theta_e^2 + \beta \theta_i),$$

где температуры отнормированы на энергию Ферми $\theta_e = k_B T_e / E_F$, $\theta_i = k_B T_i / E_F$. Коэффициенты C и β для алюминия, использованные для построения графиков на рис. 8 (слева) взяты из работы [240]. Выражение "5/4" недооценивает ЭТ при высоких электронных температурах T_e , поскольку оно переоценивает частоту ЭЭС ν_{ee} , определяемую как $\nu_{ee} \propto T_e^2$ согласно низкотемпературной асимптотике [198], смотри также обсуждение деталей, приведённое в

статье [141]. Частота ν_{ee} в выражении "5/4" сильно превосходит частоту ЭИС при высоких температурах T_e . Следовательно, зависимости ЭТ по формуле "5/4" при разных ионных температурах T_i и сильном электронном нагреве складываются в одну линию. При меньших электронных температурах выражение "5/4" приводит к поведению, качественно близкому к данным разработанной модели.

Влияние высокой электронной температуры на ЭТ алюминия также сравнивалось с данными КМД расчётов на основе формулы Кубо-Гринвуда [156], проведённых для высоких электронных температур и плотности 2.35 г/см^3 , соответствующей жидкому состоянию.

Резюмируя результаты сравнения, показанные на рис. 4.18 как слева, так и справа, можно отметить одну общую закономерность. Результаты, полученные с использованием двух приведённых здесь моделей для полной ЭТ, оказываются всегда ниже, чем данные первопринципных расчётов. Это приводит к выводу, что роль ЭЭС, играющая значительную роль при высоких электронных температурах в этих моделях, может быть недооценена в подходе на основе КМД и формулы Кубо-Гринвуда. В рамках обсуждаемых моделей при температуре электронов $50\,000 \text{ К}$ электрон-электронный вклад составляет около 2000 Вт/м/К , что уже немало при сложении по правилу Маттиссена (4.37). За счёт этого различие между данными для вклада ЭИС в результирующей ЭТ не так велико.

4.5.2 Сравнение с квантовыми расчётами по Кубо и Гринвуду в случае меди

Проверка предсказываемых моделью значений для ЭТ была проведена также в случае меди. Здесь сравнение полученных в модели данных проводилось с результатами проведённого позднее автором КМД расчёта на основе формулы Кубо-Гринвуда [88, 218] и аналитической модели Ю.В. Петрова, основные положения которой изложены в работах [85, 218, 237].

Зависимость эффекта ЭЭС в ЭТ от температуры электронов качественно не меняется, если плотность и соответствующие ей параметры двухпараболической модели находятся в рассматриваемых диапазонах сжатий/растяжений, т.е. в области $V/V_0 = 0.8 - -1.2$. Для электронных температур менее или около 20000 К обсуждаемый эффект в электронном тепловом сопротивлении показывает резкий спад (см. рис. 4.19), за которым следует слабый рост в оставшейся области рассматриваемых электронных температур. Нужно заменить, что в случае золота влияние коррекции положения верхнего края d-зоны является более существенным, чем те изменения, что вызваны вариацией плотности в упомянутом выше диапазоне. В случае меди ситуация качественно иная, и эффект вариации плотности имеет

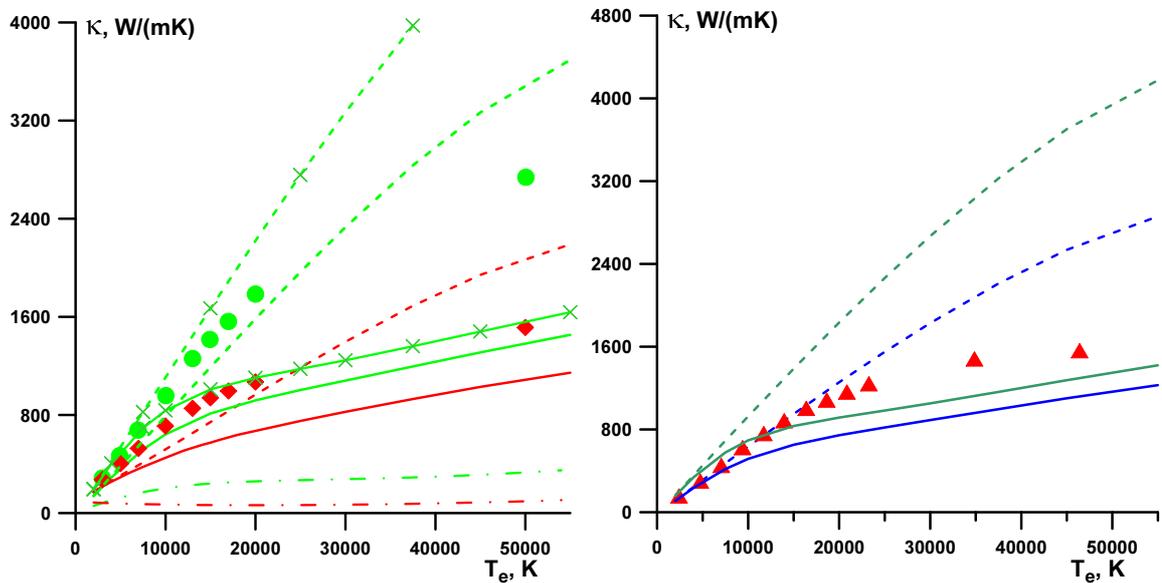


Рис. 4.18: Слева ЭТ как функция электронной температуры. Сравнение с данными первопринципного расчёта [157] для случаев нагрева при фиксированной ионной температуре $T_i = 3000$ и плотности 2.7 г/см^3 (данные для таких условий показаны зелёным цветом) и при равенстве температур $T_e = T_i$ (данные показаны красным цветом). Сплошные кривые соответствуют предлагаемой модели на основе соотношений (4.39)-(4.41) с приведённой выше параметризацией для алюминия. Сплошная кривая, помеченная крестами, соответствует применению модели Ю.В. Петрова с параметрами, записанными в выражениях (4.64)-(4.66). Соответствующие штриховые линии относятся к вкладам ЭИС в указанных моделях. Штрих-пунктирные линиями показаны зависимости ЭТ алюминия в описанных условиях согласно модели Анисимова-Ретфельд [239]. Справа Сравнение зависимости ЭТ алюминия от электронной температуры с результатами расчёта на основе формулы Кубо-Гринвуда [156]. Ионная температура равна 2000 К. Плотность – 2.35 г/см^3 . Красные треугольники отвечают результату расчёта [156]. Синие сплошная и штриховая кривые отображают данные предлагаемой модели и отдельно вклада ЭИС в ЭТ алюминия. Зелёным цветом аналогично представлены результаты согласно модели Ю.В. Петрова с параметрами (4.64)-(4.66).

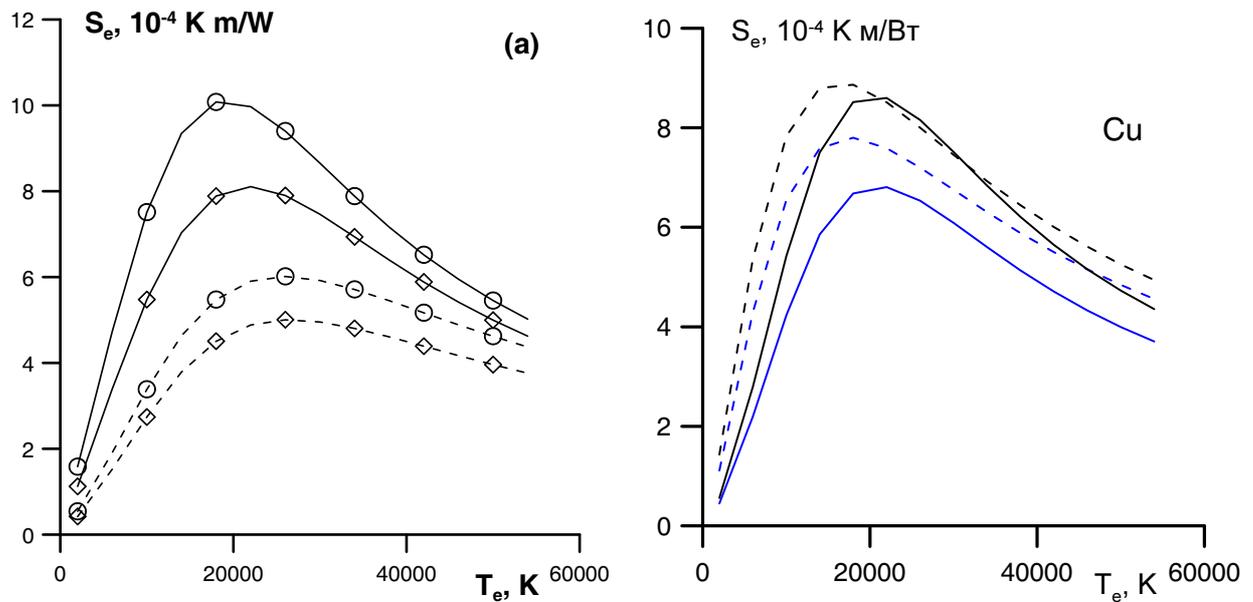


Рис. 4.19: (а) Вклад в ЭТ, обусловленный ЭЭС, как функция электронной температуры при различных плотностях и параметрах 2ПП для золота. Электронное тепловое сопротивление S_e , полученное с помощью двухпараболической модели с фиксированным верхним краем d-электронной зоны показана сплошной линией и результат для двухпараболической модели, где верхний край d-зоны зависел от электронной температуры согласно расчётам МФП представлен штриховой линией. Черные линии относятся к электронному тепловому сопротивлению при равновесной плотности и синие линии представляют данные для золота при сжатии $V/V_0 = 0.9$. (б) Аналогичные зависимости, построенные для меди.

такое же значение, как коррекция верхнего края d-зоны.

Вычисленный вклад ЭИС в коэффициент ЭТ меди как функция температуры электронов показан на рис. 4.20 имеет заметное отличие от данных первопринципных расчётов при повышении электронной температуры. Модель Ю.В. Петрова [218], разработанная на основе аналитического УрС и учитывающая зависимость плотности от температуры при атмосферном давлении, лучше согласуется с точками, полученными расчётом по Кубо-Гринвуду. Рассчитанные в работе [218] Ю.В. Петровым и в данной работе автором вклады ЭЭС с хорошей точностью совпадают, как показано на рис. 4.21.

Согласно правой части рисунка 4.20 в представленной модели по описанию вклада ЭИС зависимость электросопротивления от температуры ионов оказывается значительно больше, чем обнаруживается в расчётах методом КМД на основе формулы Кубо-Гринвуда. Нужно отметить, что данные FP-LAPW расчёта близки к экспериментальным данным для той же температуры ионов и близкой плотности ($0.36 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$ при 7.5 г/см^3 [236]). Согласно этим

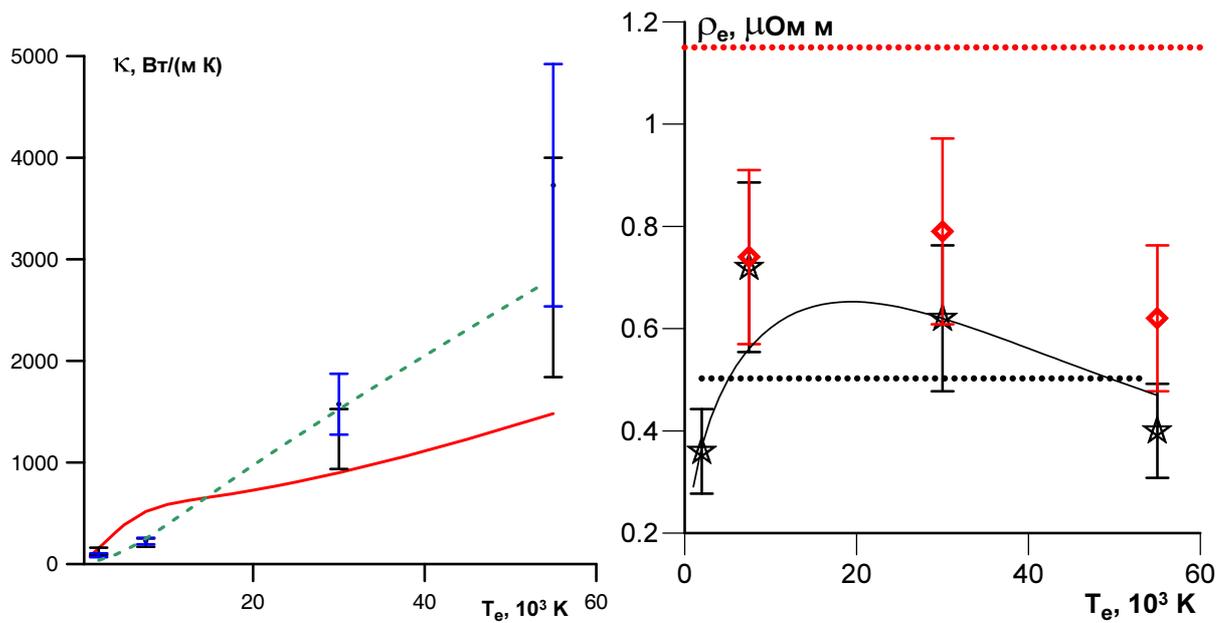


Рис. 4.20: Слева Коэффициент ЭТ, обусловленный ЭИС в жидкой меди при $T_i = 2000 \text{ K}$ согласно представленной модели (красная линия), модели Ю.В. Петрова [218], псевдопотенциальному (синие точки) и FP-LAPW (чёрные точки) КМД расчёту по Кубо-Гринвуду [88]. Справа Зависимость электросопротивления в жидкой меди при плотности $8 \text{ г}/\text{см}^3$ от электронной температуры при двух значениях ионной температуры: 2000 K (чёрные точки и линия) и 7500 K (красные точки и линия). Точки соответствуют FP-LAPW расчёту, взятому из работы [218], горизонтальные штриховые линии – данным используемой модели, в которой электросопротивление зависит только от плотности вещества и ионной температуры.

расчётам изменение электросопротивления с электронной температурой почти полностью укладывается в области погрешностей расчётных точек. Вследствие этого можно сделать вывод, что пренебрежение зависимостью электросопротивления от электронной температуры может быть обосновано по крайней мере до тех пор, пока вклад s-d столкновений, который должен учитываться при больших температурах не станет сопоставимым с электрон-ионным вкладом. Согласно представленной в разделе 4.2 формуле 4.39 при $T_e = 50\,000$ К вклад s-d столкновений в меди при нормальной плотности будет составлять $0.4 \text{ мкОм}^*\text{м}$, что близко к представленным на рисунке 4.21 справа значениям для $T_i = 2000$ К.

Если, как было отмечено в предыдущем абзаце, влияние ионной температуры на значения электросопротивления в представленной модели преувеличено, то роль изменения плотности сильно недооценена. На левой части рис. 4.21 показаны зависимости электросопротивления меди на бинодали, которые получены в представленной модели (пунктирная линия) и в модели Ю.В. Петрова, в которой эти данные брались согласно широкодиапазонному УрС К.В. Хищенко [202–204]. Как видно из графика, несмотря на уже показанную переоценку в связи с ростом температуры при движении по бинодали, результат представленной модели значительно ниже, чем данные, взятые Ю.В. Петровым при построении им собственной модели. По этой причине данные модели 4.41, основанной на соотношениях Друде, зависимости температуры Дебая от плотности в одноимённой модели и аналитических аппроксимациях для зависимости коэффициента Грюнайзена [201], не могут использоваться как сколь угодно достоверные, если в рассматриваемом процессе допускаются заметные растяжения металла.

Ранее автором (см. также [218]) было высказано сомнение в корректности учёта электрон-электронного вклада в столкновения в рассчитываемую по Кубо-Гринвуду методом КМД ЭТ. Это сомнение основывалось на крайне слабом различии результатов первопринципных расчётов (1-2 % вне зависимости от плотности и обеих температур) при смене ОКФ в псевдопотенциальном подходе в коде VASP. Нужно отметить, что использование таких ОКФ при расчёте равновесной плотности меди приводит к различиям в 8.9 % (9.7 г/см^3 (LDA) и 8.9 г/см^3 (GGA)). Можно предположить, что всё влияние смены ОКФ на результат для ЭТ можно объяснить, изменив плотность таким образом, чтобы она соответствовала изменению холодного давления за счёт изменения ОКФ. При наблюдаемом различии равновесных плотностей изменение давления составит ± 10 ГПа, что действительно даст весьма слабое влияние на величину ЭТ. В этой же работе отмечалось, что согласно имеющимся в настоящее время представлениям нельзя заранее оценить, насколько корректно учитывает тот или иной ОКФ эффекты ЭЭС при проведении первопринципных расчётов кинетических коэффициентов [158]. В связи с указанными здесь аргументами имеет смысл рассмотреть предположение,

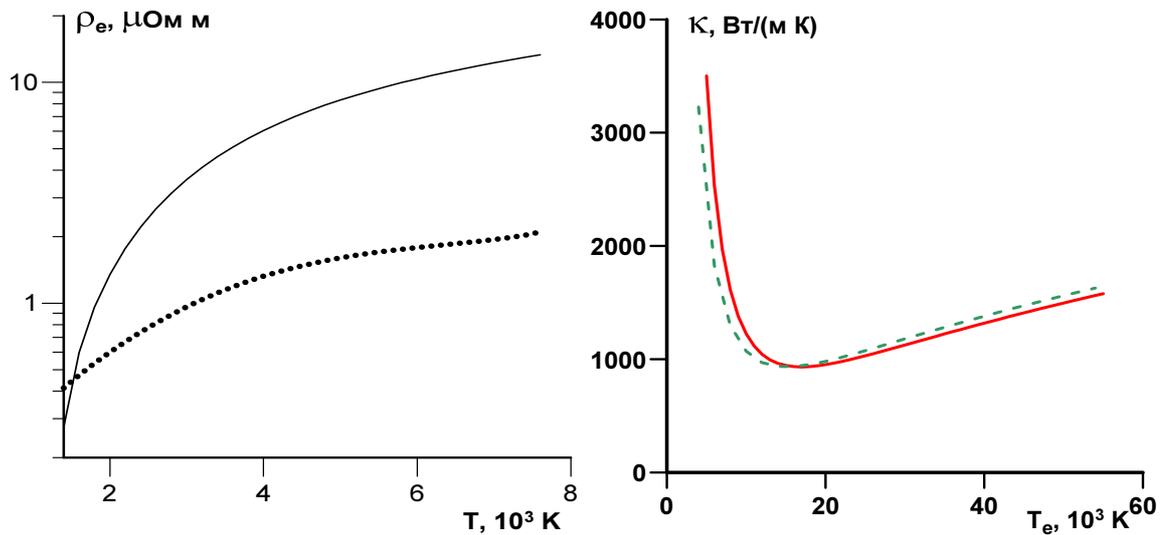


Рис. 4.21: Слева Вклад ЭЭС в ЭТ жидкой меди при $T_i = 2000K$ согласно представленной модели (красная линия) и модели Ю.В. Петрова [218] (зелёная штриховая линия). Справа Удельное электросопротивление меди на бинодали атмосферного давления. Сплошной кривой соответствуют данные о поведении меди на бинодали, полученные Ю.В. Петровым с помощью широкодиапазонного УрС К.В. Хищенко [202–204]. Пунктирной линии соответствует подход согласно формуле 4.41.

что в квантовых расчётах на основе формулы Кубо-Гринвуда ЭЭС полностью не учитываются. Это может быть полезно хотя бы для того, чтобы оценить максимальную величину, на которую такие расчёты могут измениться, если действительно окажется, что учёта ЭЭС в рамках используемых в настоящее время первопринципных методах нет.

На рис. 4.21 справа показано, что различия между представленной моделью и работой Ю.В. Петрова [218] для данных о вкладе ЭЭС в теплоёмкость меди, минимальны. Тогда можно провести сравнение данных расчётов на основе представленной модели и модели Ю.В. Петрова, а также результатов первопринципного расчёта, представленного в работах [88, 218]. Как видно из рис. 4.22, различие между данными представленной модели и результатами расчёта по Кубо-Гринвуду осталось достаточно большим, в то время как данные модели Ю.В. Петрова полностью укладываются в область погрешности псевдопотенциального расчёта и частично – FP-LAPW.

Согласно рис. 4.22 результаты представленной работы предсказывают ЭТ меди в среднем по указанному диапазону на 30 %. Также необходимо отметить, что различие между данными двух представленных на рис. 4.22 моделей, возникает при температурах электронов до 10 000 К. Это происходит в следствие ошибок в определении частоты ЭИС, поскольку

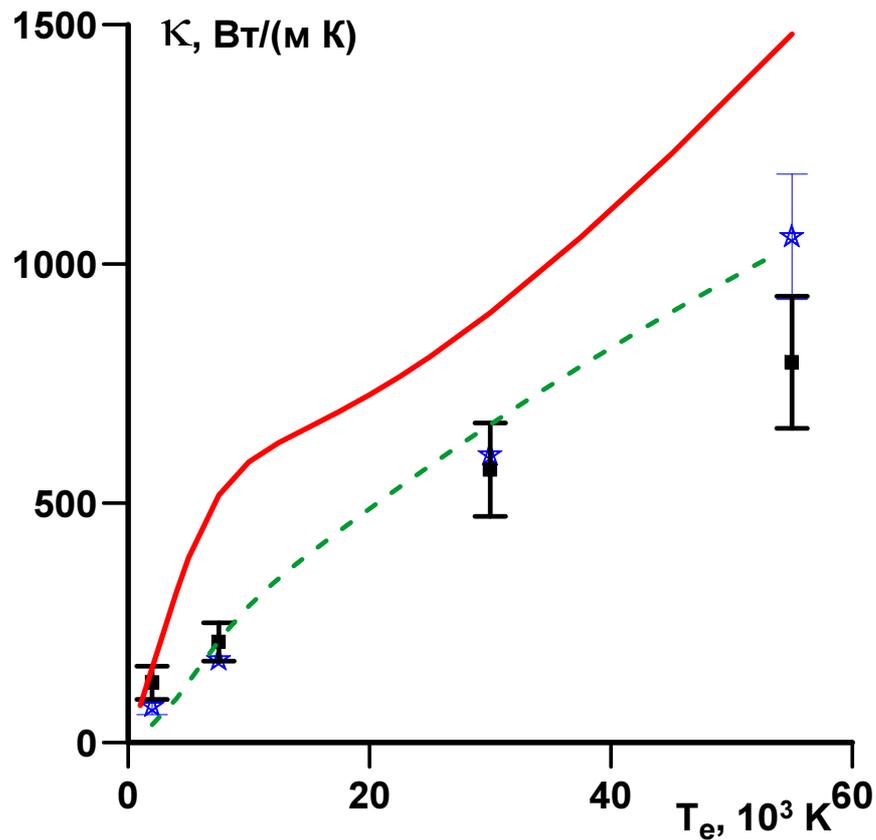


Рис. 4.22: ЭТ меди в зависимости от электронной температуры при плотности 8 г/см^3 и температуре ионов $T_i=2000 \text{ К}$. Изображены результаты данной работы (красная линия), данные модели Ю.В. Петрова (штриховая зелёная линия) и расчёты методом КМД по формуле Кубо-Гринвуда, взятые согласно работе [218] с учётом коррекции на вклад ЭЭС. Чёрным точкам и областям погрешностей соответствует FP-LAPW расчёт, синим – псевдопотенциальный.

при температуре ионов $T_i=2000$ и плотности 8 г/см^3 в используемой модели электросопротивление оказывается выше, чем в модели Ю.В. Петрова и доминирует на фоне вклада ЭЭС. После достижения 10000 К происходит частичное погашение этой ошибки за счёт усиления вклада ЭЭС. При этом рост ЭТ в обеих моделях при $T_e > 10\,000 \text{ К}$ имеет практически одинаковый наклон. Модель Ю.В. Петрова хорошо согласуется с данными первопринципных расчётов [218], улавливая свойственный металлам в жидком состоянии монотонный, почти линейный рост с электронной температуры. Это достигается за счёт разделения в модели Ю.В. Петрова выражения для вклада ЭИС на случаи твёрдого и жидкого состояния.

4.6 Метод расчёта коэффициента ЭФТ и его результаты

Согласно классической работе Каганова, Лифшица и Танатарова [5], энергия, передаваемая при $T_e > T_i$ от электронов к ионам, в единицу времени и на единицу объема равна

$$\dot{E} = \int \hbar\omega_{\mathbf{q}} \dot{N}_{\mathbf{q}} V d\mathbf{q} / (2\pi\hbar)^3 = \alpha(T_e) (T_e - T_i). \quad (4.67)$$

Формула (4.67) записана через объем системы V , а не через единичный объем. При такой записи ясно, что число ячеек $V d\mathbf{q} / (2\pi\hbar)^3$ является безразмерным числом. См. также определения величины $\dot{N}_{\mathbf{q}}$ и вероятности $W_{\mathbf{q}}$, приведенные ниже. Коэффициент α ЭФТ не зависит от температуры T_i , если предположить, что $T_i \gg \theta$. Приведенные ниже формулы обобщаются на случай $T_i \sim \theta$. При этом величина α немного меняется по сравнению с величиной α , вычисленной в предположении $T_i \gg \theta$.

Тепловой поток (4.67) обусловлен черенковским излучением фононов сверхзвуковыми электронами. Величина (4.67) отлична от нуля, если температуры термодинамически равновесных электронной и ионной подсистем не равны друг другу. Величина

$$\dot{N}_{\mathbf{q}} = 2 \int \Phi W_{\mathbf{q}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}}) d\mathbf{p} / (2\pi\hbar)^3$$

в формуле (4.67) - это темп изменения концентрации продольных фононов $N_{\mathbf{q}}(t)$ с импульсом \mathbf{q} и энергией $\hbar\omega_{\mathbf{q}}$ вследствие процессов спонтанной и индуцированной эмиссии фононов. Здесь и далее

$$\Phi = (1 - f_{\mathbf{p}-\mathbf{q}})f_{\mathbf{p}} + N(\mathbf{q})[(1 - f_{\mathbf{p}-\mathbf{q}})f_{\mathbf{p}} - (1 - f_{\mathbf{p}})f_{\mathbf{p}-\mathbf{q}}]$$

- это статистический фактор из распределений Ферми $f(\varepsilon; T_e, \mu)$ для электронов и Бозе для фононов: $N(q) = (e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}}/k_B T_i} - 1)^{-1}$. Закон дисперсии фононов $\omega_{\mathbf{q}} = c_s |\mathbf{q}|/\hbar$ записан в дебаевском приближении.

Вероятность перехода электрона из состояния с импульсом \mathbf{p} в состояние с импульсом $\mathbf{p} - \mathbf{q}$ в единицу времени равна $W_{\mathbf{q}} \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{q}} + \hbar\omega_{\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{p}})$. В металлах электроны взаимодействуют с продольными акустическими фононами. В этом случае выражение для указанной вероятности имеет вид:

$$W_{\mathbf{q}} = \pi\omega_{\mathbf{q}} U^2(\mathbf{q}) / \rho V c_s^2, \quad U(\mathbf{q}) = 4\pi e^2 \hbar^2 Z_i n_{at} / q^2 \epsilon(\mathbf{q}), \quad (4.68)$$

где $U(\mathbf{q})$ - компонента разложения Фурье экранированного кулоновского взаимодействия; $\epsilon(\mathbf{q})$ - диэлектрическая постоянная, которая, как и в расчетах s-s, s-d столкновений в 4, вычисляется на основании проверки сходимости по типу экранировку; Z_i - эффективный заряд иона, n_{at} - концентрация атомов. Коэффициент α в (4.67) равен $\alpha_s + \alpha_d$. Коэффициенты α_s

и α_d вычисляются по-отдельности. При этом в формуле (4.68) в случае α_s заряд Z_i равен $Z_s = n_s(T_e)/n_{at}$, а в случае α_d имеем: $Z_i = Z_s(T_e) + Z_d(T_e) = \text{const}$, поскольку при наших температурах T_e можно пренебречь ионизацией электронных оболочек, лежащих под зонами s и d.

Для передачи тепла из d-зоны в решетку получается следующее выражение

$$\alpha_d = \frac{m_d^2}{4\pi^3\hbar^7} \frac{k_B^2 T_e}{\rho c_s} \int_0^{q_D} dq \cdot q^2 U^2(\mathbf{q}) \ln \frac{e_1 + e_2}{e_1 + 1} \Big|_{\varepsilon=a}^{\varepsilon=b}, \quad (4.69)$$

$$e_1 = \exp \frac{\varepsilon - \mu - \hbar\omega_q}{k_B T_e}, \quad e_2 = \exp \left(-\frac{\hbar\omega_q}{k_B T_e} \right), \quad (4.70)$$

где

$$a = \varepsilon_1 + \frac{1}{2m_d} \left(\frac{q}{2} + m_d c_s \right)^2, \quad b = \varepsilon_1 + \frac{p_d^2}{2m_d},$$

и q_D - дебаевский импульс. Выражение для α_s проще, чем (4.69). Существенно, что из этих выражений при $T_i \gg \theta$ выпадает ионная температура.

В работе [64] было подчеркнуто, что исходная формула Аллена пригодна только для достаточно низких температур T_e . В [64] предложено обобщение этой формулы. Обобщение имеет вид

$$\alpha = \pi \hbar k_B \lambda \langle \omega^2 \rangle \int d\varepsilon g^2(\varepsilon) (-\partial f / \partial \varepsilon) / g(\varepsilon_F), \quad (4.71)$$

где f - распределение Ферми. Таким образом, в исходной формуле Аллена множитель $g(\varepsilon_F) = g_F$ заменен на множитель $[f(-f')g^2]/g(\varepsilon_F)$. Тогда возникает существенная зависимость от температуры T_e , поскольку функция f' зависит от T_e .

Другая важная особенность формулы (4.71) заключается в следующем. В качестве электронного спектра в (4.71) берется суммарная ПЭС g_{sum} . В рассматриваемых d-металлах s- и d-зонами имеем $g_{sum} = g_s + g_d$. Существенная переменность спектра $g_{sum}(\varepsilon)$ при изменении энергии, характерная для d-металлов, усиливает температурную зависимость $\alpha(T_e)$. Причем зависимость от T_e разная для благородных металлов с $\varepsilon_2 < 0$ и для переходных металлов $\varepsilon_2 > 0$ [38]. Определение величины ε_2 см. на рис.1 и в табл.1. При $\varepsilon_2 < 0$ функция $\alpha(T_e)$ растет с T_e , а при $\varepsilon_2 > 0$ - это убывающая функция.

Необходимо провести сравнение результатов для коэффициентов ЭФТ для разных металлов с опубликованными данными. Важной также представляется оценка роли электронных экранировок в случае расчёта ЭФТ. На рис. 4.23 приведены данные о поведении данного коэффициента в золоте. Кроме данных автора показаны также результаты недавнего эксперимента [231]. Приведены и данные расчётов [137], где напрямую решалось КУрБ в полуклассическом приближении. Здесь и ниже результаты работы [137] приводятся для неравновесного случая. Это замечание актуально, поскольку в работе [137] было обнаружено,

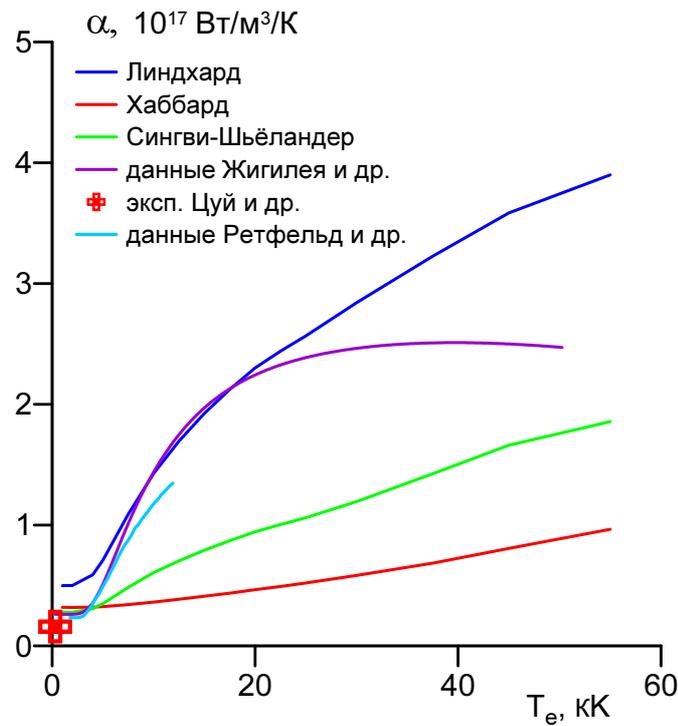


Рис. 4.23: Слева Зависимость коэффициента ЭФТ от электронной температуры при различных электронных экранировках в сравнении с данными опубликованных работ. Для сравнения использованы результаты опубликованных расчётов [38, 137] и эксперимента [231].

что решения для α в равновесном и неравновесном случаях могут качественно различаться. Показаны также результаты, представленные в работе [38], где использовалась модель Аллена [63] в её модифицированном варианте [64].

Согласно рис. 4.23 мы видим, что в случае золота роль экранировки является ещё большей, чем в рассмотренных в разделе 4.3 случаях для вкладов ЭЭС. Ни для полной величины, ни для вклада взаимодействия с фононами s-электронов выражение для ЭФТ с экранировкой по Хаббарду не сходится с выражением, где экранировка взята по Сингви-Шьёландеру. Такое совпадение часто наблюдалось в разделе 4.3. Отсюда можно сделать вывод, что оптимальным выбором будет использование экранировки по Сингви-Шьёландеру. При этом надо отметить, что расчёт по Линдхарду находится в лучшем согласии, чем два других полученных автором результата. Однако можно отметить, что различие между наиболее точным среди полученных здесь коэффициентом α по Сингви-Шьёландеру и результатами работ [38] и [137] можно связать со смещением d-электронной зоны золота вниз по энергии с ростом электронной температуры, которое в процитированной работе [38] не принималось во внимание. В работе [84] автором были представлены результаты расчётов коэффициента ЭФТ, где сдвиг d-электронной зоны был принят во внимание, но число d-электронов рассматрива-

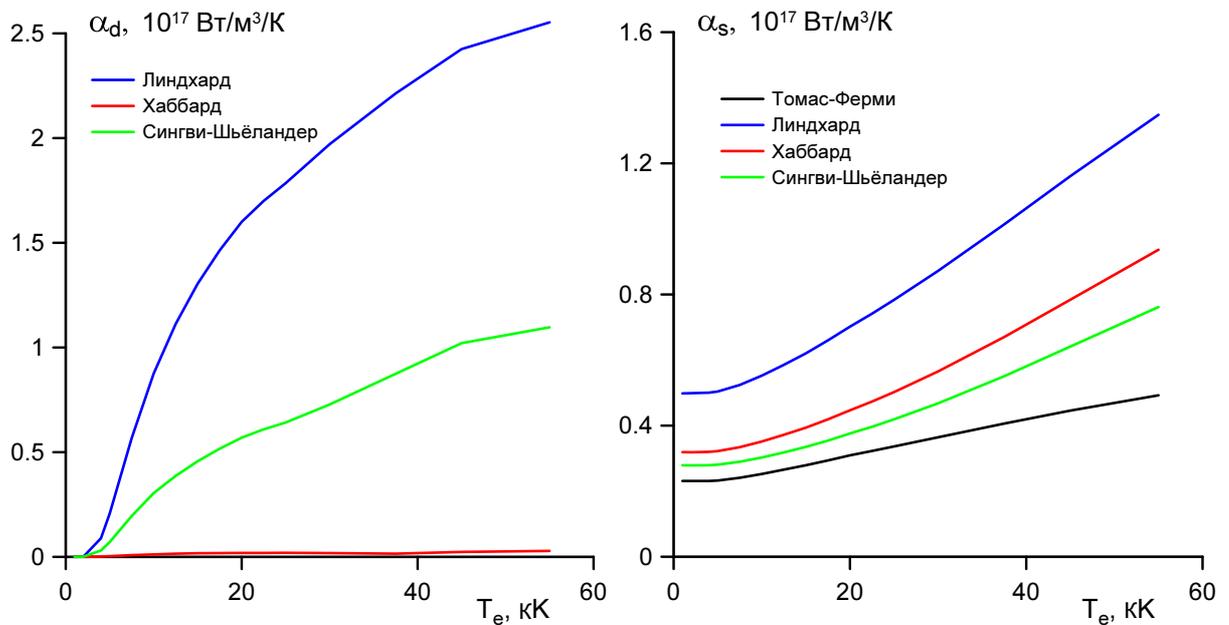


Рис. 4.24: Слева Зависимость вклада d-электронов в коэффициент ЭФТ от электронной температуры при различных электронных экранировках. Синей линией показаны данные, для получения которых применялась экранировка по Линдхарду, красной – по Хаббарду, зелёной – по Сингви-Шьёландеру. Справа Зависимость вклада s-электронов в коэффициент ЭФТ от электронной температуры при различных электронных экранировках. Цвета кривых соответствуют обозначениям на левой стороне рисунка. Добавленная чёрная кривая – данные расчёта с экранировкой по Томасу-Ферми.

лось как постоянная величина. Согласно результатам, представленным в этой работе, можно сделать вывод, что смещение d-зоны вглубь по энергии снижает величину коэффициента ЭФТ. Стоит отметить, что наш результат для минимальной из рассмотренных электронной температуры и равновесной плотности находится в хорошем согласии с данными экспериментальной работы [231].

Полученные с помощью формул для α_d (4.69) и α_s значения $\alpha = \alpha_s + \alpha_d$ показаны на рис. 4.24.

Одним из преимуществ подхода, применяемого автором, является возможность определения роли электронов различных валентных зон в передаваемой фононам энергии. На рис. 4.24 показаны вклады в ЭФТ со стороны s- d-электронов. Основным выводом является то, что в золоте с ростом электронной температуры меняется главный канал передачи энергии фононам: от s-электронов при сравнительно низких температурах к d-электронам при температурах несколько 10 000 К. Во-вторых, можно отметить, что влияние электронной экранировки для вкладов s- и d-зон является качественно разным. Если приближённый

учёт обменного взаимодействия в экранировках Хаббарда и Сингви-Шьёландера подавляет вклад d-электронов (в первом случае полностью), то вклад s-электронов согласно правой части рисунка 4.24 сходится в интервале, задаваемом четырьмя экранировками. Нужно отметить, что данные о вкладе d-зоны при использовании экранировки по Томасу-Ферми не приведены, поскольку её использование приводит к получению на порядок больших значений коэффициента α , чем в остальных случаях.

Возможности по сравнению с опубликованными данными имеются также в случаях алюминия и никеля. Для алюминия обнаружено, что результат сходимости по экранировкам значительно отличается от данных других расчётов [38, 137, 164] и эксперимента [65] (см. рис. 4.25 слева). В указанном эксперименте измерялись отклонения ионов в металле от положения равновесия после СПЛН с помощью электронной дифракции. Эти данные обрабатывались с использованием 2ТГД, что позволило авторам [65] получить связь между коэффициентом ЭФТ и электронной температурой. Нужно отметить, что электронная структура алюминия весьма близка к случаю идеального ферми-газа. В силу этого можно предположить, что для данного металла учёт обменно-корреляционных эффектов действительно может быть не нужен. Это косвенно подтверждает и согласие наиболее грубого подхода по Томасу-Ферми с зависимостью, полученной с помощью электронной экранировки по Линдхарду. Как показано на рис. 4.23, 4.24 и 4.25, во многих случаях результаты расчёта с экранировкой по Томасу-Ферми не приводятся, поскольку приводят к величинам α , которые больше на порядок по сравнению с остальными данными.

В ситуации с никелем, показанной на рис. 4.25 справа, отсутствует всякое согласие между данными, полученными в разных работах. Кроме того, между результатами, которые рассчитаны автором с применением разных экранировок также нельзя отметить какую-либо сходимость при повышении точности описания электрон-электронного взаимодействия. Можно лишь сделать замечание, что с уточнением экранировки в рамках данной работы происходит понижение абсолютных значений α никеля. Переход к экранировке по Сингви-Шьёландеру меняет качественно поведение коэффициента ЭФТ, делая его растущим с электронной температурой после достижения локального минимума вблизи 10 000 К. Отличие этих данных от расчёта с экранировкой по Хаббарду больше, чем разница между последним и расчётом, где обменно-корреляционные эффекты в экранировке не учитывались.

Не менее важным обстоятельством, осложняющим анализ достоверности данных для коэффициента α в никеле является отсутствие сходимости экспериментальных данных [241] от энергии фотона в лазерном импульсе. Энергия фотона менялась в оптическом диапазоне от $\varepsilon_{min} = 1.3$ до $\varepsilon_{max} = 1.55$ эВ, что соответствует длинам волн 953 и 800 нм. Такое изменение

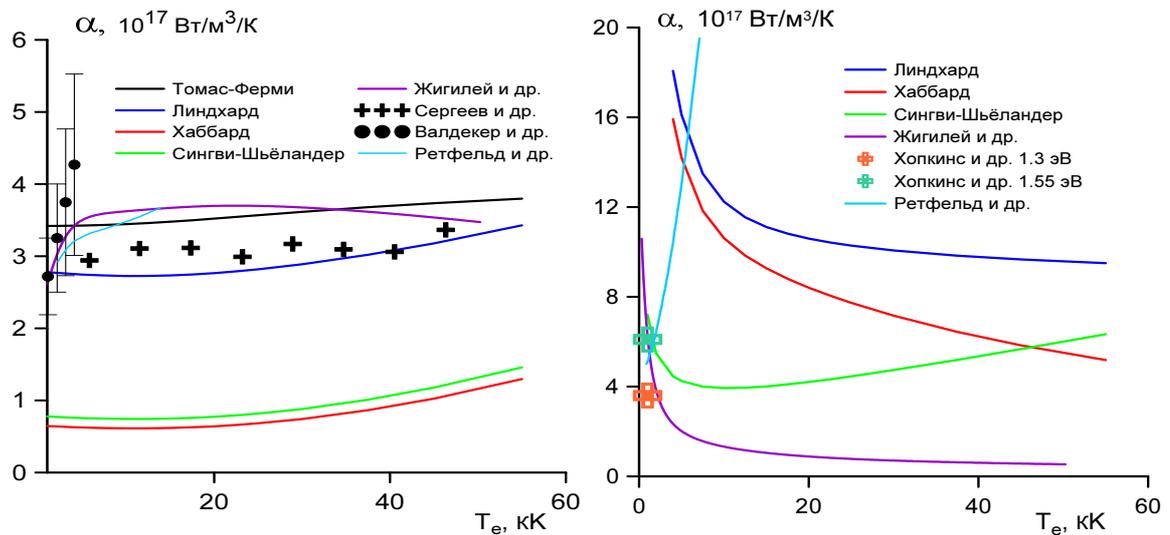


Рис. 4.25: Слева Данные по зависимости от электронной температуры коэффициента ЭФТ в алюминии. Приведены данные эксперимента [65], а также расчётов [38, 137, 164]. Результаты настоящей работы приведены для случаев применения экранировок Томаса-Ферми, Линдхарда, Хаббарда и Сингви-Шьёландера. Справа Сравнение имеющихся данных о величине коэффициента ЭФТ в никеле.

энергии фотонов в лазерном импульсе привело, согласно рис. 4.25 справа, к увеличению α в 1.5 раза, т.е. примерно в $(\varepsilon_{max}/\varepsilon_{min})^2$ раз, что говорит о сильной зависимости от данного параметра. В работе были исследованы также влияние подложки из кремния либо его оксида и эффект толщины пленки никеля. Однако изменение α вследствие варьирования этих параметров оказалось меньше точности измерений [241].

Данные расчёта с помощью модифицированной [64] модели Аллена [63], полученные с помощью расчётов ПЭС в работе [38], показывают наиболее низкие значения данной величины почти во всём диапазоне температур. Только в узкой области до 2000 К наблюдается резкий рост α с понижением температуры электронов, вследствие чего значение данного коэффициента при минимальной температуре на порядок выше, чем в области температур, которые обычно достигается при субпикосекундной лазерной абляции. Ниже, в разделе 5, будет показано, что наблюдаемое на рис. 4.25 справа различие между данными этой работы (с экранировкой по Сингви-Шьёландеру) и расчётом [38] приводит к обратно пропорциональному различию времён ЭИР. Это означает, что при величине $\alpha \sim 10^{18} \text{ Вт/м}^3/\text{с}$ можно ожидать длительности 2ТС около 1 пс, и наоборот, при меньшей в 10 раз величине α необходимое для достижения равновесия время составит около 10 пс. Как также будет показано в разделе 5 такие различия времён ЭИР уже можно проследить в тонких пленках толщиной

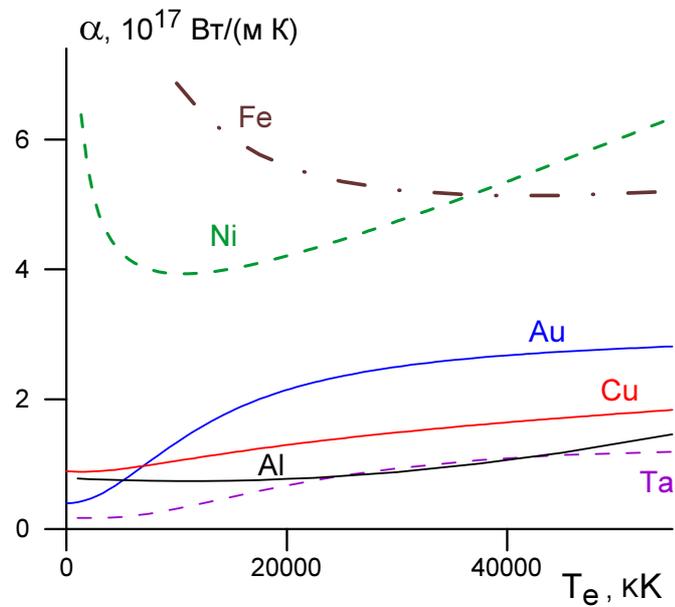


Рис. 4.26: Коэффициенты ЭФТ шести различных металлов при температурах электронов до 55 000 К.

около 100 нм за счёт задержки выхода ударной волны на заднюю поверхность пленки.

Наконец, результаты решения КУрБ совместно с моделью электронной структуры, предложенной Ретфельд [137], дают совершенно иную зависимость, показывающую быстрый линейный рост α с достижением величины $2 \cdot 10^{18}$ Вт/м³/с уже при электронной температуре 7000 К. Эти данные соответствуют неравновесной ЭП, поскольку столь высокие темпы ЭФТ могут привести к тому, что время релаксации обгонит электрон-электронную термализацию, что происходит при импульсах с вложением энергии менее 10 Дж/м² [1]. Нужно отметить, что расчёт по методу, предложенному в работе [137] для равновесной ЭП, даёт ещё большие значения коэффициента ЭФТ, которые на рис. 4.25 справа не показаны.

Согласно рис. 4.26 имеются три характерных случая поведения коэффициента α для переходных металлов: один - с малым значением ε_2 (Ni); другой - со средним значением (Fe) и третий - с большим значением ε_2 (Ta). Зависимости $\alpha(T_e)$ для них представлены на рис. 4.26. Трём характерным случаям Им соответствуют три разных поведения функции $\alpha(T_e)$, см. рис. 4.26. При малых ε_2 (Ni) имеет место резкий спад коэффициента $\alpha(T_e)$ при $k_B T_e > \varepsilon_2$. При средних ε_2 (Fe) спад плавный. В случае d-зоны, уширенной относительно уровня Ферми μ_0 , функция $\alpha(T_e)$ на рис. 4.26 примерно постоянна (Ta).

Глава 5

Верификация модели на основе 2ПП для термодинамических и кинетических характеристик электронов металла в 2ТС

В главе проведён анализ результатов использования предложенной двухпараболической модели в методах 2ТГД и МД.

В параграфе 5.1 даны результаты использования предложенной модели при 2ТГД моделировании СПЛН в объёмных мишенях, проведенном Д. К. Ильницким. Показано, что результаты 2ТГД с применением представленных в работе результатов находятся в согласии с экспериментальными данными. Проведено сравнение между данными 2ТГД с использованием данных для ЭП из предложенной модели и из известных полуэмпирических формул. Показано, что результаты двух расчетов для смещения задней поверхности облученной металлической мишени существенно различаются между собой. Величина различия позволяет проверить результаты расчетов напрямую в эксперименте в случае субмикронных металлических пленок.

В параграфе 5.2 приведены результаты сравнения расчётов методами 2ТГД и МД для описания эксперимента [44] по воздействию СПЛИ на фольгу меди толщиной 70 нм. Получено количественное согласие при описании эксперимента [44] в предложении о равенстве глубины прогрева толщине пленки. Обнаружено отсутствие влияние величины ЭТ при описании ЭИР в пленках столь малой толщины.

5.1 Влияние описания 2Т стадии на примере выхода УВ на заднюю поверхность в никеле

5.1.1 Постановка 2ТГД расчёта

Динамика сверхбыстрых ударных волн, инициируемых СПЛИ, была исследована в системах, состоящих из плёнки никеля, напылённой на стекло, либо отдельного нанослоя никеля, с помощью МД моделирования и 2ТГД расчётов.

Наш расчёт напрямую связан с экспериментом, представленным в работе [25], где тонкий слой никеля был наложен на 150 μm стеклянную подложку. В указанной работе [25] ударные волны генерировались в тонком слое никеля, размещённом на стекле, с помощью субпикосекундного лазера с вкладываемой на фокальном пятне энергией 0.2-0.7 мДж за время действия импульса 130 фс. Время отсчитывается с момента максимальной мощности импульса накачки $\tau_L = 100$ фс. Монокристаллические образцы никеля были ориентированы в направлении [110]. Концентрация вакансий в слое никеля была ограничена величиной 0.1 %.

На первом этапе нагрева, субпикосекундный лазер переносит свою энергию к электронам проводимости в скин-слой толщиной ≈ 10 нм. В течение около 10 пс горячие электроны проходят на глубину слоя прогрева d_T и приходят в равновесие с окружающей их ИП. Поскольку $\tau_{ie} < t_s$, где t_s – время акустической разгрузки $s = d_T/c_s$, нагрев проходит с сохранением формы и объёма слоя прогрева, что ведёт к накоплению механических напряжений в 100 нм слое рядом с поверхностью никелевой плёнки. В проведённом расчёте использовались следующие параметры: длительность импульса $\tau_L = 130$ fs, длина волны $\lambda=800$ нм, поглощённая энергия лазерного импульса $F_{abs} = 50$ мДж/см², диаметр фокального пятна $d_{foc}=75$ мкм.

Чтобы снизить сложность вычислений, стекло рассматривалось как кристалл никеля с уменьшенной плотностью $\rho = 0.047\rho_{Ni}$, выбранной так, чтобы воспроизвести акустический импеданс $Z = c_s\sqrt{\rho\rho_{Ni}}$ стекла, где c_s - продольная скорость звука никеля в направлении [110]. Расчёты МД были проведены с помощью нового ЕАМ потенциала никеля, разработанного с целью использования в широком диапазоне давлений и температур [242].

При проведении 2ТГД расчётов использовалась версия широкодиапазонного УрС [96, 191, 192], адаптированная для применения в двухтемпературном случае [192]. Разработанный Д.К. Ильницким двухтемпературный гидродинамический код 2Т-ND+Elast описывает совмещение двухтемпературных эффектов и гидродинамического движения вещества с учётом

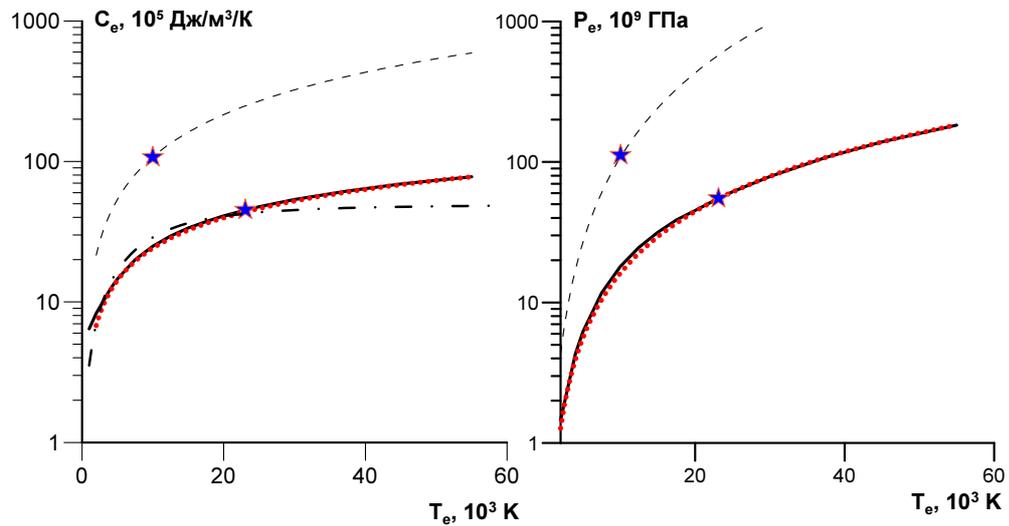


Рис. 5.1: Слева: Электронная теплоёмкость никеля в зависимости от электронной температуры в различных подходах. Чёрная сплошная линия – C_e в рамках двухпараболической модели, чёрная штриховая линия – теплоёмкость электронов согласно низкотемпературной асимптотике (см. также [33]). Красной штриховой кривой показана аналитическая аппроксимация для теплоёмкости электронов никеля в 2ПП (5.1.2), использованная при дальнейшем моделировании. Синие звёздочки на линиях, соответствующих двум представленным моделям, обозначают значения теплоёмкости в обеих моделях при максимальных достигаемых в каждой из них электронных температурах. Штрих-пунктирной линией обозначена теплоёмкость в простой модели (5.1), учитывающей насыщение данной величины с ростом температуры электронов в рассматриваемом диапазоне. Справа: Электронное тепловое давление в никеле в зависимости от электронной температуры в рамках двух рассматриваемых подходов по описанию термодинамики возбуждённой ЭП. Схема обозначений совпадает с использованной на рисунке слева.

того, что упругие явления остаются даже при сверхсильных напряжениях, обнаруживаемых на лазерных экспериментах.

5.1.2 Выражения для электронных характеристик, использованных в 2ТГД расчётах

Для проведения 2ТГД расчёта использовались следующие аппроксимации полученных в данной работе решений:

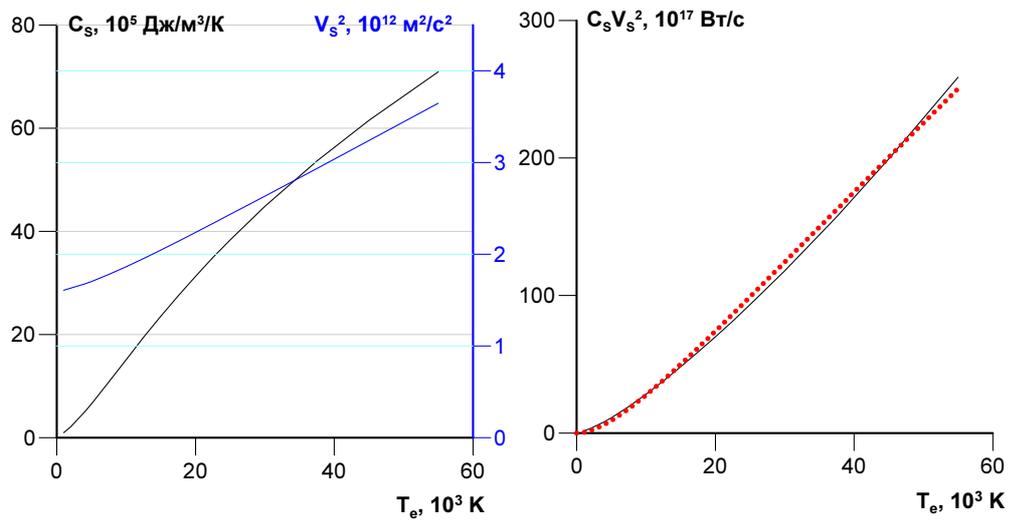


Рис. 5.2: Слева: Термодинамические характеристики s-электронов, обеспечивающих практически полностью перенос тепла посредством ЭТ. s-электронная теплоёмкость в 2ПП показана черной линией на шкале слева. Средний квадрат скорости s-электрона показан синей линией, которой соответствует шкала справа. Справа: Произведение s-электронной теплоёмкости на средний квадрат скорости s-электрона, которые показаны на рисунке слева (черная линия), и аналитическая аппроксимация для данного произведения (5.1.2), принятая к использованию при проведении 2ТГД расчётов.

- Электронная теплоёмкость:

$$C_e(T_e) = \frac{4.510^6 T_e^4 + 2.812510^4 T_e^{4.5}}{(310^4 T_e^{1.5} + 250 T_e^2)^2}.$$

- Электронное давление:

$$P_e(T_e) = \frac{7.552510^{-2} T_e^{3.3}}{1.275 * 10^5 T_e^{1.3} + 538.5 T_e^2}.$$

- Электронная теплоёмкость:

$$\kappa_e(T_e, T_i) = \frac{N1(T_e)}{D1(T_e) + D2(T_i)},$$

$$N1(T_e) = 0.18 + 1.0110^{-5} T_e^2 - 910^{-11} T_e^3,$$

$$D1(T_e) = \frac{1.469510^{-5} T_e^{1.4}}{1 + 4.635310^{-6} T_e^{1.29}},$$

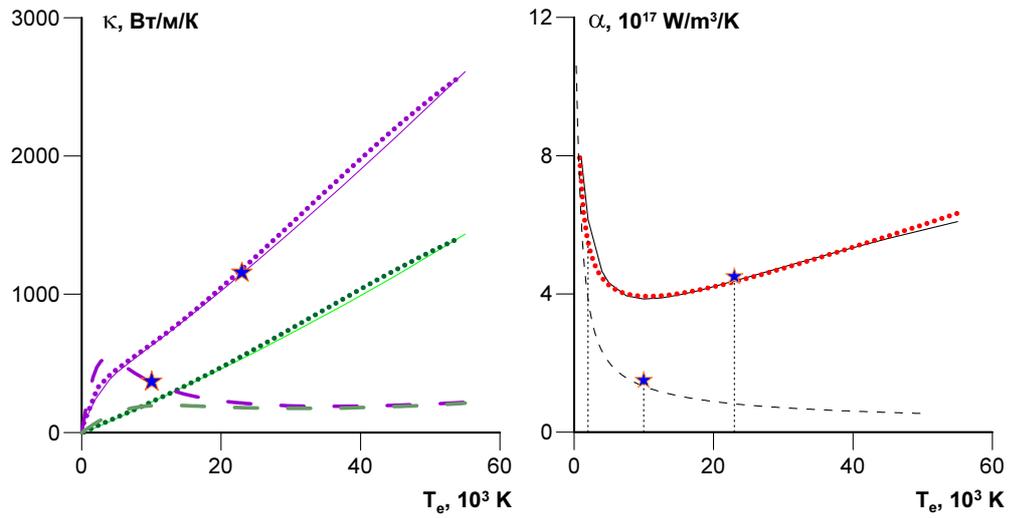


Рис. 5.3: Слева: ЭТ никеля в рамках 2ПП (сплошные линии) и в модели Анисимова-Ретфельд (штриховые линии) [239] с параметрами для никеля, полученными в работе [38]. Фиолетовой линией показаны данные для фиксированной ионной температуры $T_i=300 \text{ К}$, зелёной линией – для $T_i = 2500 \text{ К}$. Пунктирные линии соответствуют аналитическим аппроксимациям (5.1.2). Как и на рис. 5.1 и 5.2 звёздочки соответствуют значениям при начальной (максимальной) электронной температуре, когда ИП находилась при комнатной температуре. Справа: Коэффициент ЭФТ никеля в 2ПП (чёрная сплошная линия) и в модели Аллена-Даунера [63, 64], использованной в работе [38] (штриховая чёрная линия). Красная штриховая линия – аппроксимация решения в 2ПП, полученная для проведения 2ТГД моделирования.

$$D2(T_i) = \frac{2.25}{((1.03 + 1.1810^{-3}T_i)^{-2} + 6.71210^{10}T_i^{-4})^{0.5}}.$$

- Коэффициент электрон-ионного теплообмена:

$$\alpha(T_e) = \frac{330}{T_e^{0.6}} + 7.210^{-5}T_e + 1.9.$$

Приведённые аппроксимации представлены на рис. 5.1, 5.2 и 5.3. Видно, что во всех случаях поведение табличных величин хорошо интерполируется с помощью вышеуказанных аппроксимаций. Для сравнения данных по электронной теплоёмкости и давлению с применяемыми в литературе асимптотиками, справедливыми при низких температурах [33], потребовался логарифмический масштаб. Это связано с тем, что линейный коэффициент γ , определяющий по сути всю электронную термодинамику при температурах около 1000 К, оказывается в никеле рекордно большим в силу особенности электронной структуры

последнего: $\gamma = 1065 \text{ Дж/м}^3/\text{К}$ [33]. В модели идеального ферми-газа электронная теплоёмкость $C_e^{FG}(T_e) = \gamma T_e$ [177]. Отсюда электронная тепловая энергия в данной модели $E_e^{FG}(T_e) = \gamma T_e^2/2$. Электронное тепловое давление выражается через электронный коэффициент Грюнайзена, который в модели идеального ферми-газа всегда равен $2/3$. В случае же расчётов в 2ПП коэффициент Грюнайзена будет расти с электронной температурой, что можно получить, сравнивая левую и правую части рис. 5.1. В 2ПП он становится близким к 1.5 при 50 000 К. Это отчасти компенсирует различие в достигаемых максимальных давлениях при нагреве до одной и той же электронной температуре.

5.1.3 Аналитические оценки динамики релаксации после СПЛН

Если же вложенная энергия на единицу площади мишени одинакова, то в силу столь существенного различия термодинамических свойств ЭП никеля в зависимости от используемой модели, достигаемая максимальная температура будет существенно зависеть от того, какая модель используется (см. иллюстрацию слева на рис. 5.3). На рис. 5.1 показаны звездочками точки на кривых зависимостей электронной теплоёмкости и теплового давления, в которых достигается максимум для данных величин, если вложенная энергия совпадает со значением, указанным выше. Приведём простейший набор оценок, позволяющий определить характеристики 2ТС, в числе которых глубина слоя прогрева и длительность этой стадии.

$$E_e^\dagger(T_e) = \sqrt{e_0^2 + \gamma_1 e_0 T_e^2} - e_0. \quad (5.1)$$

На рис. 5.1 слева приведена кривая, соответствующая уравнению (5.1) для $E_e^\dagger(T_e)$ с параметрами $\gamma_0 = 350 \text{ Вт/м}^3/\text{К}$ и $e_0 = 70 \text{ ГПа}$. Особенность такой формы в том, что она гарантирует наличие линейного роста теплоёмкости при низких температурах как $C_e^\dagger = \gamma_1 T_e$, что делает параметр γ_1 определяющим термодинамику ЭП при температурах много меньших, чем пороговое значение $T^\dagger = \sqrt{e_0/\gamma_1} \approx 14000 \text{ К}$. С ростом электронной температуры функциональная форма выражения (5.1) обеспечивает монотонный рост и насыщение при конечном значении теплоёмкости, чего нельзя заранее сказать о полиномах различных степеней электронной температуры.

Будем считать, что электронная энергия в начальный момент времени сразу после поглощения энергии ультракороткого лазерного импульса равномерно распределена по скин-слою. Элементарная оценка сразу позволяет оценить величину максимальной электронной температуры, если известна толщина скин-слоя d_s :

$$E(T_{e,max})d_s = F_{abs}. \quad (5.2)$$

Для никеля толщину скин-слоя примем равной 10 нм. Тогда в 2ПП максимальная температура при вложенной на единицу площади энергии 50 мДж/см² составляет согласно (5.2) около 23 000 К, а в модели, основанной на низкотемпературных асимптотиках для идеального ферми-газа, – около 10 000 К.

Для определения финальной равновесной температуры, а также времени релаксации и глубины слоя прогрева необходимо записать следующую систему связывающих эти величины соотношений:

$$\tau_{2T} = \frac{C_i T_{i,fin}}{\tilde{\alpha} T_{e,max}}, \quad (5.3)$$

$$d_T = \sqrt{\tilde{\chi} \tau_{2T}}, \quad (5.4)$$

$$(E(T_{i,fin}) + C_i \Delta T_{i,fin} + \Delta H \theta (T - T_m)) d_T = F_{abs}. \quad (5.5)$$

Величины, обозначенные тильдой в выражениях (5.3) соответствуют значениям, которые можно отнести к характерным на отрезке времени, соответствующем ЭИР. Теплоёмкость ионов C_i для никеля может быть оценена по Дюлонгу и Пти, что даёт $C_i = 3n_a k_B \approx 3710^5$ Дж/м³/К. Изначально учитывается наличие у ионов исходной тепловой энергии, оцениваемой сверху как $C_i T_0$, поскольку температура Дебая (345 К) [236] близка к комнатной. Если окажется, что температура в слое прогрева сразу после достижения равновесия между ионами и электронами много больше, чем комнатная, наличием начальной тепловой энергии у ионов можно пренебречь. Если происходит плавление, то на него также будет затрачена значительная доля энергии. Известно, что плавление в слое прогрева происходит при повышенном давлении, а, следовательно, удельная энтальпия плавления может измениться по сравнению со справочным значением ΔH , как и сама температура плавления [192, 243]. При воздействии лазерным импульсом с вложением энергии на пороге абляции плавление будет достигаться уже при 2700 К [243]. При меньших вложениях энергии будет достигаться не столь высокое сжатие, и температура, при которой будет плавиться никель, будет ниже. Поскольку наша цель состоит в проведении простой оценки основных характеристик 2ТС, мы не будем рассматривать этот эффект. Можем лишь отметить, что оценка согласно закону Симона $H(P) = H_0(1 + aP)$ [160] даёт изменение энтальпии плавления при давлениях около 10 ГПа на 10 %. Также мы будем пренебрегать передачей энергии электронами за пределы глубины слоя прогрева в течение 2ТС. Следует также упомянуть, что реальная теплоёмкость

кристалла при приближении к температуре плавления отклоняется в большую сторону от закона Дюлонга-Пти [244] в силу роста ангармонических эффектов в колебаниях атомов, что мы также не рассматриваем.

Система уравнений 5.3 сводится к уравнению на одну из неизвестных, которое можно решить численно. Если же нужно провести простые аналитические оценки, то можно сделать ряд дополнительных упрощений. Во-первых, можно перейти к простой форме зависимости электронной энергии от электронной температуры (5.1). Тогда для низких температур электронов, когда $T_e \approx T_i$, можно пренебречь электронной тепловой энергией по сравнению с ионной, так как первая будет на порядок меньше второй. Также в первом приближении можно пренебречь затратами на плавление в третьем выражении (5.3). Решая совместно (5.2) и (5.1) можно получить выражение для максимальной электронной температуры вида:

$$T_{e,max} = \sqrt{\frac{e_0}{\gamma_1} \zeta (2 + \zeta)}, \quad (5.6)$$

$$\zeta = \frac{F_{abs}}{e_0 d_s}. \quad (5.7)$$

Безразмерный параметр ζ в выражении (5.6) является удобной характеристикой для определения того, можем ли мы пользоваться низкотемпературными асимптотиками модели идеального ферми-газа или нет. Если он меньше единицы, что достигается при малых вложениях энергии на единицу площади и больших глубинах скин-слоя, то достигаемая плотность электронной тепловой энергии меньше, чем характерная величина e_0 , при достижении которой квадратичный рост электронной тепловой энергии насыщается. В этом случае модель идеального ферми-газа будет работать с хорошей точностью. Если же $\zeta \gg 1$, то электронная термодинамика больше не определяется этой моделью.

Вопрос о максимальных температур ЭП и ИП и скорости распространения тепловой энергии вблизи облучённой поверхности был ранее исследован с помощью аналитических оценок в работе [245].

Записывая $T_{e,max}$ в выражение в первой строке (5.3), подставляя его в третью строку, которую мы сократили до $C_i T_i d_T = F_{abs}$, получаем выражение для d_T в наиболее низком порядке:

$$d_T^0 = \left(\frac{\tilde{\chi}}{\tilde{\alpha}} \sqrt{\frac{\gamma_1 F_{abs} d_s}{2 + \zeta}} \right)^{1/3}. \quad (5.8)$$

Учёт затрат на плавление усложняет решение системы (5.3). Записывая $(C_i T_i +$

$\Delta H)d_T = F_{abs}$, мы можем однако получить выражение для d_T в следующем порядке, если рассматривать $\Delta H d_T / F_{abs}$ как малый параметр:

$$d_T \approx d_T^0 \left(1 - \frac{1}{3} \frac{\Delta H d_T^0}{F_{abs}}\right).$$

Такое уточнение однако лишено особого смысла, поскольку при уменьшении вложения энергии мы неизбежно достигнем состояний, когда плавления не происходит. При рассматриваемом вложении энергии, которое в три раза ниже, чем необходимо для абляции, величина поправки будет ограничена 12 % даже если взять величину слоя прогрева, достигаемую согласно расчётам [246] при воздействии импульсом с вложением энергии, достаточным для абляции. В виду указанных причин для приведённой здесь поправки область, где её появление несёт какой-либо смысл, будет ограничена вложенными энергиями, незначительно большими, чем порог плавления.

Является удобным в выражении (5.8) перейти к величинам, каждая из которых по порядку близка к единице. Пусть $\bar{\chi} = \tilde{\chi}/10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$, $\bar{\alpha} = \tilde{\alpha}/10^{17} \text{ Вт}/\text{м}^3/\text{К}$, $\bar{F}_{abs} = F_{abs}/100 \text{ Дж}/\text{м}^2$, $\bar{d}_s = d_s/10^{-9} \text{ м}$, $\bar{\gamma}_1 = \gamma_1/100 \text{ Дж}/\text{м}^3/\text{К}^2$. Тогда выражение (5.8) можно переписать как:

$$\bar{d}_T \approx 21.544 \left(\frac{\bar{\chi}}{\bar{\alpha}} \sqrt{\frac{\bar{\gamma}_1 \bar{F}_{abs} \bar{d}_s}{2 + \zeta}} \right)^{1/3}. \quad (5.9)$$

Аналогично для времени релаксации получаем, используя второе соотношение (5.3):

$$\bar{\tau}_{2T} = 4.641 \left(\frac{\bar{\gamma}_1 \bar{F}_{abs} \bar{d}_s}{\bar{\chi} \bar{\alpha}^2 (2 + \zeta)} \right)^{1/3} \quad (5.10)$$

Выражения (5.9) и (5.10) имеют схожую функциональную зависимость с выражениями внизу на стр. 16 в работе [124]. Если положить $\zeta \ll 1$, то две пары выражений будет различаться лишь множителями, что вызвано различием в предположенных авторами иных значениях величин, характеризующих металл, например, толщину скин-слоя. Важно также то, что в обратном пределе, когда плотность вложенной энергии больше или порядка характерной величины e_0 , при которой низкотемпературные асимптотики уже не достоверны, мы получаем отсутствие зависимости глубины слоя прогрева и времени релаксации от вложенной энергии. Это объясняется тем, что в первой строке набора выражений (5.3) зависимость обеих температур от вложенной энергии становится линейной. Такая ситуация является частным случаем более широкого класса явлений, когда теплоёмкости обеих подсистем зависят

от температуры одинаковым образом. В работе [247], посвящённой исследованию субпикосекундной абляции в золоте, было экспериментально обнаружено насыщение роста глубины кратера при повышении вложенной энергии выше порога абляции. Нужно отметить, что при вложениях энергии, когда отрыв абляционного слоя только возникает, зависимость глубины кратера будет более резкая, что было показано для золота [247] и в недавнем расчёте для алюминиевых плёнок [248].

5.1.4 Сравнение результатов расчётов с разными моделями и с аналитическими оценками

Важно понимать, что полученные оценки (5.9) и (5.10) служат для качественного понимания влияния тех или иных параметров на длительность и размер области 2ТС. В качестве наиболее наглядного примера можно указать то, что получаемая согласно этим оценкам $T_{i,fin}$ составляет почти 7000 К, что значительно больше того, что даёт 2ТГД моделирование (около 2000 К).

Если же использовать выражения аппроксимаций (5.1.2), использованных для двухтемпературного моделирования и численно решить систему (5.3), то тогда для температуры в слое прогрева при достижении электрон-ионного равновесия получим 2600 К. Полное сравнение предсказываемых времён релаксации, глубин прогрева и температур в слое прогрева $T_{i,fin}$ приведено в табл. 5.1.4. При этом нужно сделать замечание относительно характерных величин температуропроводности $\tilde{\chi}$ и коэффициента ЭФТ $\tilde{\alpha}$. На рис. 5.4 справа видно, что характерные значения температуропроводности различаются на порядок. Известно, что большую часть расстояния сверхзвуковая электронная тепловая волна в течение времени ЭИР пробегает в начальный момент времени, когда кинетическая энергия электронов наиболее велика, а рассеяние на колебаниях ионов наоборот минимально. Тогда будем считать характерное значение температуропроводности близким к первоначальному, обозначенному синими звёздочками для каждой модели. В случае предлагаемой автором модели речь идёт о 10^{-3} м²/с, тогда как для модели, где ЭТ определяется соотношением "5/4" из работы [239] и электронная теплоёмкость линейно зависит от температуры электронов, эта величина на порядок ниже. В случае ЭФТ можно отметить, что данный коэффициент меняется в диапазоне температур, показанных на рис. 5.3 справа, достаточно слабо. Поэтому можно принять для предлагаемой модели $\tilde{a} = 4$ Вт/м³/К, а для модели, где данная величина взята согласно работе [38], – в четыре раза меньше.

Под временем сдвига УВ $t_{SW,shift}$ понимается свободный член в законе движения УВ

Таблица 5.1. Характеристики 2ТС в зависимости от модели её описания

Источник	d_T , нм	τ_{2T} , пс	$T_{i,fin}$, К	$t_{SW,shift}$, пс
Модель (5.1.2)	32.1	1.0	2600	-4.2
Старая модель	27.6	7.6 (4.5)	2440	0.0
Оценка (5.9)-(5.10)	18.5	3.4 (3.0)	6600	0.0

на xt -диаграмме:

$$t(x) = \frac{x - d_t}{c_s} + \tau_{2T}. \quad (5.11)$$

Таким образом, речь идёт о слагаемых $-d_T/c_s + \tau_{2T}$. Скорость движения упругого предвестника, которая здесь использовалась, взята из работы [208] и равна 6.2 нм/пс. Здесь нужно отметить, что глубина прогрева d_T и время релаксации τ_{2T} оказывают противоположное действие на величину времени сдвига УВ и могут компенсировать друг друга так, как будто никакого эффекта 2ТС нет, а ударная волна испускается сразу после СПЛН с фронтальной поверхности. При больших толщинах плёнок величина задержки оказывается много меньшей, чем время прохождения УВ через плёнку, и тогда этой задержкой можно пренебречь. Также необходимо обратить внимание на то, что

Экспериментальная величина глубины кратера после абляции [246] приведена для сопоставления глубин прогрева при рассматриваемом здесь вложении энергии и вложении на пороге абляции, поскольку, как показано в [246], глубина кратера примерно в два раза меньше глубины прогрева. Соответственно, мы можем сделать вывод, что с ростом вложения энергии примерно в 3 раза произошло увеличение глубины прогрева приблизительно в 2 раза. Это, в свою очередь, означает, что мы можем оценить рост глубины прогрева с вложением энергии до порога абляции как более слабый, нежели линейный, хотя и более скорый, чем предсказывается оценкой (5.9).

5.1.5 Рекомендации по использованию полученных результатов при анализе экспериментов

Дальнейшие расчёты, основанные на представленных в табл. 5.1.4 результатах, проводятся, чтобы показать, для каких плёнок обсуждаемая задержка необходима к учёту.

На рис. 5.5 слева показаны на xt -диаграмме линии движения УВ в зависимости от того, какая модель 2ТС использовалась. В случае модели, основанной на 2ПП и парамет-

ризованной с помощью выражений (5.1.2), большая глубина прогрева и малая длительность ЭИР словно ускоряют выход волны на поверхность, что выражается в отрицательной величине задержки -4.2 пс (см. вторую строку табл. 5.1.4). Длительная релаксация, описываемая согласно полуэмпирической модели [38, 63, 64], приводит к положительной задержки УВ. Между временами выхода двух волн на заднюю поверхность мишени согласно данным табл. 5.1.4 есть различие около 7 пс. Согласно данным 2ТГД моделирования, представленным на рис. 5.5 справа разница во времени выхода УВ на заднюю поверхность никелевой мишени будет равной 6 пс. Эта величина получена усреднением по профилю роста смещения задней поверхности со временем. Также отметим, что согласно правой части рис. 5.5 зависимость положения задней границы мишени, полученная с использованием модели электронных характеристик на основе 2ПП, находится в хорошем согласии с экспериментом [25] и данными МД моделирования, проведённого В.В. Жаховским [243].

Согласно данным эксперимента, представленным в работе [208], скорость пластической ударной волны составляет 5 км/с, что на 1.2 км/с ниже скорости упругого предвестника. При таком различии скоростей двух ударных волн при прохождении обеими волнами пути около 200 нм с учётом глубины прогрева в плёнке. Таким образом, если толщина пленки близка или меньше, чем 200 нм, то различие в описании 2ТС может затруднить разделение на эксперименте упругого предвестника и пластической ударной волны. Это утверждение позволяет сделать основной вывод из проведённого в данном разделе анализа: при исследованиях плёнок субмикронной толщины мы не можем пренебрегать различием на порядок в описании различных электронных температурных характеристик в рамках имеющихся моделей. Полученное согласие с экспериментом данных по смещению задней границы именно при использовании предлагаемой модели (см. рис. 5.5 справа) автор относит к положительным её свойствам.

Результаты расчётов были сопоставлены с экспериментальными данными для максимальной скорости смещения задней поверхности и расширения мишени, а также с данными МД моделирования. Показано, что рассмотрение упругих свойств никеля ведёт к хорошему согласию с экспериментом и с МД моделированием, тогда как исходная 2ТГД приводит к более поздним и значительно большим смещениям задней поверхности. В континуумном приближении было использовано УрС, разработанное К.В. Хищенко [191].

Относительные времена прибытия ударной волны на заднюю поверхность плёнки никеля толщиной 839 нм и смещение задней поверхности показаны как результаты эксперимента, МД и 2ТГД моделирования на рис. 5.5. Профиль смещения упругой ударной волны и максимальная скорость смещения, полученная с помощью МД расчёта [242] совпадают с экс-

периментом; тогда как пластическая ударная волна, рассчитываемая с помощью 2ТГД, совпадает только при использовании данных предлагаемой модели двухтемпературной электронной термодинамики и кинетики. В случае, когда используются простые полуэмпирические модели для электронной теплоёмкости, теплового давления, ЭТ и ЭФТ, происходит задержка выхода ударной волны на поверхность 6 пс.

5.2 Проверка модели на основе данных эксперимента для тонкой плёнки

5.2.1 Постановка 2ТГД расчёта

Было проведено 2ТГД моделирование ЭИР в 70 нм плёнке меди, облучённой СПЛИ, имевшим параметры, совпадающие с теми, что были указаны в экспериментальной работе [44]. В самом деле, использованные начальные параметры для моделирования были согласованы с упомянутым экспериментом: длительность импульса составляла 150 фс, длина волны указана равной 1060 нм и поглощённая вложенная энергия была равна 160 мДж/см². Последнее значение получено как нижний предел энергии, вложенной на эксперименте [44], поскольку у автора имелись серьёзные сомнения в настолько низкой электронной температуре в пике электронного нагрева, что была получена в исходной работе. Достигнутая на эксперименте [44] достаточно низкая максимальная электронная температура может быть связана с наличием защитного слоя в виде 7 нм изначально прозрачной углеродной плёнки, которая могла изменить количество вложенной энергии на поверхность медной мишени. Расчёт был проведён с применением 2ТГД модели, введённой Анисимовым и др. [6] в её современной формулировке для моделирования СПЛН металлов [200]. Схожая модель, основанная на двухтемпературных уравнениях, была использована в работе [103], где потери ИП вследствие гидродинамического движения, инициированного давлением, не рассматривались.

5.2.2 Используемые выражения для электронных характеристик, необходимых для 2ТНД расчётов

При проведении 2ТГД расчётов использовались три подхода. Во-первых, была использована уже упомянутая полуэмпирическая модель, состоящая из линейной асимптотики для электронной теплоёмкости, квадратичной зависимости электронного теплового давления от температуры, данных для ЭФТ согласно работе [38] и формулы по закону "5/4"[239] для ЭТ. Во-вторых, использовались данные для описания двухтемпературных электронных кинетических и термодинамических коэффициентов, взятые из работы [176]. В-третьих, были рассмотрены данные для коэффициентов уравнений 2ТГД, являющиеся усовершенствованием предыдущей модели в плане учёта зависимости от объёма, рассмотрения изменения электронной структуры вместе с электронным нагревом и изменением плотности, влияния

электронной экранировки. Данные для этой модели были представлены в разделах 3.3 (C_e и P_e на рис. 3.10), 4.5 (данные для κ приведены на рис. 4.21 и 4.22) и 4.5.2 (ЭФТ меди на рис. 4.25 справа).

При получении уточнённых данных было сделано два предположения относительно глубины скин-слоя при фиксированной длине волны греющего лазера. В первом случае глубина скин-слоя была установлена 14 нм согласно справочным данным [66]. Во втором случае предположение о том, что глубина скин-слоя была равна толщине плёнки, было использовано. Такое предположение основано на допустимой возможности быстрого прогрева плёнки горячими электронами [40, 62], когда решётка имела температуру около 300 К. Такой быстрый прогрев мог быть связан с тем, что длина пути пробега электрона составляла несколько десятков нанометров. Другое возможное объяснение этого явления состоит в том, что при нагреве электронов суммарная частота их столкновений позволяет рассматривать поглощение лазерного импульса как нормальный, а не аномальный скин-эффект [249], вследствие чего глубина скин-слоя увеличивается.

5.2.3 Анализ двух возможных режимов поглощения в эксперименте с тонкой пленкой

Динамика ЭИР с использованием упомянутых выше наборов данных об электронных свойствах, применяемых при моделировании методом двухтемпературной гидродинамики, показана на рис. 5.6. Левая часть рисунка показывает сравнение уточнённой модели (сплошная линия) с ранее предложенной моделью [176] (штрих-пунктирная линия) и с моделью, основанной на полуэмпирических выражениях (штриховая кривая). Электронная и ионная температуры даны для фронтальной поверхности плёнки в течение первых 15 пс. Во всех представленных на левой части рисунка 5.6 расчётах, величина скин-слоя была взята равной толщине плёнке. Нужно отметить, что во многих случаях сильное отличие между разработанными автором моделями происходит вследствие сделанного впервые в данной задаче учёта зависимости параметров 2ПП от плотности металла. В дополнение, стоит отметить, что использование модели с данными, часть которых опубликована в работах [33, 38] является причиной наблюдаемого качественного отличия от данных остальных моделей, когда ионная температура превосходит электронную через 7 пс после лазерного нагрева, что должно вызвать обратный ион-электронный теплообмен.

На правой стороне рис. 5.6 показано, что несмотря на сильно возросшую начальную электронную температуру на поверхности, релаксации двух подсистем будет достигнута го-

раздо быстрее, если глубина скин-слоя равна данным из справочника [66], чем если переоценить её до толщины самой плёнки. Значительные колебания со временем электронной температуры на правой части этого рисунка в начальные моменты релаксации температур связаны с изменениями, произошедшими в используемых термодинамических и кинетических коэффициентах, которые также стали зависеть от электронной температуры.

Основываясь на рис. 5.6, автор может сделать вывод, что показанные в работе [44] зависимости электронной температуры со временем не могут рассматриваться как температура в некой локальной точке плёнки. Первая причина для такого заключения состоит в том, что в работе [44] для диагностики состояния мишени использовалось поглощение рентгеновских импульсов с длиной волны несколько нанометров, так что можно определить для таких импульсов длину экстинции равной 125 нм. С таким значением длины экстинции рентгеновский импульс проходит с небольшими потерями через всю плёнку. Собранная прошедшим импульсом информация относится к некой усреднённой по всему слою температуре. Во-вторых, в течение времени моделирования, авторы работы [44] не рассматривали механизм ЭТ, и это вообще говоря неправильно, поскольку, как видно из рис. 5.6, для более равномерного распределения электронной температуры требуется большее время для ЭИР. Однако, согласно имеющимся экспериментальным данным [22, 250], длительность 2ТС в золоте составляет около 5–10 пс. В меди такая релаксация должна идти быстрее, так как её коэффициент ЭФТ больше.

Можно предположить, что длина экстинции для рассматриваемой длины волны диагностирующих импульсов не зависит от плотности мишени. Также можно сделать гипотезу о том, что полученная на эксперименте [44] зависимость от времени электронной температуры T_{exp} является интегральной величиной для всей плёнки. При таких предположениях определение зависимости профиля температуры по глубине мишени будет наиболее простым:

$$T_{exp}(t) = \frac{\int_0^d T_{calc}(x, t) e^{-x/l_{ext}} dx}{\int_0^d e^{-x/l_{ext}} dx}. \quad (5.12)$$

Здесь, d – толщина плёнки, l_{ext} – длина экстинции. В таком подходе пренебрегается фактом, что плотность плёнки со временем и глубиной после СПЛН будет меняться. Более аккуратную интерпретацию экспериментальных данных можно провести, используя хорошо известные величины [251] для коэффициентов массового поглощения μ и учитывая, что оптический

путь зависит от локальной плотности вещества $\rho(x)$:

$$T_{exp}(t) = \frac{\int_0^{d(t)} T_{calc}(x, t) e^{-\mu\rho(x)x} \rho(x) dx}{\int_0^{d(t)} e^{-\mu\rho(x)x} \rho(x) dx}. \quad (5.13)$$

В итоге свёртки данных 2ТГД расчётов, проводимые по формулам (5.12) и (5.13) дают возможность вычислить данные для правильного по смыслу участвующих величин сравнения с экспериментальными данными работы [44].

5.2.4 Сравнение с данными эксперимента по динамике ЭИР

Как можно увидеть из рис. 5.7, зависимость средней электронной температуры в интерпретации, данной выражениями (5.12) и (5.13), является монотонной. Различие между этими зависимостями заметно только в начале ЭИР, когда электроны имеют близкую к максимальной достигнутой температуре, и, как результат, электронное давление приводит к значительным изменениям в плотности. Стоит отметить, что средняя температура плёнки, когда принимаются во внимания изменения плотности плёнки, находится в лучшем согласии с экспериментальными точками. С другой стороны, подход с усреднением данных согласно выражению (5.12) в течение первых 6 пс лучше согласуется с данными моделирования, представленными в работе [44], а затем происходит снижение вследствие того, что начинает проявлять себя диссипация энергии за счёт перемещения массы давлением в плёнке. Другими словами, использованное в работе [44] предположение о том, что ЭИР проходит с сохранением объёма, может быть справедливо согласно полученным данным только в течение всего нескольких пикосекунд после лазерного облучения.

Моделирование результатов работы [44] было продолжено с использованием данных, полученных в результате расчёта кинетических коэффициентов методом КМД на основе формулы Кубо-Гринвуда. Было дополнительно проведено моделирование с применением потенциала межатомного взаимодействия [252]. В этом подходе горячие электроны воспроизводились методом Монте-Карло, как было изложено в работе [253]. Кривая холодного сжатия и ионный тепловой вклад в термодинамические потенциалы был взят из полуэмпирического УРС [191]. Для дальнейшего сравнения результатов с данными эксперимента [44] рассчитанные электронные температуры также усреднялись согласно выражению 5.13 с коэффициентом массового поглощения [251].

Согласно рис. 5.7 слева видно, что использованный подход в хорошем согласии с экспериментальными точками в момент завершения ЭИР. Снова получено большие значения

электронной температуры T_e , поскольку используемый в настоящей работе коэффициент ЭФТ заметно ниже, чем в работе [38]. Области ошибок, показанные на этом рисунке, соответствуют погрешности взятого из эксперимента коэффициента массового поглощения [251] рентгеновского импульса в работе [44]. Поверхностные скорости задней стороны мишени, полученные как с помощью МД, так и 2ТГД моделирования, также в хорошем согласии на стадиях ЭИР и акустической разгрузки. Хотя положения пиков не совпадают, периоды колебаний скорости задней границы (14 пс), вызванных действием акустических волн, в пленке практически одинаковы. [176]

К выводам проведенного в данном разделе сопоставления с экспериментом можно отнести следующие утверждения:

Подтвердилось, что слой прогрева совпадает по размеру с мишенью (или немного его меньше).

Показано влияние используемой модели двухтемпературных характеристик на динамику ЭИР. При этом причём учёт зависимости от объёма в параметрах двухтемпературной модели, влияния на них того, что электронный спектр меняется с электронной температурой и др. рассмотренных выше эффектов, вызвал заметные отличия от модели 2013 года [176]. Эти отличия сопоставимы с изменением, вызванным переходом от модели [176] к данным полуэмпирической модели, основанной на низкотемпературных асимптотиках, ЭФТ в модели Аллена-Даунера и ЭТ в модели "5/4".

Обнаружено согласие в описании динамики релаксации электронной температуры с экспериментом [44] при описании распределения электронной температуры (5.13) с коэффициентом массового поглощения, соответствующим длине волны диагностирующего лазерного импульса.

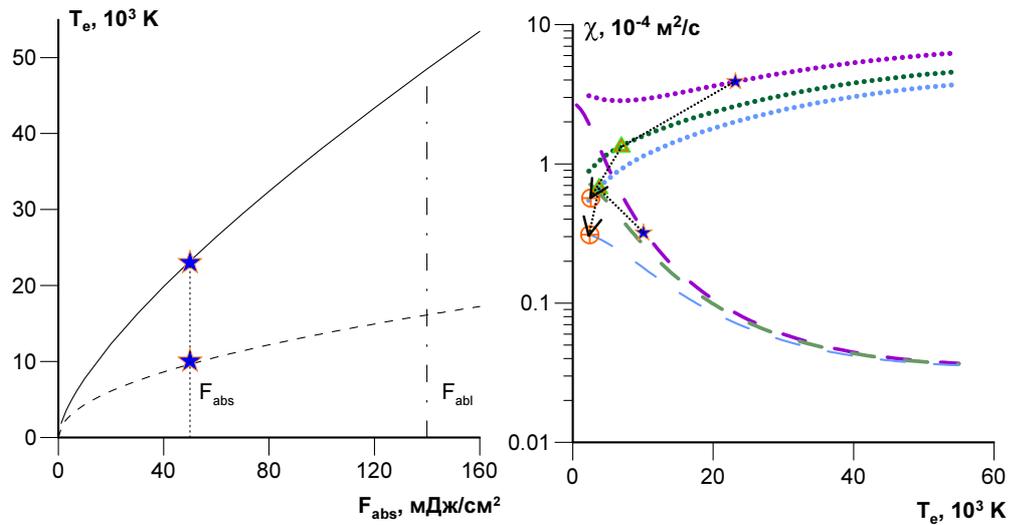


Рис. 5.4: Слева: Зависимость максимальной электронной температуры, достигаемой в начальный момент в скин-слое, от энергии, вложенной за время действия лазерного импульса на единицу площади облучаемой поверхности мишени. Показаны данные обсуждаемых моделей: сплошной линией – для 2ПП, штриховой – для аналитических низкотемпературных асимптотик в случае идеального ферми-газа. Звездочками отмечены значения максимальной температуры, получаемые при действии импульса с вложением энергии 50 мДж/см², которому соответствует вертикальная пунктирная линия. Вертикальной штрих-пунктирной линией отмечен уровень температур, возникающих при действии импульса с вложением энергии, достигающем порога абляции. Справа: Температуропроводность никеля в зависимости от электронной температуры. Разные цвета линий соответствуют следующим ионным температурам: фиолетовый – 300 К, тёмно-зелёный – 1000 К, голубой – 2500 К. Данные 2ПП показаны пунктирными линиями, результаты использования низкотемпературной асимптотики для электронной теплоёмкости и формулы Анисимова-Ретфельд для ЭТ – штриховыми линиями. Звездочки, треугольники и кружки соответствуют значениям температуропроводности при указанных ионных температурах и температурах электронов, полученных из решения уравнения на баланс вложенной энергии (5.3). Стрелки, идущие по направлениям, указанным вышеназванными объектами, отображают траекторию, по которой меняются электронная температура и температуропроводность с ростом ионной температуры.

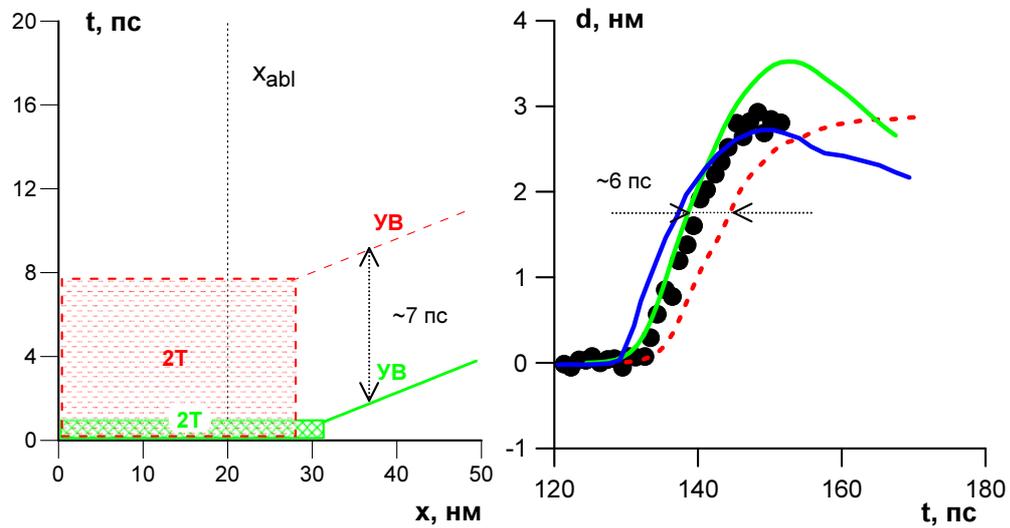


Рис. 5.5: Слева: xt -диаграмма для процессов, проходящих на поверхности облученной мишени на интервале времени, ограниченном 2ТС и началом движения ударной волны (УВ) вглубь мишени. Зеленому и красному прямоугольникам соответствуют области, где вещество находится на 2ТС согласно представленной здесь модели и полуэмпирической модели, основанной на работах [33, 34, 63, 64, 239]. По её завершении около задней границы слоя прогрева формируется ударная волна. Линии, отвечающие движению УВ с постоянной скоростью c_s , также показаны зелёным и красным цветом. Разность времён между появлением УВ на одной и той же глубине равна приблизительно 7 пс. Справа: Смещение задней стороны мишени при выходе УВ в зависимости от времени. Представлены данные эксперимента [25] (чёрные кружки), МД моделирования (синяя сплошная линия) и двух двухтемпературных расчётов. Результат использования представленной здесь двухпараболической модели показан сплошной зелёной линией, а при использовании выражений согласно [33, 34, 63, 64, 239], выход отображается красной штриховой линией.

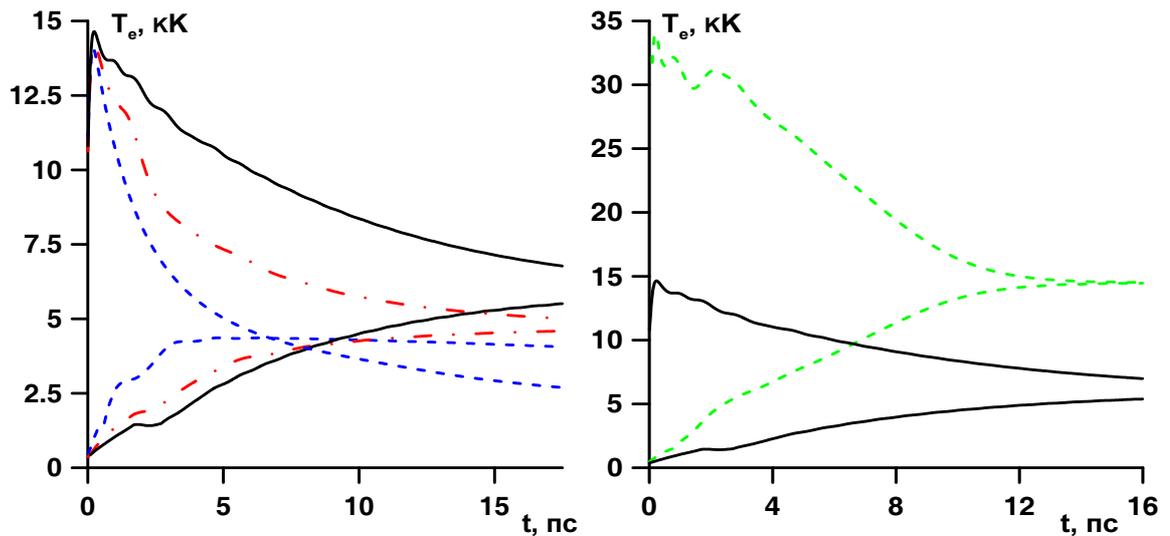


Рис. 5.6: (а) Динамика электронной и ионной температуры на фронтальной поверхности плёнки, определенная с помощью описанных выше моделей: уточнённая модель (сплошная чёрная линия), использованная прежде модель [176] (штрихпунктирная линия), комбинированная полуэмпирическая модель, основанная на данных работ [33, 38] (штриховая голубая кривая). (б) Электронная и ионная температуры как функции времени, рассчитанные с использованием обсуждаемых трёх моделей для двух случаев. В первом глубина скин-слоя равнялась толщине самой плёнки (сплошная чёрная линия), во втором скин-слой был ограничен 14 нм, которые были установлены согласно справочнику [66] (штриховая зелёная линия).

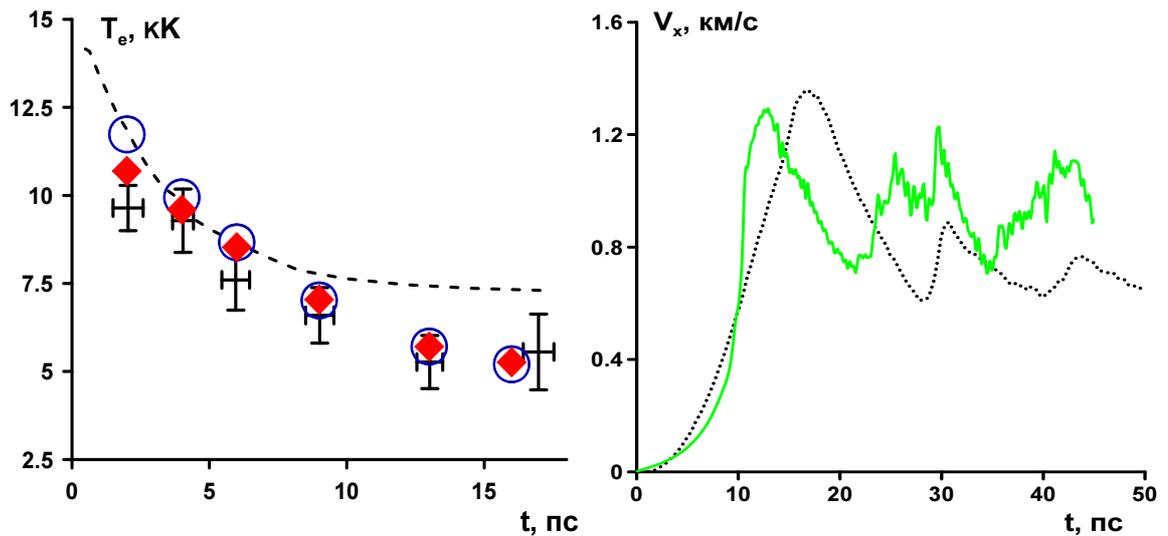


Рис. 5.7: Слева: Интегральная электронная температура медной плёнки, облучённой СПЛИ, как функция времени. Экспериментальные данные показаны точками с областями ошибок, которые взяты из работы [44]. Результат 2ТГД моделирования, полученный с применением выражения (5.12) показан синими кружками, а схожие данные на основе формулы (5.13) представлены красными ромбами. Сплошная линия соответствует двухтемпературному моделированию, проведённому авторами работы [44]. Справа: Скорость задней поверхности плёнки как функция времени после лазерного облучения, полученная с помощью МД (зелёная линия) и 2ТГД (чёрная линия).

Заключение

Получена двухпараболическая модель термодинамических свойств и кинетических коэффициентов электронной теплопроводности и электрон-фононного теплообмена для металлов при электрон-ионном неравновесии. Данная модель основана на применении метода функционала плотности и приближения времени релаксации для электронов, имеющих научное признание и обоснование их использования при рассмотрении исследуемых автором задач.

Получен метод построения двухтемпературных уравнений состояния на основе двухпараболической модели для вклада холодных гидростатических сжатий/растяжений и электронного нагрева. Рассчитаны зависимости для давления и электронной теплоемкости, определяющие вклады нулевой равновесной температуры и электронного нагрева в двухтемпературное уравнение состояния.

Данные двухпараболической модели пригодны для проведения численного моделирования в рамках двухтемпературной гидродинамики. Результаты апробации в опубликованных работах показывают согласие с экспериментальными данными при использовании данных этой модели.

Показано, что в ряде случаев должен проводиться учёт ранее не принимаемых во внимание эффектов в расчётах термодинамических и кинетических электронных характеристик. Это зависимость плотности электронных состояний благородных металлов от электронной температуры, зависимость электрон-фононного теплообмена от предыдущего эффекта, влияние расщепления валентной d-электронной зоны под действием сил кристаллического поля для ряда переходных металлов на все рассчитываемые в модели характеристики, влияние близкой к валентным f-электронной зоны на химический потенциал и электронную теплоёмкость в тантале.

Список публикаций автора

Звездочкой (*) обозначены работы автора, не вошедшие в диссертацию.

В реферируемых научных журналах:

1. Петров, Ю. В., Иногамов, Н. А., Мигдал, К. П. Теплопроводность и коэффициент электрон-ионного теплообмена в конденсированных средах с сильно возбужденной электронной подсистемой. // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 2013. Т. 97. С. 24-31.

2. Electron-ion relaxation, phase transition, and surface nano-structuring produced by ultrashort laser pulses in metals. / Inogamov, N. A., Zhakhovsky, V. V., Petrov, Yu. V., Ashitkov, S. I., Khishchenko, K. V., Migdal, K. P., Ilnitsky, D. K., Emirov, Yu. N., Shepelev, V. V., Oleynik, I. I., Agranat, M. B., Andriyash, A. V., Anisimov, S. I., and Fortov, V. E. // Contributions to Plasma Physics. 2013. V. 53. N. 10. P. 796-810

3. Действие ультракороткого лазерного импульса на металлы: двухтемпературная релаксация, вспенивание расплава и замораживание разрушающейся нанопены. / Иногамов, Н. А., Жаховский, В. В., Петров, Ю. В., Хохлов, В. А., Ашитков, С. И., Мигдал, К. П., Ильницкий, Д. К., Комаров, П. С., Агранат, М. Б., Анисимов, С. И., Фортвов, В. Е. // Оптический журнал. 2014. Т. 81. В. 5. С. 5-26.

4. Петров, Ю. В., Иногамов, Н. А., Мигдал, К. П. Эффективные частоты электронных s-s- и s-d-столкновений в никеле при высоких температурах электронов, вызванных действием фемтосекундных лазерных импульсов. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2014 Т. 4, В. 3, С. 6-15.

5. Роль геометрических параметров при фемтосекундной лазерной абляции. Физико-химическая кинетика в газовой динамике. / Иногамов, Н.А., Жаховский, В.В., Хохлов, В.А., Хищенко, К.В., Петров, Ю.В., Мигдал, К.П. // 2014. Т. 15. В. 5. С. 5-36.

6. Two-temperature equation of state for aluminum and gold with electrons excited by an ultrashort laser pulse. / Petrov, Yu. V., Migdal, K. P., Inogamov, N. A., Zhakhovsky, V. V. //

Applied Physics B. 2015. V. 119. N. 3. P. 401-411.

7. Hydrodynamics driven by ultrashort laser pulse: simulations and the optical pump – X-ray probe experiment. / Inogamov, N. A., Zhakhovsky, V. V., Hasegawa, N., Nishikino, M., Yamagiwa, M., Ishino, M., Agranat, M. B., Ashitkov, S. I., Faenov, A. Ya., Khokhlov, V. A., Ilnitsky, D. K., Petrov, Yu. V., Migdal, K. P., Pikuz, T. A., Takayoshi, S., Eyama, T., Kakimoto, N., Tomita, T., Baba, M., Minami, Y., Suemoto, T., Kawachi, T. // Applied Physics B. 2015. V. 119. N. 3. P. 413-419.

8. Equations of state, energy transport and two-temperature hydrodynamic simulations for femtosecond laser irradiated copper and gold. / Migdal, K. P., Ilnitsky, D. K., Petrov, Yu. V., Inogamov, N. A. // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 653. N. 1. P. 012086-1 - 012086-15.

9. Thermal conductivity of condensed gold in states with the strongly excited electron subsystem. / Petrov, Yu. V., Inogamov, N. A., Anisimov, S. I., Khokhlov, V. A., Khishchenko, K. V., Migdal, K. P. // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 653. N. 1. P. 012087-1 - 012087-12.

10. Heat conductivity of copper in two-temperature state. / Migdal, K. P., Ilnitsky, D. K., Zhakhovsky, V. V., Inogamov, N. A., Petrov, Yu. V., Knyazev, D. V., Levashov, P. R. // Applied Physics A. 2016. V. 122. N. 4. P. 408-412.

11. Inogamov, N. A., Zhakhovsky, V. V., Migdal, K. P. Laser-induced spalling of thin metal film from silica substrate followed by inflation of microbump. // Applied Physics A. 2016. V. 122. N. 4. P. 432-437.

12. Solitary Nanostructures Produced by Ultrashort Laser Pulse. Inogamov, N. A., Khokhlov, V. A., Petrov, Yu. V., Zhakhovsky, V. V., Migdal, K. P. // Nanoscale Research Letters. 2016. V. 11. N. 1. P. 177-186.

13. Dynamics of laser ablation at the early stage during and after ultrashort pulse. / Ilnitsky, D. K., Khokhlov, V. A., Zhakhovsky, V. V., Petrov, Yu. V., Migdal, K. P., Inogamov, N. A. // Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 774. N. 1. P. 012101-012117.

14. Dynamic fracture of tantalum under extreme tensile stress. / Albertazzi, B., Ozaki, N., Zhakhovsky, V., Faenov, A., Habara, H., Harmand, M., Hartley, N., Ilnitsky, D., Inogamov, N., Inubushi, Y., Ishikawa, T., Katayama, T., Koyama, T., Koenig, M., Krygier, A., Matsuoka, T., Matsuyama, S., McBride, E., Migdal, K. P., Morard, G., Ohashi, H., Okuchi, T., Pikuz, T., Purevjav, N., Sakata, O., Sano, Y., Sato, T., Sekine, T., Seto, Y., Takahashi, K., Tanaka, K., Tange, Y., Togashi, T., Tono, K., Umeda, Y., Vinci, T., Yabashi, M., Yabuuchi, T., Yamauchi, K., Yumot, H., Kodama, R. // Science Advances. 2017. V. 3. N. 1. P. 16022705 - 16022710.

15.* Two-temperature hydrodynamics of laser-generated ultrashort shock waves in elastoplastic solids / Ilnitsky, D. K., Khokhlov, V. A., Inogamov, N. A., Zhakhovsky, V. V., Petrov, Yu. V., Khishchenko, K. V., Migdal, K. P., Anisimov, S. I. // Journal of Physics: Conference Series. 2014. V. 500, N. 3. P. 032021-1 - 032021-7.

16.* Transport properties of copper with excited electron subsystem. / Petrov, Yu. V., Migdal, K. P., Knyazev, D. V., Inogamov, N. A., Levashov, P. R. // Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 774. N. 1. P. 012103-1 - 012103-16.

17.* Transfer processes in a metal with hot electrons excited by a laser pulse. / Petrov, Yu. V., Migdal, K. P., Inogamov, N. A., Anisimov, S. I. // JETP Letters. 2016. V. 104. N. 6. P. 446 - 454.

В реферируемых сборниках статей:

1. Two-temperature thermodynamic and kinetic properties of transition metals irradiated by femtosecond lasers. / Inogamov, N. A., Petrov, Yu. V., Zhakhovsky, V. V., Khokhlov, V. A., Demaske, B. J., Ashitkov, S. I., Khishchenko, K. V., Migdal, K. P., Agranat, M. B., Anisimov, S. I., Fortov, V. E., Oleynik, I. I. // AIP Conference Proceedings. 2012. V. 1464. P. 593-608.

2. Ultrashort laser – matter interaction at moderate intensities: two-temperature relaxation, foaming of stretched melt, and freezing of evolving nanostructures. / Inogamov, N. A., Zhakhovsky, V. V., Petrov, Yu. V., Khokhlov, V. A., Ashitkov, S. I., Migdal, K. P., Ilnitsky, D. K., Emirov, Yu. E., Khishchenko, K. V., Komarov, P. S., Shepelev, V. V., Agranat, M. B., Anisimov, S. I., Oleynik, I. I., and Fortov, V. E. // Proceedings of SPIE. 2013. V. 9065. P. 906502-1 – 906502-14.

3. Migdal, K. P., Petrov, Yu. V., Inogamov, N. A. Kinetic coefficients for d-band metals in two-temperature states created by femtosecond laser irradiation. // Proceedings of SPIE. 2013. V. 9065. P. 906503-1 – 906503-20.

4. MD simulation of steady shock-wave fronts with phase transition in single-crystal iron. / Zhakhovsky, V. V., Migdal, K. P., Inogamov, N. A., Anisimov, S. I. // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1793. N. 1. P. 070003-070007.

5.* Film-substrate hydrodynamic interaction initiated by femtosecond laser irradiation. / Khokhlov, V. A., Inogamov, N. A., Zhakhovsky, V. V., Ilnitsky, D. K., Migdal, K. P., Shepelev, V. V. // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1793. N. 1. P. 100038-1 0 100038-9.

6.* Rarefaction after fast laser heating of thin metal film on a glass mount. / Inogamov, N. A., Khokhlov, V. A., Petrov, Yu. V., Zhakhovsky, V. V., Migdal, K. P., Hasegawa, H., Nishikino, M., Yamagiwa, M., Ishino, M., Kawachi, T., Faenov, A. Ya., Pikuz, T. A., Baba, M., Minami, Y.,

Suemoto, T. // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1793. N. 1. P. 070012-1 - 070012-8.

В сборниках докладов:

1. Migdal, K. P., Inogamov, N. A., Petrov, Yu. V. Kinetic coefficients of metals ablated by the action of femtosecond laser pulses. // XXVIII International Conference on Interaction of Intensive Energy Fluxes with Matter. 2013. Book of Abstracts. P. 33.

2. Two-temperature equations of state for d-band metals irradiated by femtosecond laser pulses. / Inogamov, N. A., Petrov, Yu. V., Zhakhovsky, V. V., Migdal, K. P. // XXIX International Conference on Equations of State for Matter. 2014. Book of Abstracts. P. 125

3. Two-temperature equations of states and lattice stability of copper and gold. / Migdal, K. P., Ilitsky, D. K., Petrov, Yu. V., Inogamov, N. A. // XXX International Conference on Interaction of Intensive Energy Fluxes with Matter. 2015. Book of Abstracts. P. 159.

4. Иногамов, Н. А., Мигдал, К. П. Расчёт термодинамических характеристик электронной подсистемы переходных металлов в двухтемпературном состоянии. // VI научно-техническая конференция молодых ученых "ВНИИА-2012". 2012. Сборник докладов. С. 91.

5. Иногамов, Н. А., Мигдал, К. П. Термодинамические и кинетические характеристики возбужденной электронной подсистемы металла после фемтосекундного лазерного воздействия. // VII научно-техническая конференция молодых ученых "ВНИИА-2013". 2013. Сборник докладов. С. 255.

6. Мигдал, К. П. Влияние сильных деформаций приповерхностного слоя металла на его электронные свойства при фемтосекундном лазерном воздействии. // VIII научно-техническая конференция молодых учёных "ВНИИА-2014". 2014. Сборник тезисов. С. 13.

7. Petrov, Yu. V., Inogamov, N. A., Migdal, K. P. Two-temperature heat conductivity of gold. // "PIERS 2015 Prague - Progress In Electromagnetics Research Symposium, Proceedings". 2015. P. 2431-2435.

8. Two-temperature equations of state for d-band metals irradiated by femtosecond laser pulses. / Inogamov, N. A., Petrov, Yu. V., Zhakhovsky, V. V., Migdal, K. P. // arXiv:1702.00825. 2017.

9. First-principles calculations of metals with excited electron subsystem. / Inogamov, N. A., Petrov, Yu. V., Migdal, K. P., Demaske, B. J., Levashov, P. R., Knyazev, D. V., Zhakhovsky, V. V. // International High Power Ablation and Beam Energy Propulsion. 2014. www.usasymposium.com/hpla

10.* Металлы под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов: особенности кинетических характеристик и распространения ударных волн. / Анисимов, С. И., Иногамов,

Н. А., Мигдал, К. П., Петров, Ю. В., Хохлов, В. А. // Исследования неидеальной плазмы-2012. www.ihed.ras.ru/npp2012/program/restore.php?id=891

11.* Mathematical Modeling of elasto – plastic deformation of metals irradiated by ultrashort laser pulses. / Ilnitsky, D. K., Inogamov, N. A., Zhakhovsky, V. V., Migdal, K. P. // New Models and Hydrocodes for Shock Waves Processes in Condensed Matter. 2014. Abstracts of 10th Seminar on New Models and Hydrocodes for Shock Wave Processes in Condensed Matter. P. 69.

12.* Generation of Shock Waves by Ultrashort Laser Pulses. / Inogamov, N. A., Zhakhovsky, V. V., Demaske, B. J., Petrov, Yu. V., Khokhlov, V. A., Migdal, K. P., Ilnitsky, D. K., Ashitkov, S. I., Agranat, M. B. // 12th International Conference on Laser Ablation. 2013. Book of Abstracts. P. 7.

13.* Моделирование упруго-пластического деформирования металлов при фемтосекундном лазерном воздействии. / Ильницкий, Д. К., Иногамов, Н. А., Жаховский, В. В., Мигдал, К. П. XII Международная конференция Забабахинские научные чтения. 2014. С. 159.

Литература

- [1] Electron thermalization in gold / W.S. Fann, R. Storz, H.W.K. Tom [и др.] // Phys. Rev. B. 1992. Т. 46, № 20. С. 13592–13597.
- [2] Бежанов С. Г., Канавин А. П., Урюпин С. А. Нагрев металлической наноплёнки при поглощении фемтосекундного лазерного излучения // Квантовая электроника. Т. 44, № 9. С. 859–865.
- [3] Yakovlev E. B., Sergaeva O. N., Svirina V. V. The effect of electron emission on the heating of metals by femtosecond laser pulses // J. Opt. Technol. 2011. Т. 78, № 8. С. 487–490.
- [4] Dynamics of laser-induced damage of spherical nanoparticles by high-intensity ultrashort laser pulses / V. L. Komolov, V.E. Gruzdev, S. G. Przhibel'skii [и др.] // Optical Engineering. 2012. Т. 51, № 12. С. 121816–121826.
- [5] Kaganov M. I., Lifshitz I. M., Tanatarov M.V. Relaxation between Electrons and the Crystalline Lattice // Sov. Phys. JETP. 1957. Т. 4, № 2. С. 173–178.
- [6] Anisimov S.I., Kapeliovich B.L., Perel'man T.L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses // Sov. Phys. JETP. 1974. Т. 39, № 2. С. 375–377.
- [7] Gamaly E. G., Rode A. V. Ultrafast electronic relaxation in superheated bismuth // New J. Phys. 2013. Т. 15, № 13. С. 013035–013040.
- [8] Сверхбыстрые изменения оптических свойств поверхности титана и фемтосекундная лазерная запись одномерных квазипериодических решёток ее рельефа / Е.В. Голосов, А.А. Ионин, Ю.Р. Колобов [и др.] // ЖЭТФ. 2011. Т. 140, № 1.
- [9] Local field enhancement on metallic periodic surface structures produced by femtosecond laser pulses / A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, A.E. Ligachev [и др.] // Quantum Electronics. 2013. Т. 43, № 4.

- [10] Excitation and detection of surface acoustic phonon modes in Au/Al_2O_3 multilayers / A. Halabica, S.T. Pantelides, Jr R.F. Haglund [и др.] // *Physical Review B*. 2009. Т. 80, № 16.
- [11] Experimental study of fs-laser induced sub-100-nm periodic surface structures on titanium / C.S.R. Nathala, A. Ajami, A.A. Ionin [и др.] // *Optics Express*. 2015. Т. 23, № 5.
- [12] Vorobyev A.Y., Guo C. Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses // *Journal of Applied Physics*. 2015. Т. 117, № 3.
- [13] Femtosecond laser desorption of molecularly adsorbed oxygen from $Pt(111)$ / F.-J. Kao, D.G. Busch, D. Cohen [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Т. 71, № 13.
- [14] Angular distribution of species in pulsed laser deposition of $La_xCa_{1-x}MnO_3$ / G.-P.A. Ojeda, C.W. Schneider, M. Döbeli [и др.] // *Applied Surface Science*. 2015. Т. 336, № 1.
- [15] Hwang T.Y., Vorobyev A.Y., Guo C. Enhanced efficiency of solar-driven thermoelectric generator with femtosecond laser-textured metals // *Optics Express*. 2011. Т. 19, № S4.
- [16] Nanoparticle generation and transport resulting from femtosecond laser ablation of ultrathin metal films: Time-resolved measurements and molecular dynamics simulations / C.M. Rouleau, C.-Y. Shih, C. Wu [и др.] // *Appl. Phys. Lett.* 2014. Т. 104, № 19.
- [17] Vorobyev A.Y., Guo C. Making human enamel and dentin surfaces superwetting for enhanced adhesion // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Т. 99, № 19.
- [18] Castillejo M, Ossi P., Zhigilei L.V. *Lasers in Materials Science*. Springer Science+Business Media, 2014.
- [19] High-performance laser processing using manipulated ultrafast laser pulses / K. Sugioka, Y. Cheng, Z. Xu [и др.] // *AIP Conference Proceedings*. 2012. Т. 1464, № 1.
- [20] Knoesel E., Hotzel A. Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects // *Phys. Rev. B*. 1998. Т. 57, № 20.
- [21] Zhukov V.P., Chulkov E.V. Femtosecond dynamics of electrons in metals // *Physics-Uspekhi*. 2009. Т. 52, № 2.

- [22] Groeneveld H. M., Sprik R., Lagendijk A. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au // *Phys. Rev. B*. 1995. Т. 51, № 17. С. 11433–11445.
- [23] The elastic-plastic response of aluminum films to ultrafast laser-generated shocks / V. H. Whitley, S. D. McGrane, D. E. Eakins [и др.] // *J. Appl. Phys.* 2011. Т. 109, № 1. С. 013505–013511.
- [24] Жаховский В.В., Иногамов Н.А. Упруго-пластические явления в ультракоротких ударных волнах // *Письма в ЖЭТФ*. 2010. Т. 92, № 8.
- [25] Measurement of Shock Wave Rise Times in Metal Thin Films / K. T. Gahagan, D. S. Moore, D. J. Funk [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Т. 85, № 15. С. 3205–3208.
- [26] Hirayama Y., Obara M. Heat-affected zone and ablation rate of copper ablated with femtosecond laser // *Journal of Applied Physics*. 2005. Т. 97, № 6.
- [27] Eesley G. L. Generation of nonequilibrium electron and lattice temperatures in copper by picosecond laser pulses // *Phys. Rev. B*. 1986. Т. 33, № 4. С. 2144–2151.
- [28] Peterlongo A., Miotello A., Kelly R. Laser-pulse sputtering of aluminum: Vaporization, boiling, superheating, and gas-dynamic effects // *Physics Review E*. 1994. Т. 50, № 6.
- [29] Miotello A., Kelly R. Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 1999. Т. 69, № 7.
- [30] Dynamics of spreading of a spherical particle ionized by intense ultra-short laser pulse / V.E. Gruzdev, V. L. Komolov, S. G. Przhibel'skii [и др.] // *Proceedings of SPIE*. 2006. Т. 6256, № 1. С. 625603–625612.
- [31] Laser Acoustic Probing of Two-Temperature Zone Created by Femtosecond Pulse / N.A. Inogamov, V.V. Zhakhovsky, S.I. Ashitkov [и др.] // *Contributions to Plasma Physics*. 2011. Т. 51, № 4. С. 367–374.
- [32] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Physical Review Letters*. 1996. Т. 77, № 18. С. 3865–3869.
- [33] Ivanov D. S., Zhigilei L.V. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films // *Phys. Rev. B*. 2003. Т. 68, № 6.

- [34] Lin Z., Johnson R.A., Zhigilei L.V. Study of the generation of crystal defects in a bcc metal by short laser pulses // *Phys. Rev. B*. 2008. Т. 77, № 21. С. 214108–214114.
- [35] Recoules V., Crocombette J.-P. *Ab initio* determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum // *Phys. Rev. B*. 2005. Т. 72, № 10. С. 104202–104208.
- [36] Effect of Intense Laser Irradiation on the Lattice Stability of Semiconductors and Metals / V. Recoules, J. Clerouin, G. Zerah [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Т. 96, № 5. с. 055503.
- [37] Thermodynamic functions of the heated electron subsystem in the field of cold nuclei / G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov, A. A. Ovechkin [и др.] // *High Energy Density Physics*. 2013. Т. 9, № 2. С. 309–314.
- [38] Lin Z., Zhigilei L. V., Celli V. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium // *Phys. Rev. B*. 2008. Т. 77, № 7. С. 075133–075143.
- [39] Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals / J. Hohlfield, S.-S. Wellershoff, J. Gudde [и др.] // *Chemical Physics*. 2000. Т. 251, № 1-3. С. 237–258.
- [40] Femtosecond thermorefectivity and thermotransmissivity of polycrystalline and single-crystalline gold films / H. E. Elsayed-Ali, T. Juhasz, G. O. Smith [и др.] // *Phys. Rev. B*. 1991. Т. 43, № 5. С. 4488–4491.
- [41] Thermal Response of Metals to Ultrashort-Pulse Laser Excitation / P. B. Corkum, F. Brunel, N. K. Sherman [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Т. 61, № 25. С. 2886–2889.
- [42] Time-resolved observation of electron-phonon relaxation in copper / H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 1987. Т. 58, № 12. С. 1212–1219.
- [43] Coherent acoustic wave oscillations and melting on Ag(111) surface by time resolved x-ray diffraction / A. Oguz Er, J. Chen, J. Tang [и др.] // *Applied Physics Letters*. 2012. Т. 100, № 15. С. 151910–151916.
- [44] Electronic Structure of Warm Dense Copper Studied by Ultrafast X-Ray Absorption Spectroscopy / B.I. Cho, K. Engelhorn, A. A. Correa [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Т. 106, № 16. С. 167601–167605.
- [45] Kandyla M., Shih T., Mazur E. Femtosecond dynamics of the laser-induced solid-to-liquid phase transition in aluminum // *Phys. Rev. B*. 2007. Т. 75, № 21. С. 214107–214114.

- [46] Structural Phase Transition of Aluminum Induced by Electronic Excitation / C. Guo, G. Rodriguez, A. Lobad [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Т. 84, № 19. С. 4493–4498.
- [47] Nanomodification of gold surface by picosecond soft x-ray laser pulse / G. Norman, S. Starikov, V. Stegailov [и др.] // *Journal of Applied Physics*. 2012. Т. 112, № 1. С. 013104–013109.
- [48] Starikov S.V., Pisarev V.V. Atomistic simulation of laser-pulse surface modification: Predictions of models with various length and time scales // *J. Appl. Phys.* 2015. Т. 117, № 13. С. 135901–135912.
- [49] Dynamics of laser ablation at the early stage during and after ultrashort pulse / D.K. Ilnitsky, V.A. Khokhlov, V.V. Zhakhovsky [и др.] // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2016. Т. 774, № 1.
- [50] Cynn H., Yoo C.-S. Equation of state of tantalum to 174 GPa // *Phys. Rev. B.* 1999. Т. 59, № 13. С. 8526–8529.
- [51] The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals / L. Dubrovinsky, N. Dubrovinsky, E. Bykova [и др.] // *Nature*. 2015. Т. 525, № 7568. С. 226–232.
- [52] Unloading isentropes and the equation of state of metals at high energy densities / L.V. Al'tshuler, A.V. Bushman, M.V. Zhernokletov [и др.] // *Sov. Phys. JETP*. 1980. Т. 51, № 2. С. 373–380.
- [53] Equation of state for aluminum, copper, and lead in the high pressure region / L.V. Al'tshuler, S.B. Kormer, A.A. Bakanova [и др.] // *Sov. Phys. JETP*. 1960. Т. 11, № 3. С. 573–581.
- [54] Al'tshuler L.V., Bakanova A.A., Trunin R.F. Shock adiabat and zero isotherms of seven metals at high pressures // *Sov. Phys. JETP*. 1962. Т. 15, № 1. С. 65–75.
- [55] Solid Iron Compressed Up to 560 GPa / Y. Ping, F. Coppari, D. G. Hicks [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 2013. Т. 111, № 6. С. 065501–065508.
- [56] Measurement of the Electronic Grüneisen Constant Using Femtosecond Electron Diffraction / S. Nie, X. Wang, H. Park [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Т. 96, № 2. С. 025901–025909.

- [57] Picosecond acoustic response of a laser-heated gold-film studied with time-resolved x-ray diffraction / M. Nicoul, U. Shymanovich, A. Tarasevitch [и др.] // *Applied Physics Letters*. 2011. Т. 98, № 19. С. 191902–191906.
- [58] McLean K.O., Swenson C.A., Case C.R. Thermal expansion of copper, silver, and gold below 30 K // *J. Low Temp. Phys.* 1972. Т. 7, № 1. С. 77–85.
- [59] Experimental determination of temperature-dependent electron-electron collision frequency in isochorically heated warm dense gold / C. Fourment, F. Deneuille, D. Descamps [и др.] // *Physical Review B*. 2014. Т. 89, № 16. С. 161110–161117.
- [60] Ballistic electron transport in non-equilibrium warm dense gold / T. Ogitsu, Y. Ping, A. Correa [и др.] // *High Energy Density Physics*. 2012. Т. 8, № 3. С. 303–307.
- [61] Two-temperature relaxation and melting after absorption of femtosecond laser pulse / N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovskii, S. I. Ashitkov [и др.] // *Applied Surface Science*. 2009. Т. 255, № 1. С. 9712–9716.
- [62] Наномасштабные процессы кипения при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции золотых плёнок / Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. 2015. Т. 101, № 6. С. 428–432.
- [63] Allen P. B. Theory of thermal relaxation of electrons in metals // *Phys. Rev. Lett.* 1987. Т. 59, № 13. С. 1460–1464.
- [64] Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission / X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y. S. Lee [и др.] // *Phys. Rev. B*. 1994. Т. 50, № 11. С. 8016–8023.
- [65] Electron-Phonon Coupling and Energy Flow in a Simple Metal beyond the Two-Temperature Approximation / L. Waldecker, R. Bertoni, R. Ernstorfer [и др.] // *Phys. Rev. X*. 2016. Т. 6, № 2. С. 021003–021009.
- [66] Palik E. D., et al. (ed.). *Handbook of Optical Constants of Solids*. New York: Academic Press, 1998.
- [67] Pottlacher G. *High Temperature Thermophysical Properties of 22 Pure Metals*. Keiper, 2010.

- [68] Matula R.A. Electrical Resistivity of Copper, Gold, Palladium, and Silver // Journal of Physical Chemistry Reference Data. 1979. Т. 8, № 4. С. 1147–1203.
- [69] Gathers G.R. Thermophysical Properties of Liquid Copper and Aluminum // International Journal of Thermophysics. 1983. Т. 4, № 3. С. 209–215.
- [70] Direct measurements and *ab initio* simulations for expanded fluid aluminum in the metal-nonmetal transition range / J. Clérrouin, P. Noiret, V.N. Korobenko [и др.] // Phys. Rev. B. 2008. Т. 78, № 22. С. 224203–224209.
- [71] Korobenko V.N., Rakhel A.D. Transition of expanded liquid iron to the nonmetallic state under supercritical pressure // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2011. Т. 112, № 4. С. 649–656.
- [72] Handbook of Physical Constants / под ред. А.А. Radzig I.S. Grigoriev, E. Z. Meilikhov. CRC Press, 1996.
- [73] Schäfer C., Urbassek H.M., Zhigilei L.V. Metal ablation by picosecond laser pulses: A hybrid simulation // Phys. Rev. B. 2002. Т. 66, № 11. С. 115404–115412.
- [74] Improved two-temperature model and its application in femtosecond laser ablation of metal target / R. Fang, D. Zhang, H. Wei [и др.] // Laser and Particle Beams. 2010. Т. 28, № 1. С. 157–164.
- [75] Dynamic Compression of Porous Metals and the Equation of State with Variable Specific Heat at High Temperatures / S.B. Kormer, A.I. Funtikov, V.D. Urlin [и др.] // Sov. Phys. JETP. 1962. Т. 15, № 3. С. 477–487.
- [76] Zel'dovich Ya. B., Raizer Yu. P. Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena. Dover, 2002.
- [77] Zharkov V.N., Kalinin V.A. Equations of state for solids at high pressures and temperatures. NY: Plenum Publishing, 1971.
- [78] Feynman R. P., Metropolis N., Teller E. Equations of State of Elements Based on the Generalized Fermi-Thomas Theory // Phys. Rev. 1949. Т. 75, № 10. С. 1561–1573.
- [79] Gilvarry J. J. Thermodynamics of the Thomas-Fermi Atom at Low Temperature // Phys. Rev. 1954. Т. 96, № 4. С. 934–943.

- [80] Gilvarry J. J., Peebles G. H. Solutions of the Temperature-Perturbed Thomas-Fermi Equation // *Phys. Rev.* 1955. Т. 99, № 2. С. 550–556.
- [81] Martin R.M. *Electronic structure: basic theory and practical methods.* Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [82] Stegailov V., Zhilyaev P. Pressure in electronically excited warm dense metals // *Contrib. Plasma Phys.* 2015. Т. 55, № 2-3. С. 164–170.
- [83] Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium: A first-principles study / E. Bevellon, J.P. Colombier, V. Recoules [и др.] // *Physical Review B.* 2014. Т. 89, № 11. С. 115117–115123.
- [84] Migdal K.P., Petrov Yu.V., Inogamov N.A. Kinetic coefficients for d-band metals in two-temperature states created by femtosecond laser irradiation // *Proceedings of SPIE.* 2013. Т. 9065, № 1. С. 906503–906517.
- [85] Two-temperature equation of state for aluminum and gold with electrons excited by an ultrashort laser pulse / Yu.V. Petrov, K.P. Migdal, N.A. Inogamov [и др.] // *Applied Physics B.* 2015. Т. 119, № 3. С. 401–411.
- [86] Minakov D.V., Levashov P.R. Melting curves of metals with excited electrons in the quasiharmonic approximation // *Physical Review B.* 2015. Т. 92, № 22. С. 224102–224109.
- [87] Equations of state, energy transport and two-temperature hydrodynamic simulations for femtosecond laser irradiated copper and gold / K.P. Migdal, D.K. Il'nitsky, Yu.V. Petrov [и др.] // *J. of Phys.: Conf. Ser.* 2015. Т. 653, № 1. С. 012086–012100.
- [88] Heat conductivity of copper in two-temperature state / K. P. Migdal, Yu. V. Petrov, D. K. Il'nitsky [и др.] // *Appl. Phys. A.* 2016. Т. 122, № 4. С. 408–412.
- [89] Dharma-wardana M.W.C., Perrot F. Density-functional theory of hydrogen plasmas // *Phys. Rev. A.* 1982. Т. 26, № 4. С. 2096–2104.
- [90] Dyachkov S.A., Levashov P.R. Region of validity of the finite-temperature Thomas-Fermi model with respect to quantum and exchange corrections // *Physics of Plasmas.* 2014. Т. 21, № 5. С. 052702–052710.
- [91] Dyachkov S. A., Levashov P. R., Minakov D. V. Region of validity of the Thomas-Fermi model with corrections // *Physics of Plasmas.* 2016. Т. 23, № 11. С. 112705–112718.

- [92] Thermal contribution to thermodynamic functions in the Thomas-Fermi model / O. P. Shemyakin, P. R. Levashov, L. R. Obruchkova [и др.] // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2010. Т. 43, № 33. С. 335003–335010.
- [93] Мажукин В.И., Мажукин А.В., Лобок М.Г. Динамика фазовых переходов и перегретых метастабильных состояний при нано-фемтосекундном лазерном воздействии на металлические мишени // *Математическое моделирование*. 2009. Т. 21, № 11. С. 99–109.
- [94] Transient optical response of ultrafast nonequilibrium excited metals: Effects of electron-electron contribution to collisional absorption / J. P. Colombier, P. Combis, E. Audouard [и др.] // *Phys. Rev. E*. Т. 77, № 3. С. 036409–036417.
- [95] Anisimov S. I., Rethfeld B. Theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal // *Proc. SPIE*. 1997. Т. 3093, № 1. С. 192–203.
- [96] Intense dynamic loading of condensed matter / A. V. Bushman, G. I. Kanel', A. L. Ni [и др.]. Taylor & Francis, 1993.
- [97] Simulation of ultrashort double-pulse laser ablation / M.E. Povarnitsyn, T.E. Itina, P.R. Levashov [и др.] // *Appl. Surf. Sci.* 2011. Т. 257, № 1. С. 5168–5171.
- [98] Licalter A. A. Anomalous electrical conductivity of saturated alkali metal vapor in the transition region // *High Temperature*. 1983. Т. 21, № 2. С. 186–192.
- [99] Khomkin A.L., Shumikhin A. S. Critical points of metal vapors // *ЖЭТФ*. 2015. Т. 121, № 3. С. 521–528.
- [100] Хомкин А. Л., Шумихин А. С. Переход от газокинетической к минимальной металлической проводимости в сверхкритическом флюиде паров металлов // *ЖЭТФ*. 2017. Т. 151, № 6. С. 1169–1178.
- [101] Ultrafast thermoelectric properties of gold under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium / P.E. Hopkins, M.L. Bauer, J.C. Duda [и др.] // *J. Appl. Phys.* 2010. Т. 108, № 10. С. 104907–104913.
- [102] Pseudopotential and full-electron DFT calculations of thermodynamic properties of electrons in metals and semiempirical equations of state / P. R. Levashov, G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov [и др.] // *J. Phys.: Cond. Mat.* 2010. Т. 22, № 50. С. 505501–505510.

- [103] Simulation of absorption of femtosecond laser pulses in solid-density copper / P. A. Loboda, N. A. Smirnov, A. A. Shadrin [и др.] // High Energy Density Physics. 2011. Т. 7, № 4. С. 361–370.
- [104] Quantum molecular dynamics simulation of shock-wave experiments in aluminum / D.V. Minakov, P.R. Levashov, K.V. Khishchenko [и др.] // Journal of Applied Physics. 2014. Т. 115, № 22. С. 223512–223519.
- [105] Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. 1996. Т. 54, № 16. С. 11169–11173.
- [106] Kresse G., Furthmuller J. Efficiency of *ab initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. 1996. Т. 6, № 1. С. 15–50.
- [107] Exact Conditions in Finite-Temperature Density-Functional Theory / S. Pittalis, C.R. Proetto, A. Floris [и др.] // Phys. Rev. Lett. 2011. Т. 107, № 16. С. 163001–163008.
- [108] Karasiev V.V., Sjostrom T., Trickey S.B. Finite-temperature orbital-free DFT molecular dynamics: Coupling Profess and Quantum Espresso // Comput. Phys. Commun. 2014. Т. 185, № 12. С. 3240–3248.
- [109] Dharma-wardana M.W.C. Current Issues in Finite-T Density-Functional Theory and Warm-Correlated Matter // Computation. 2016. Т. 4, № 1. С. 16–25.
- [110] Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation / J. P. Colombier, P. Combis, F. Bonneau [и др.] // Phys. Rev. B. 2005. Т. 71, № 16. С. 165406–165412.
- [111] Chen J.K., Beraun J.E., Tham C.L. Ultrafast thermoelasticity for short-pulse laser heating // Int. J. Eng. Sci. 2004. Т. 42, № 8-9. С. 793–807.
- [112] Häkkinen H., Landman U. Superheating, Melting, and Annealing of Copper Surfaces // Phys. Rev. Lett. 1993. Т. 71, № 7. С. 1023–1027.
- [113] Stegailov V., Starikov S., Norman G. Atomistic simulation of laser ablation of gold: The effect of electronic pressure // AIP Conf. Proc. 2012. Т. 1426, № 1. С. 905–909.
- [114] Khakshouri S., Alfe D., Duffy D. M. Development of an electron-temperature-dependent interatomic potential for molecular dynamics simulation of tungsten under electronic excitation // Phys. Rev. B. 2008. Т. 78, № 22. С. 224304–224309.

- [115] Experimental and Theoretical Investigation of Periodic Nanostructuring of Au with Ultrashort UV Laser Pulses near the Damage Threshold / D. S. Ivanov, V. P. Lipp, A. Blumenstein [и др.] // *Phys. Rev. Applied*. 2015. Т. 4, № 6. С. 064006–064019.
- [116] Lorazo P., Lewis L.J., Meunier M. Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation // *Phys. Rev. B*. 2006. Т. 73, № 13. С. 134108–134115.
- [117] Spallative ablation of dielectrics by X-ray laser / N.A. Inogamov, V.V. Zhakhovsky, A.Y. Faenov [и др.] // *Appl.Phys. A*. 2010. Т. 101, № 1. С. 87–96.
- [118] Hu W., Shin Y.C., King G. Energy transport analysis in ultrashort pulse laser ablation through combined molecular dynamics and Monte Carlo simulation // *Phys. Rev. B*. 2010. Т. 82, № 9. С. 094111–094122.
- [119] Medvedev N., Li Z., Ziaja B. Thermal and nonthermal melting of silicon under femtosecond x-ray irradiation // *Phys. Rev. B*. 2015. Т. 91, № 5. С. 054113–054119.
- [120] Solitary Nanostructures Produced by Ultrashort Laser Pulse / N.A. Inogamov, V.V. Zhakhovsky, V.A. Khokhlov [и др.] // *Nanoscale Research Letters*. 2016. Т. 11, № 1. С. 177–189.
- [121] Time-resolved studies of femtosecond-laser induced melt dynamics / C. Unger, J. Koch, L. Overmeyer [и др.] // *Optics Express*. 2012. Т. 20, № 22. С. 24864–24872.
- [122] Nanoscale hydrodynamic instability in a molten thin gold film induced by femtosecond laser ablation / V. I. Emel'yanov, D. A. Zayarniy, A. A. Ionin [и др.] // *JETP Letters*. 2014. Т. 99, № 9. С. 518–524.
- [123] Formation of crownlike and related nanostructures on thin supported gold films irradiated by single diffraction-limited nanosecond laser pulses / Yu. N. Kulchin, O. B. Vitrik, A. A. Kuchmizhak [и др.] // *Phys. Rev. E*. 2014. Т. 90, № 2. С. 023017–023023.
- [124] Inogamov N.A., Zhakhovsky V.V., Khokhlov V.A. Jet formation in spallation of metal film from substrate under action of femtosecond laser pulse // *JETP*. 2015. Т. 120, № 1. С. 15–38.
- [125] *Ab Initio* Molecular Dynamics with Excited Electrons / A. Alavi, J. Kohanoff, M. Parrinello [и др.] // *Phys. Rev. Lett*. 1994. Т. 73, № 19. С. 2599–2602.

- [126] Structural, dynamical, electronic, and bonding properties of laser-heated silicon: An *ab initio* molecular-dynamics study / P. L. Silvestrelli, A. Alavi, M. Parrinello [и др.] // Phys. Rev. B. 1997. Т. 56, № 7. С. 3806–3812.
- [127] Silvestrelli P. L. No evidence of a metal-insulator transition in dense hot aluminum: A first-principles study // Phys. Rev. B. 1999. Т. 60, № 24. С. 16382–16388.
- [128] Kubo R. Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems // Journal of the Physical Society of Japan. 1957. Т. 12, № 6. С. 570–586.
- [129] Greenwood D A. The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals // Proceedings of the Physical Society. 1958. Т. 71, № 4. С. 585–592.
- [130] Lugovskoy A., Bray I. Ultrafast electron dynamics in metals under laser irradiation // Physical Review B. 1999. Т. 60, № 5.
- [131] Quantum Kinetic Theory for Laser Plasmas. Dynamical Screening in Strong Fields / M. Bonitz, Th. Bornath, D. Kremp [и др.] // Contributions to Plasma Physics. 1999. Т. 39, № 4.
- [132] Shtyk A.V., Feygel'man M.V. Phase diagrams of the extended Bose-Hubbard model in one dimension by Monte-Carlo simulation with the help of a stochastic-series expansion // Physical Review B. 2015. Т. 95, № 19.
- [133] Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics, Vol. 1. Harcourt College Publishing, 1976.
- [134] Gasparov V.A., Huguenin R. Electron-phonon, electron-electron and electron-surface scattering in metals from ballistic effects // Adv. in Phys. 1993. Т. 42, № 4. С. 393–403.
- [135] Канавин А. П., Урюпин С. А. Нелокальный перенос тепла в вырожденном проводнике при нагреве фемтосекундным лазерным импульсом // Квантовая электроника. 2008. Т. 38, № 2. С. 159–164.
- [136] Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation / B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek [и др.] // Phys. Rev. B. 2002. Т. 65, № 21. С. 214303–214308.

- [137] Mueller B. Y., Rethfeld B. Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions.
- [138] Polyakov D. S., Yakovlev E. B. Excitation relaxation in the electron subsystem of a metal when it is irradiated with ultrashort laser pulses // *J. Opt. Technol.* 2014. T. 81, № 1. C. 24–28.
- [139] Polyakov D. S., Yakovlev E. B. Limits of applicability of a two-temperature model under nonuniform heating of metal by an ultrashort laser pulse // *Quantum Electronics.* 2015. T. 45, № 10. C. 917–926.
- [140] Polyakov D. S., Yakovlev E. B., Ivanov D. S. Specifics of electron-ion heat exchange under intense photoexcitation of dielectrics with ultrashort laser pulses // *Technical Physics Letters.* 2017. T. 43, № 3. C. 247–250.
- [141] Inogamov N. A., Petrov Yu. V. Thermal conductivity of metals with hot electrons // *JETP.* 2010. T. 110, № 3.
- [142] Chen J., Chen W.-K., Rentzepis P. M. Blast wave and contraction in Au(111) thin film induced by femtosecond laser pulses. A time resolved x-ray diffraction study // *J. Appl. Phys.* 2011. T. 109, № 11. C. 113522–113529.
- [143] Spitzer L., Härm R. Transport Phenomena in a Completely Ionized Gas // *Phys. Rev.* 1953. T. 89, № 5. C. 977–981.
- [144] Desjarlais M. P., Kress J. D., Collins L. A. Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids // *Physical Review E.* 2002. T. 66, № 2. c. 025401(R).
- [145] Zhilyaev P. A., Norman G. E., Stegailov V. V. Ab Initio Calculations of Thermal Conductivity of Metals with Hot Electrons // *Doklady Physics.* 2013. T. 58, № 8. C. 334–338.
- [146] Knyazev D. V., Levashov P. R. Ab initio calculation of transport and optical properties of aluminum: Influence of simulation parameters // *Computational Materials Science.* 2013. T. 79, № 1. C. 817–829.
- [147] Apfelbaum E.M. Calculation of electronic transport coefficients of Ag and Au plasma // *Phys. Rev. E.* 2011. T. 84, № 6. C. 066403–066412.
- [148] Lee Y. T., More R. M. An electron conductivity model for dense plasmas // *The Physics of Fluids.* 1984. T. 27, № 5. C. 1273–1279.

- [149] Dharma-wardana M.W.C. Static and dynamic conductivity of warm dense matter within a density-functional approach: Application to aluminum and gold // *Phys. Rev. E*. 2006. Т. 73, № 3. С. 036401–035411.
- [150] Universal features of the equation of state of metals / J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea [и др.] // *Phys. Rev. B*. 1984. Т. 29, № 6. С. 2963–2969.
- [151] Electrical conductivity and equation-of-state of warm dense copper: Measurements and quantum molecular dynamics calculations / J. Clerouin, P. Renaudin, Y. Lauderet [и др.] // *Physical Review B*. 2005. Т. 71, № 6. С. 064203–064210.
- [152] Исаков В. А., Канавин А. П., Урюпин С. А. Поглощение фемтосекундного лазерного импульса металлами и возможность определения эффективных частот электрон-электронных столкновений // *Квантовая электроника*. 2006. Т. 36, № 10. С. 928–932.
- [153] Bezhanov S. G., Kanavin A. P., Uryupin S. A. Determination of Frequencies of Electron-Electrons Collisions in Aluminum Heated by a Femtosecond Laser Pulse // *Optics and Spectroscopy*. 2013. Т. 114, № 3. С. 384–389.
- [154] P.L. Silvestrelli A. Alavi M. Parrinello. Electrical-conductivity calculation in *ab initio* simulations of metals: Application to liquid sodium // *Phys. Rev. B*. 1997. Т. 55, № 23. С. 15515–15523.
- [155] Vlček V., de Koker N., Steile-Neumann G. Electrical and thermal conductivity of Al liquid at high pressures and temperatures from *ab initio* computations // *Phys. Rev. B*. 2012. Т. 85, № 18. С. 184201–184209.
- [156] Atomistic Modeling of Warm Dense Matter in the Two-Temperature State / G. E. Norman, S. V. Starikov, V. V. Stegailov [и др.] // *Contrib. Plasma Phys.* 2013. Т. 53, № 2. С. 129–139.
- [157] 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 // *Physics of Plasmas*. 2014. Т. 21, № 7. С. 073302–073314.
- [158] Conductivity of warm dense matter including electron-electron collisions / H. Reinholz, G. Ropke, S. Rosmej [и др.] // *Physical Review E*. 2015. Т. 91, № 4. С. 043105–043112.
- [159] Thermal and electrical conductivity of iron at Earth's core conditions / M. Pozzo, C. Davies, D. Gubbins [и др.] // *Nature*. 2012. Т. 485, № 7398. С. 355–359.

- [160] properties for liquid silicon-oxygen-iron mixtures at Earth's core conditions Transport. M. Pozzo and C. Davies and D. Gubbins and D. Alfè // *Phys. Rev. B.* 2013. Т. 87, № 1. С. 014110–014119.
- [161] Petrov Yu. V. Energy exchange between the lattice and electrons in a metal under femtosecond laser irradiation // *Laser and Particle Beams.* 2005. Т. 23, № 3. С. 283–289.
- [162] Elk is an all-electron full-potential linearised augmented-planewave (FP-LAPW) code released under either the GNU General Public License (GPL) or the GNU Lesser General Public License (LGPL). Elk code is available on <http://elk.sourceforge.net>.
- [163] <http://www.abinit.org>.
- [164] Сергеев О.В., Стегайлов В.В. Электрон-фононная релаксация в металлах при неравновесном возбуждении электронной подсистемы // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике.* 2011. Т. 11, № 1.
- [165] Nielsen O.H., Martin R.M. Quantum-mechanical theory of stress and force // *Physical Review B.* 1985. Т. 32, № 6. С. 3780–3791.
- [166] Doll K. Analytical stress tensor and pressure calculations with the CRYSTAL code // *Molecular Physics.* 2010. Т. 108, № 3-4. С. 223–230.
- [167] Baroni S., Giannozzi P., Testa A. Elastic Constants of Crystals from Linear-Response Theory // *Physical Review Letters.* 1987. Т. 59, № 23. С. 2662–2668.
- [168] Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory / S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso [и др.] // *Rev. Mod. Phys.* 2001. Т. 73, № 2. С. 515–563.
- [169] Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* 1976. Т. 13, № 6. С. 5188–5196.
- [170] Large-scale ab initio calculations based on three levels of parallelization / F. Bottin, S. Leroux, A. Knyazev [и др.] // *Computational Materials Science.* 2008. Т. 42, № 2. С. 329–336.
- [171] Knyazev A. V. Toward the optimal preconditioned eigensolver: Locally optimal block preconditioned conjugate gradient method // *SIAM journal on scientific computing.* 2001. Т. 23, № 2. С. 517–532.

- [172] Blöchl P.E. Projector augmented-waves method // *Physical Review B*. 1994. Т. 50, № 24. С. 17953–17962.
- [173] Methfessel M., Paxton A.T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals // *Phys. Rev. B*. 1989. Т. 40, № 6. С. 3616–3623.
- [174] Cottenier S. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Technische Universität of Wien, 2004. ISBN 90-807215-1-4.
- [175] Singh D.J., Nordstrom L. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. 2 изд. New York: Springer, 2006.
- [176] Petrov Yu. V., Inogamov N. A., Migdal K. P. Thermal Conductivity and the Electron-Ion Heat Transfer Coefficient in Condensed Media with a Strongly Excited Electron Subsystem // *JETP Lett*. 2013. Т. 97, № 1. С. 20–27.
- [177] Landau L. D., Lifshitz E. M. *Statistical Physics*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1986.
- [178] Tripathi G.S., Brener N.E., Callaway J. Electronic structure of rhodium // *Phys. Rev. B*. 1988. Т. 38, № 15.
- [179] Electronic structure and related properties of silver / G. Fuster, J.M. Tyler, N.E. Brener [и др.] // *Phys. Rev. B*. 1990. Т. 42, № 12.
- [180] Jank W., Hausleitner C., Hafner J. Electronic structure of the liquid and 4d transition metals // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991. Т. 3, № 24.
- [181] *Ab Initio Molecular Dynamics for d-Electron Systems: Liquid Copper at 1500 K* / A. Pasquarello, K. Laasonen, R. Car [и др.] // *Phys. Rev. Lett*. 1992. Т. 69, № 13.
- [182] Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Physical Review B*. 1999. Т. 59, № 3. С. 1758–1764.
- [183] <http://faculty.virginia.edu/CompMat>.
- [184] Effects of subconduction band excitations on thermal conductance at metal-metal interfaces / P.E. Hopkins, T.E. Beechem, J.C. Duda [и др.] // *Appl. Phys. Lett*. 2010. Т. 96, № 1. С. 011907–011912.
- [185] Chijioke A. D., Nellis W. J., Silvera I. F. High-pressure equations of state of Al, Cu, Ta, and W // *Journal of Applied Physics*. 2005. Т. 98, № 7. С. 073526–073533.

- [186] Dewaele A., Loubeyre P., Mezouar M. Equations of state of six metals above 94 GPa // Phys. Rev. B. 2004. T. 70, № 9. C. 094112–094118.
- [187] Wang F. M., Ingalls R. Iron bcc-hcp transition: Local structure from x-ray-absorption fine structure // Phys. Rev. B. 1998. T. 57, № 10. C. 5647–5654.
- [188] Sin'ko G. V., Smirnov N. A. Ab initio calculations of the equation of state and elastic constants of aluminum in the region of negative pressures // JETP Lett. 2002. T. 75, № 4. C. 184–186.
- [189] Petrov Yu. V., Inogamov N. A. Elimination of the Mott Interband s-d Enhancement of the Electrical Resistance of Nickel and Platinum Owing to the Excitation of Electrons by Femtosecond Laser Pulses // JETP Lett. 2013. T. 98, № 5. C. 278–284.
- [190] Zhou X. W., Johnson R. A., Wadley H. N. G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers // Phys. Rev. B. 2004. T. 69, № 14. C. 144113–144122.
- [191] Shock wave database: <http://teos.ficp.ac.ru/rusbank/>.
- [192] Two-temperature thermodynamic and kinetic properties of transition metals irradiated by femtosecond lasers / N. A. Inogamov, Yu. V. Petrov, V. V. Zhakhovsky [и др.] // AIP Conf. Proc. 2012. T. 1464, № 1. C. 593–608.
- [193] Bancroft D., Peterson E.L., Minshall S. Polymorphism of Iron at High Pressure // Journal of Applied Physics. 1956. T. 27, № 3.
- [194] Superconductivity in the non-magnetic state of iron under pressure / K. Shimizu, T. Kimura, S. Furomoto [и др.] // Nature. 2001. T. 412, № 1.
- [195] Correlated topographic and structural modification on Si surface during multi-shot femtosecond laser exposures: Si nanopolymorphs as potential local structural nanomarkers / A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, A. O. Levchenko [и др.] // Applied Surface Science. 2017. T. 416, № 1. C. 988–995.
- [196] Stegailov V.V. Stability of LiF Crystal in the Warm Dense Matter State // Contrib. Plasma Phys. 2010. T. 50, № 1. C. 31–34.
- [197] Squeezed Thermal Phonons Precurse Nonthermal Melting of Silicon as a Function of Fluence / E. S. Zijlstra, A. Kalitsov, T. Zier [и др.] // Phys. Rev. X. 2013. T. 3, № 1. C. 011005–011010.

- [198] Abrikosov A. A. Introduction to the Theory of Normal Metals. NY: Academic Press, 1972.
- [199] Melting and Crystal Structure; First Edition / под ред. A.R. Ubbelohde. Clarendon Press, 1965.
- [200] Electron-Ion Relaxation, Phase Transitions, and Surface Nano-Structuring Produced by Ultrashort Laser Pulses in Metals / N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovskiy, Yu. V. Petrov [и др.] // Contrib. Plasma Phys. 2013. Т. 53, № 10. С. 796–810.
- [201] Graf M. J., Greeff C. W., Boettger J. C. High - Pressure Debye - Waller and Gruneisen Parameters of Gold and Copper // AIP Conf. Proc. 2004. Т. 706, № 1. С. 65–68.
- [202] Хищенко К.В. Уравнение состояния магния в области высоких давлений // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30, № 19.
- [203] Khishchenko K.V. Equations of state for two alkali metals at high temperatures // J. Phys.: Conf. Ser. 2008. Т. 98, № 3.
- [204] Khishchenko K.V. Equation of state and phase diagram of tin at high pressures // J. Phys.: Conf. Ser. Т. 121, № 2.
- [205] American Institute of Physics Handbook / под ред. D.E. Gray. McGraw-Hill Book Company Inc., 1972.
- [206] Two-temperature hydrodynamics of laser-generated ultrashort shock waves in elasto-plastic solids / D.K. Ilitskiy, V.A. Khokhlov, N.A. Inogamov [и др.] // Journal of Physics: Conference Series. 2014. Т. 500, № 3. С. 032021–032027.
- [207] Two-temperature hydrodynamic expansion and coupling of strong elastic shock with supersonic melting front produced by ultrashort laser pulse / N.A. Inogamov, V.V. Zhakhovskiy, V.A. Khokhlov [и др.] // Journal of Physics: Conference Series. 2014. Т. 500, № 19. С. 192023–192029.
- [208] Superelasticity and the Propagation of Shock Waves in Crystals / N.A. Inogamov, V.V. Zhakhovskii, V. A. Khokhlov [и др.] // JETP Letters. 2011. Т. 93, № 4. С. 226–232.
- [209] Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials / V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, Yu.V. Petrov [и др.] // Applied Surface Science. 2009. Т. 255, № 24. С. 9592–9596.

- [210] Strength properties of an aluminum melt at extremely high tension rates under the action of femtosecond laser pulses / M.B. Agranat, S.I. Anisimov, S.I. Ashitkov [и др.] // JETP Letters. 2010. Т. 91. С. 471–477.
- [211] Landau L.D., Lifshitz E.M. Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory. Elsevier, 1981.
- [212] Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid State Physics, Vol. 2. Holt, Rinehart and Winston.
- [213] Gantmakher V.F. Electrons and Disorder in Solids. Clarendon Press, 2005.
- [214] Electrical conductivity of hot expanded aluminum: Experimental measurements and *ab initio* calculations / V. Recoules, P. Renaudin, J. Clérouin [и др.] // Phys. Rev. E. 2002. Т. 66, № 5. С. 056412–056419.
- [215] Goedsche F., Richter R., Vojta G. Force-Force Correlation Function Approach to the Electrical Resistivity of Disordered Transition Metal Alloys // Physica Status Solidi (b). 1979. Т. 91, № 1.
- [216] Rozsnyai B.F. Electron scattering in hot/warm plasmas // High Energy Density Physics. 2008. Т. 4, № 1-2.
- [217] Starrett C.E. Kubo-Greenwood approach to conductivity in dense plasmas with average atom models // High Energy Density Physics. 2016. Т. 19, № 1.
- [218] Transport properties of copper with excited electron subsystem / Yu.V. Petrov, K.P. Migdal, D.V. Knyazev [и др.] // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Т. 774, № 1.
- [219] Knyazev D.V. Calculation of electroresistivity, heat conductivity and optical properties of dense plasmas on the basis of quantum molecular dynamics and Kubo-Greenwood formula (in Russian).
- [220] Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Physical Review B. 1984. Т. 29, № 12.
- [221] Super-elastic response of metals to laser-induced shock waves / V.V. Zhakhovsky, B.J. Demaske, N.A. Inogamov [и др.] // AIP Conference Proceedings. 2012. Т. 1464, № 1. С. 102–112.
- [222] Hydrodynamic simulation of subpicosecond laser interaction with solid-density matter / K. Eidmann, J. Meyer-Ter-Vehn, T. Schlegel [и др.] // Phys. Rev. E. 2000. Т. 62, № 1. С. 1202–1214.

- [223] Interband and intraband (Drude) contributions to femtosecond laser absorption in aluminum / D. Fisher, M. Fraenkel, Z. Henis [и др.] // *Phys. Rev. E*. 2001. Т. 65, № 1. С. 016409–016415.
- [224] Critical-Point Phase Separation in Laser Ablation of Conductors / F. Vidal, T. W. Johnston, S. Laville [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Т. 86, № 12. С. 2573–2576.
- [225] Determination of the Transport and Optical Properties of a Nonideal Solid Plasma Produced by Femtosecond Laser Pulses / M. B. Agranat, N. E. Andreev, S. I. Ashitkov [и др.] // *JETP Lett.* 2007. Т. 85, № 6. С. 271–276.
- [226] Mahan G.D. Many-particle physics. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1990.
- [227] Thomas L.H. The calculation of atomic fields // *Math. Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1927. Т. 23, № 5. С. 542–549.
- [228] Lindhard J. On the properties of a gas of charged particles // *Dan. Mat.-fy. Medd. Det Kong. Dan. Vidensk. Selsk.* 1957. Т. 28, № 8. С. 1–15.
- [229] Hubbard J. The Description of Collective Motions in Terms of Many-Body Perturbation Theory. II. The Correlation Energy of a Free-Electron Gas // *Proc. R. Soc. London Ser. A*. 1957. Т. 243, № 1234. С. 336–345.
- [230] Singwi K. S., Tosi M. P. Simple considerations on the surface tension and the critical temperature of the electron-hole liquids // *Phys. Rev. B*. 1981. Т. 23, № 4. С. 1640–1652.
- [231] Flux-Limited Nonequilibrium Electron Energy Transport in Warm Dense Gold / Z. Chen, V. Sametoglu, Y.Y. Tsui [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Т. 108, № 16. С. 165001–165005.
- [232] Sha X., Cohen R. E. First-principles studies of electrical resistivity of iron under pressure // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2011. Т. 23, № 7. С. 075401–075408.
- [233] Alfe Dario, Pozzo Monica, Desjarlais Michael P. Lattice electrical resistivity of magnetic bcc iron from first-principles calculations // *Phys. Rev. B*. 2012. Т. 85, № 2. С. 024102–024107.
- [234] Atomistic Modeling and Simulation of Warm Dense Matter. Conductivity and Reflectivity / G. Norman, I. Saitov, V. Stegailov [и др.] // *Contributions to Plasma Physics*. 2013. Т. 53, № 4-5. С. 300–310.

- [235] Desai P.D., James H.M., Ho C.Y. Electrical Resistivity of Aluminum and Manganese // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1984. Т. 13, № 4.
- [236] Ho C.Y., Powell B.W., Liley P.E. Thermal Conductivity of the Elements // Journal of Physical Chemistry Reference Data. 1972. Т. 1, № 2.
- [237] Thermal conductivity of condensed gold in states with the strongly excited electron subsystem / Yu. V. Petrov, N. A. Inogamov, S. I. Anisimov [и др.] // J. Phys.: Conf. Series. 2015. Т. 653, № 1. С. 012087–012099.
- [238] Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S. The Zeno Line for Al, Cu, and U // Journal of Physical Chemistry B. 2016. Т. 120, № 21.
- [239] Anisimov S. I., Zhakhovskii V. V., Fortov V. E. Shock Wave Structure in simple liquids // JETP Lett. 1997. Т. 65. С. 755–761.
- [240] Ablated Matter Expansion and Crater Formation under the Action of Ultrashort Laser Pulse / S.I. Anisimov, V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov [и др.] // J. Experim. Theor. Phys. (JETP). 2006. Т. 103, № 2. С. 183–197.
- [241] Hopkins P.E., Klopff J.L., Norris P.M. Influence of interband transitions on electron–phonon coupling measurements in Ni films // Applied Optics. 2007. Т. 46, № 11.
- [242] A new nickel EAM potential for atomistic simulations of ablation, spallation, and shockwave phenomena / B.J. Demaske, V.V. Zhakhovsky, C.T. White [и др.] // AIP Conference Proceedings. 2012. Т. 1426, № 1. С. 1211–1214.
- [243] Ultrashort shock waves in nickel induced by femtosecond laser pulses / B. J. Demaske, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov [и др.] // Phys. Rev. B. 2013. Т. 87, № 5. С. 054109–054114.
- [244] de la Roza A. Otero, Luana V. Equations of state and thermodynamics of solids using empirical corrections in the quasiharmonic approximation // Physical Review B. 2011. Т. 84, № 18.
- [245] Heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses / A. P. Kanavin, I. V. Smetanin, V. A. Isakov [и др.] // Physical Review B. 1998. Т. 57, № 23. С. 14698–14703.
- [246] Strength of metals in liquid and solid states at extremely high tension produced by femtosecond laser heating / S.I. Ashitkov, N.A. Inogamov, P.S. Komarov [и др.] // AIP Conference Proceedings. 2012. Т. 1464, № 1. С. 120–125.

- [247] Nanospallation induced by an Ultrashort Laser Pulse / N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovskii, S. I. Ashitkov [и др.] // ЖЭТФ. 2008. Т. 107, № 1. С. 1–19.
- [248] Bezhanov S. G., Kanavin A. P., Uryupin S. A. Thermal ablation of an aluminum film upon absorption of a femtosecond laser pulse // Quantum Electronics. 2016. Т. 46, № 2. С. 119–124.
- [249] Bezhanov S. G., Kanavin A. P., Uryupin S. A. Enhanced transmission of the femtosecond laser pulse through metallic nanofilm // Physics Letters A. 2014. Т. 378, № 1. С. 975–977.
- [250] Time-resolved thermorefectivity of thin gold films and its dependence on film thickness / J. Hohlfeld, J. G. Mueller, S. S. Wellershoff [и др.] // Appl. Phys. B. 1997. Т. 64, № 3. С. 387–390.
- [251] Chantler C.T. Theoretical Form Factor, Attenuation, and Scattering Tabulation for $Z = 1 - 92$ from $E = 1 - 10$ eV to $E = 0.4 - 1.0$ MeV // Journal of Physical Chemistry Reference Data. 1995. Т. 24, № 1. С. 71–109.
- [252] Evolution of elastic precursor and plastic shock wave in copper via molecular dynamics simulations / R. Perriot, V.V. Zhakhovsky, N.A. Inogamov [и др.] // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. Т. 500, № 17.
- [253] Acoustic probing of two-temperature relaxation initiated by action of ultrashort laser pulse / N.A. Inogamov, S.I. Ashitkov, V.V. Zhakhovsky [и др.] // Appl. Phys. A. 2010. Т. 101, № 1. С. 1–5.