

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Объединенный институт высоких температур Российской  
академии наук  
(ОИВТ РАН)

На правах рукописи

Лавриненко Ярослав

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕИДЕАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОН-ИОННОЙ  
ПЛАЗМЫ МЕТОДОМ ДИНАМИКИ ВОЛНОВЫХ ПАКЕТОВ

Специальность 1.3.9 – Физика плазмы

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
к. ф.-м. н., доцент  
Морозов Игорь Владимирович

Москва – 2021

# Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	4
<b>Глава 1. Обзор литературы</b> . . . . .	14
1.1. Экспериментальные исследования неидеальной плазмы . . . . .	16
1.2. Метод классической молекулярной динамики . . . . .	23
1.3. Метод молекулярной динамики с волновыми пакетами . . . . .	32
1.4. Квантовая молекулярная динамика, основанная на теории функционала плотности . . . . .	43
1.5. Метод Монте-Карло в терминах интегралов по траекториям . . . . .	49
<b>Глава 2. Описание модели неидеальной электрон-ионной плазмы и метода МДВП-ФП</b> . . . . .	57
2.1. Расчет обменно-корреляционного взаимодействия на основе функционала электронной плотности . . . . .	57
2.2. Ограничение ширины волновых пакетов за счет применения отражающих граничных условий . . . . .	62
2.3. Расчет термодинамических величин для пространственно ограниченной плазмы . . . . .	66
2.4. Моделирование изоэнтропического сжатия и ударной адиабаты . . . . .	71
<b>Глава 3. Создание эффективного вычислительного алгоритма на базе метода МДВП-ФП</b> . . . . .	77
3.1. Расчет обменно-корреляционного взаимодействия . . . . .	78
3.2. Оптимизация расчетов на пространственной сетке . . . . .	79
3.3. Использование многопроцессорных вычислительных систем и графических ускорителей . . . . .	84

3.4. Интеграция с пакетом LAMMPS и исследование быстродействия метода . . . . .	87
3.5. Сравнение быстродействия методов МДВП-ФП и квантовой молекулярной динамики . . . . .	90
<b>Глава 4. Исследование термодинамических свойств равновесной неидеальной плазмы водорода и дейтерия . . . . .</b>	<b>93</b>
4.1. Основные состояния атома и молекулы водорода . . . . .	93
4.2. Уравнение состояния водородной плазмы . . . . .	95
4.3. Ударная адиабата дейтерия . . . . .	97
<b>Глава 5. Исследование динамических и релаксационных процессов в неидеальной плазме водорода и дейтерия . . . . .</b>	<b>104</b>
5.1. Расчет изоэнтропического сжатия дейтериевой плазмы . . . . .	104
5.2. Моделирование электрон-ионной релаксация в неизотермической неидеальной плазме . . . . .	108
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>111</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>113</b>

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Неидеальная плазма и разогретое плотное вещество (warm dense matter) интенсивно исследуется во всем мире как экспериментально, так и теоретически. Неидеальная плазма — это экстремальное состояние вещества при высоких температурах и давлениях, для которого существующие теоретические модели твердого тела, жидкости, идеального газа и плазмы оказываются неприменимыми. Основным препятствием для применения этих моделей является сильная неидеальность среды, то есть существенная роль взаимодействий частиц (средняя потенциальная энергия межчастичного взаимодействия сравнима или превышает кинетическую энергию теплового движения). Поскольку вещество в данных условиях, как правило, является частично или полностью ионизованным, необходимо явно учитывать взаимодействие между заряженными электронами и ионами, что представляет особую сложность для создания теоретических моделей. Кроме того, вне зависимости от способа создания, состояние неидеальной плазмы, как правило, является неравновесным, поэтому особое значение имеет исследование релаксационных процессов. Таким образом, построение и применение теоретических методов исследования неидеальной плазмы, в том числе основанных на компьютерном моделировании, представляется актуальной задачей.

Неидеальная плазма образуется при электровзрыве проводников [1], в катодной области высоковольтных разрядов [2], на стенках ускорителей под воздействием сильных электромагнитных полей, в твердых телах и металлических кластерах под действием лазерных импульсов или мощных пучков частиц [3–5] в ударно-волновых экспериментах [6–12] и др. Термодинамические и релаксационные параметры неидеальной плазмы также необходимы для построения моделей инерционного термоядерного синтеза, поведения астрофизических объектов (белые карлики, внутреннее строение гигантских планет), диагностики ве-

щества посредством рентгеновского томсоновского рассеяния [13, 14]. Наиболее простым примером неидеальной плазмы является система протонов и электронов (водородная плазма), неидеальность которой наблюдается при плотностях порядка  $10^{21}$  см<sup>-3</sup> и температурах порядка  $10^4$  К. Однако даже для такой системы существуют расхождения теоретических моделей, например, в описании ударной адиабаты или изоэнтропы при высоких давлениях [6, 11, 15].

Неидеальность плазмы обуславливает ряд общих специфических эффектов, таких как изменение характера дебаевского экранирования и усиление роли столкновительных процессов. В то время как для идеальной плазмы существуют достаточно точные теоретические модели, предсказывающие термодинамические и релаксационные параметры, неидеальные системы с кулоновским взаимодействием исследованы сравнительно мало. Знание плазменных параметров требуется, в частности, для построения континуальных (гидродинамических, кинетических) моделей среды с учетом эффектов неидеальности, чем определяется актуальность настоящей работы для инженерных приложений и фундаментальных исследований в других областях.

Компьютерное моделирование является необходимым этапом теоретического изучения свойств неидеальной плазмы и плотного разогретого веществ. Моделирование может быть использовано для получения уравнения состояния вещества и динамических функций, таких как, оптическая отражательная способность вещества, проводимость и динамический структурный фактор. Релаксационные процессы представляют интерес для описания плазменной динамики при взаимодействии с лазерным импульсом или пучком частиц.

Большое количество результатов для неидеальной плазмы было получено методом классической молекулярной динамики (МД), основанной на численном решении уравнений движения электронов и ионов с заданным потенциалом взаимодействия [16–22]. Наиболее распространенными методами моделирования, позволяющими с большей точностью учитывать квантовые эффекты, возникаю-

щие при высоких плотностях, являются методы квантовой молекулярной динамики (Quantum molecular dynamics, QMD) [23–25], основанные на теории функционала плотности (Density functional theory, DFT) [26] и метод Монте-Карло в терминах интегралов по траекториям (Path integral Monte-Carlo, PIMC) [27,28]. Методы теории функционала плотности дают хорошие результаты для низких температур (ниже  $10^4$  K), в то время как PIMC используется в основном для высоких температур. Оба этих метода предъявляют высокие требования к вычислительным ресурсам и, соответственно, требуют больших объемов вычислений для получения статистически достоверных данных. При этом QMD и PIMC, в отличие от классической МД, не позволяют моделировать совместную динамику электронов и ионов, что необходимо для точного описания неравновесных процессов.

Численные методы, требующие меньших вычислительных затрат, позволяющие моделировать динамику электронной подсистемы и способные учитывать квантовые эффекты в моделируемом веществе, могут быть альтернативой традиционным методам функционала плотности и PIMC. Одним из таких методов может быть метод молекулярной динамики с волновыми пакетами (МДВП).

Идея применения метода молекулярной динамики с волновыми пакетами (МДВП) для моделирования неидеальной плазмы впервые была предложена в работе [29]. Этот метод является расширением классической молекулярной динамики. Он предполагает в своей основе получение квантово-механических средних от наблюдаемых величин вдоль траектории некоторой параметризованной волновой функции электронов, зависящей от времени. Ионы при этом считаются классическими частицами. Существуют несколько вариаций метода: без антисимметризации волновой функции (приближение Хартри) и с антисимметризацией волновых пакетов для электронов с одинаковым спином (Unrestricted Hartree–Fock) [30,31]. Также отдельно стоит выделить метод электронного силового поля (Electron Force Field, eFF), основанный на приближенном учете обмен-

ного взаимодействия [32, 33]. Этот подход рассматривается как универсальный быстродействующий метод динамического описания электронной структуры. Он применялся для расчета ряда молекулярных систем и плазмы водорода. Однако, в отличие от первопринципных вариантов МДВП, eFF включает большое число подгоночных параметров и не позволяет предсказать точность получаемых результатов.

Вычислительным преимуществом метода МДВП в сравнении с QMD и PIMC является меньшая асимптотическая сложность метода  $O(N^2)$  и возможность описывать электронную динамику. Метод МДВП с антисимметризацией обладает более высокой сложностью  $O(N^4)$ , но позволяет корректно учитывать связанные электроны в атомах и молекулах, в отличие от традиционного подхода Хартри, который позволяет рассматривать только полностью ионизированное вещество. Актуальность построения новых методов на основе МДВП вызвана необходимостью более точного учета обменно-корреляционного взаимодействия с сохранением быстродействия метода и возможности моделирования неадиабатической динамики электронов и ионов.

**Цели и задачи диссертационной работы:** Основными целями работы являются: разработка первопринципных методов атомистического моделирования и их применение для изучения свойств неидеальной плазмы и плотного разогретого вещества; создание гибридных подходов, основанного на методе молекулярной динамики с волновыми пакетами и теории функционала плотности для повышения точности моделируемых явлений; разработка алгоритма на основе указанного гибридного метода; интеграция разработанного алгоритма в существующие пакеты атомистического моделирования; создание эффективного параллельного алгоритма для выполнения расчетов на суперкомпьютерных кластерах с графическими ускорителями; расчет равновесных и динамических свойств неидеальной плазмы водорода и дейтерия в широком диапазоне температур и плотностей.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

- разработана модель неидеальной электрон-ионной плазмы, основанная на представлении электронов в форме гауссовских волновых пакетов с учетом обменно-корреляционного взаимодействия, выраженного через функционал электронной плотности;
- исследована проблема неограниченного расплывания волновых пакетов со временем в методе МДВП, предложено решение данной проблемы, основанное на использовании отражающих граничных условий;
- исследовано влияние типа и параметров границ расчетной ячейки на результаты моделирования, предложены способы определения давления и плотности пространственно-ограниченной плазмы с учетом возможной неоднородности профиля электронной плотности внутри ячейки;
- предложен новый метод компьютерного моделирования неидеальной электрон-ионной плазмы, основанный на комбинации метода молекулярной динамики с волновыми пакетами и теории функционала плотности (МДВП-ФП);
- разработан алгоритм расчета обменно-корреляционного взаимодействия на адаптивной пространственной сетке, существенно повышающий скорость проведения моделирования;
- выполнена интеграция алгоритма МДВП-ФП в пакет атомистического моделирования LAMMPS, обладающего высокой эффективностью распараллеливания на суперкомпьютерных кластерах;
- проведена адаптация алгоритма расчета обменно-корреляционного взаимодействия для использования на гибридных вычислительных системах, содержащих графические ускорители;

- проведено исследование быстродействия метода МДВП-ФП при расчете на последовательных и параллельных вычислительных системах, определена зависимость времени расчета от числа частиц в системе, получена эффективность распараллеливания и величины ускорения при использовании графических ускорителей;
- проведен расчет уравнения состояния и водородной плазмы в диапазоне температур от  $10^4$  до  $5 \cdot 10^4$  К и концентраций электронов от  $10^{19}$  до  $10^{24}$   $\text{см}^{-3}$ , результаты сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными и результатами компьютерного моделирования других авторов;
- проведен расчет ударной адиабаты дейтерия при давлениях до 350 ГПа, определена максимальная степень сжатия дейтерия, рассчитаны бинарные корреляционные функции, проведен анализ упорядоченности атомов в различных точках фазового пространства;
- разработан алгоритм для моделирования изоэнтропического сжатия с использованием метода МДВП-ФП, на его основе рассчитана изоэнтропа сжатия дейтерия при плотностях до  $15$   $\text{г}/\text{см}^3$  и давлениях до  $3 \cdot 10^4$  ГПа;
- показана возможность применения метода МДВП-ФП для определения скорости электрон-ионной релаксации в неидеальной плазме.

**Научная новизна.** Представленная в работе модель неидеальной электрон-ионной плазмы и основанный на ней метод компьютерного моделирования неидеальной плазмы МДВП-ФП является новыми. Оригинальность разработанного метода заключается в том, что для определения полной энергии системы электронов кинетическая энергия и электростатические вклады в энергию взаимодействия рассчитываются методом МДВП, а обменно-корреляционная энергия и ее производные рассчитываются путем вычисления функционала от электронной плотности, получаемой из текущих координат и ширин волновых паке-

тов. Для расчета функционала электронной плотности путем интегрирования по пространственной секте применяется оригинальный алгоритм распараллеливания с использованием графических ускорителей. Также в методе МДВП-ФП использован новый способ ограничения ширины волновых пакетов для свободных электронов, основанный на специальном типе граничных условий и связанный с ним метод расчета термодинамических параметров пространственно ограниченной плазмы.

Полученный метод МДВП-ФП обладает рядом уникальных особенностей:

- высокая скорость расчетов (МДВП-ФП позволяет с большей численной эффективностью, чем в традиционных подходах методах функционала плотности, вычислять кинетическую и кулоновскую части энергии взаимодействия, не требует минимизации энергии на каждом шаге по времени);
- возможность моделирования совместной динамики электронов и ионов по сравнению (в методах QMD такая возможность отсутствует);
- более точный учет квантово-механических эффектов электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействия по сравнению с исходным методом МДВП и методом классической МД.

Также в работе представлены новые результаты для уравнения состояния водородной плазмы, изоэнтропы сжатия дейтерия при плотностях до  $15 \text{ г/см}^3$  и давлениях до  $3 \cdot 10^4 \text{ ГПа}$ , ударной адиабаты дейтерия при давлениях до  $350 \text{ ГПа}$ , позволяющие уточнить интерпретацию имеющихся экспериментальных данных, а также оценить точность разработанного метода моделирования.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Модель неидеальной электрон-ионной плазмы, основанная на представлении электронов в форме гауссовских волновых пакетов с учетом об-

менно-корреляционного взаимодействия, выраженного через функционал электронной плотности. Способ ограничения ширины волновых пакетов за счет применения отражающих граничных условий.

2. Метод компьютерного моделирования неидеальной плазмы и плотного разогретого вещества на базе динамики волновых пакетов и вычисления функционала электронной плотности (МДВП-ФП). Алгоритм расчета обменно-корреляционного взаимодействия на адаптивной пространственной сетке. Масштабируемость алгоритма МДВП-ФП по числу частиц и эффективность его распараллеливания на графических ускорителях и суперкомпьютерных кластерах.
3. Уравнение состояния неидеальной плазмы водорода в диапазоне температур  $10^4 - 5 \cdot 10^4$  К и концентраций электронов  $10^{19} - 10^{24}$  см<sup>-3</sup>. Расчет ударной адиабаты дейтерия при давлениях до 350 ГПа. Определение максимальной степени сжатия и изменения упорядоченности атомов дейтерия под воздействием высоких давлений.
4. Расчет изоэнтропы сжатия плазмы дейтерия при плотностях до 15 г/см<sup>3</sup> и давлениях до  $3 \cdot 10^4$  ГПа. Определение скорости электрон-ионной релаксации в неизотермической неидеальной плазме водорода методом МДВП-ФП.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Основные результаты диссертации докладывались на 6-й международной конференции Physics of Non-Ideal Plasmas (PNP16), конференции посвященной сильно вырожденным кулоновским системам Strongly Coupled Coulomb Systems (SCCS-2017), на XXXVI, XXXIV международных конференциях "Взаимодействие интенсивных пучков энергии с веществом (Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter,)", на XXXV, XXXIII конференциях "Уравнение состояния вещества (Equations of

State for Matter)", на 63-й, 61-й и 59-й Всероссийских научных конференциях МФТИ, на ежегодной конференции Non-Ideal Plasma Physics Annual Moscow Workshop в 2020, 2019, 2018 и 2017 годах. Всего работа была представлена в докладах на 17-ти конференциях.

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 23-х печатных работах, из них 6 статей в рецензируемых журналах и 17 тезисов докладов.

**Личный вклад автора.** Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 5-ти глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации \_\_\_\_\_ страниц, из них \_\_\_\_\_ страницы текста, включая \_\_\_\_\_ рисунков. Библиография включает \_\_\_\_\_ наименований на \_\_\_\_\_ страницах.

**В первой главе** проводится обзор литературы по имеющимся экспериментальным методам исследования неидеальной плазмы. Помимо этого, раздел включает описание методов атомистического моделирования, применяемых для теоретического изучения разогретого плотного вещества, таких как классическая молекулярная динамика, динамика волновых пакетов, теория функционала плотности и метод Монте-Карло в терминах интегралов по траекториям.

**Во второй главе** представлено описание нового подхода к описанию системы электронов в плазме, основанного на динамике волновых пакетов и теории функционала плотности — МДВП-ФП. В работе приведено теоретическое обоснование этого подхода, причем особое внимание уделено граничным условиям, к которым семейство методов динамики волновых пакетов очень чувствительно. В дополнение предложены способы применения метода МДВП-ФП для неравновесного расчета изоэнтропы сжатия и ударной адиабаты вещества.

**В третьей главе** описано построение численного алгоритма на базе разработанного метода МДВП-ФП. Представлено подробное описание алгоритмов расчета обменно-корреляционной энергии с использованием регулярных и адаптивных пространственных сеток. Приведен алгоритм построения адаптивной сетки с изменяемым шагом, опирающийся на параметры волновых пакетов. Описаны основные оптимизационные подходы, применяемые для увеличения быстродействия. В заключение представлены результаты тестов производительности и масштабирования метода, выполнено сравнение характерных времен работы алгоритма МДВП-ФП с аналогичными расчетами, проведенными с помощью квантовой молекулярной динамики.

**В четвёртой главе** представлены результаты моделирования неидеальной водородной и дейтериевой плазмы методом МДВП-ФП. Приведены результаты расчетов уравнения состояния водородной плазмы методами классической МД, МДВП в приближении Хартри и МДВП-ФП, а также сравнение результатов моделирования с другими теоретическими методами, такими как РМС. Определены границы применимости методов МДВП и МДВП-ФП. Помимо этого в главе дано описание расчетов, посвященных построению ударной адиабаты дейтерия методом МДВП-ФП. Полученные результаты сравнивались экспериментальными данными и другими теоретическими моделями.

**В пятой главе** продемонстрировано применение метода МДВП-ФП для исследования динамических и релаксационных процессов: изоэнтропического сжатия и электрон-ионной релаксации в неизотермической плазме.

## Глава 1

## Обзор литературы

Данная работа посвящена построению модели неидеальной электрон-ионной плазмы, основанной на представлении электронов в форме гауссовских волновых пакетов, и её применении для исследования равновесных и динамических свойств плазмы. Текущий раздел посвящен введению основных понятий и характеристик исследуемого вещества, а также обзору работ, посвященных экспериментальному исследованию неидеальной электрон-ионной плазмы.

В работе под плазмой подразумевается частично или полностью ионизированное, макроскопически нейтральное вещество, частицам которого свойственно коллективное поведение вследствие наличия дальнедействующих кулоновских сил [34,35]. Основными характеристиками плазмы являются концентрация заряженных частиц и их температура. Для описания свойств плазмы удобно ввести дополнительных параметры, такие как частота продольных пространственных колебаний заряда (плазменная частота):

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m_e}}, \quad (1.1)$$

и радиус сферы Дебая:

$$r_D = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi n_e e^2}}, \quad (1.2)$$

где  $m_e$  — масса электрона.

Характерной особенностью плазмы, и одним из критериев её существования, является *квазинейтральность*: в условиях равновесия и в отсутствии внешних сил в объеме плазмы суммарный электрический заряд равняется нулю:

$$n_e = \langle Z \rangle n_i, \quad (1.3)$$

где  $n_e$  — концентрация электронов,  $n_i$  — концентрация ионов, а  $\langle Z \rangle$  — средняя степень ионизации атомов. При нарушении макроскопической нейтральности плазмы, возникают электрические поля, стремящиеся восстановить квазинейтральность.

При малых плотностях, плазма может рассматриваться как смесь идеальных газов электронов, ионов, атомов и молекул. В этом случае время свободного пробега значительно превышает времена межчастичного взаимодействия. При увеличении плотности плазмы средняя энергия межчастичного взаимодействия возрастает и, когда она становится сопоставима с кинетической энергией теплового движения, плазма становится неидеальной [13]. Отношение между кинетической и потенциальной энергией описывает параметр неидеальности плазмы

$$\Gamma = \frac{E_{\text{Coulomb}}}{E_{\text{Kinetic}}} = \left( \frac{4\pi n_e}{3} \right)^{1/3} \frac{e^2}{k_B T}. \quad (1.4)$$

При  $\Gamma > 1$  плазма считается неидеальной, и основные её свойства определяются многочастичными взаимодействиями, что существенно затрудняет её теоретическое описание. В связи с этим возникает потребность в применении различных численных методов для теоретического описания основных свойств вещества в данном состоянии.

Еще одним параметром неидеальной плазмы является параметр вырождения:

$$\Theta = \frac{k_B T}{\epsilon_F} = \frac{2mk_B T}{(3\pi^2 n_e)^{2/3} \hbar^2}. \quad (1.5)$$

Если параметр вырождения больше единицы  $\Theta > 1$ , плазма является вырожденной и квантовые эффекты межчастичного взаимодействия становятся существенными, что затрудняет применение для её описания моделей, основанных на классической механике.

## 1.1. Экспериментальные исследования неидеальной плазмы

Плазма высокой плотности с преобладанием эффектов неидеальности наблюдается во многих природных средах и технических устройствах. Примером может быть плазма электронов в твердых и жидких металлах, полупроводниках и электролитах, сверхплотная плазма звёзд и глубинных слоев планет-гигантов Солнечной системы [13] и т.п.

В лабораторных условиях неидеальная плазма может быть получена при взрывном испарении лайнеров пинчей и магнито-кумулятивных генераторов, при воздействии мощных ударных волн, лазерного излучения или электронных и ионных пучков на конденсированное вещество. Для анализа и предсказания последствий такого рода воздействия, определяющими являются сведения о физических характеристиках плазмы в обширной области фазовой диаграммы вещества.

Определение физических свойств неидеальной плазмы выполняется множеством подходов. Одним из них является диагностика излучением, основанная на оптических свойствах плазмы, таких как коэффициент отражения. Например, в работах [36–38] скачок коэффициента отражения в плотном жидком водороде и дейтерии интерпретировался как фазовый переход к проводящей жидкости при большом давлении.

В отличие от идеальной плазмы, где отражательная способность определяется отношением частоты внешнего поля к плазменной частоте  $\omega/\omega_p$ , в неидеальной плазме большое значение имеет процесс поглощения энергии падающего излучения в области проникновения волны в плазму.

Одной из первых работ по измерению коэффициента отражения в неидеальной плазме является работа [39]. С помощью зондирующего излучения малой мощности на длине волны  $\lambda = 1.06$  мкм диагностировалась неидеальная

плазма ( $\Gamma = 1 - 4$ ), создаваемая на фронте ударной волны в ксеноне. Результаты изменений показали высокую степень поглощения излучения в плазме. При этом оценки, сделанные самими экспериментаторами, говорят о том, что область предвестника ударной волны ионизована недостаточно сильно для взаимодействия с излучением, а ширина профиля электронной концентрации на фронте волны составляет порядка  $d = 0.1\lambda$  и, таким образом, не может существенно влиять на коэффициент отражения.

Последующим развитием этой работы является серия экспериментов [40], где была заменена длина волны падающего излучения на  $\lambda = 0.694$  мкм. В результате обнаружено, что коэффициенты отражения для разных длин волн не описываются одной зависимостью  $\omega/\omega_p$ , что было бы характерно для идеальной плазмы.

Последние результаты посвященные измерению коэффициента отражения неидеальной ксеноновой плазмы представлены в работах [9, 12]. Проведено измерение оптических свойств плазмы при давлениях 10 – 12 ГПа и больших углах падения излучения ( $\Theta = 78^\circ$ ). Полученный набор данных позволил также реконструировать профиль электронной плотности вдоль фронта ударной волны, который зависит от параметров плазмы  $n_e$  и  $T$ , но не зависит от падающего излучения.

Теоретический анализ экспериментальных данных был проведён в работах [41, 42] с применением диэлектрических функций в приближении Борна, а также в работах [43–45] с применением теории функционала плотности. На текущий момент ни в одной из представленных работ не было получено согласованного описания отражательной способности неидеальной ксеноновой плазмы. Теоретические модели завышают значение коэффициента отражения в более чем 2 раза, особенно в области малых давлений.

Одной из важных динамических характеристик неидеальной плазмы является скорость температурной релаксации её составных компонентов из неизотер-

мического состояния. Классическая теория идеальной плазмы предсказывает времена релаксации порядка  $10^{-11} - 10^{-9}$  с. В связи с короткой длительностью этих процессов экспериментальное исследование релаксационных процессов в неидеальной плазме стало возможным сравнительно недавно [3, 46, 47].

В работе [46] исследовалась плазма, образованная на фронте ударной волны в кремнии, созданной лазерным импульсом длительностью 2.3 нс. Излучение со свободной поверхности кремниевой мишени измерялось с временным разрешением 20 пс. Основываясь на одномерной гидродинамической модели и уравнении состояния равновесного кремния, были получены значения плотности и температуры плазмы на фронте ударной волны. Экспериментальные зависимости интенсивности излучения от времени сравнивались с результатами гидроческих расчетов для неизотермической плазмы. Расчётная модель учитывала теплопроводность электронной компоненты плазмы и обмен энергией между электронами и ионами. Скорость обмена энергией была свободно варьируемым параметром, определяемым путем сопоставления экспериментальных и теоретических данных. В результате получена оценка времени релаксации  $\tau = 250$  пс, которая на два порядка превосходит предсказанное значение из теории идеальной плазмы.

В работе [47] представлен более новый подход к оценке скорости релаксации. Как и в предыдущем случае, температура измерялась на фронте ударной волны в алюминии. Генерация ударной волны выполнялась потоком  $\alpha$  частиц, температура ионов и электронов измерялась с помощью томпсоновского рассеяния в рентгеновском диапазоне. Данный подход обеспечивает временное разрешение установки порядка сотен пикосекунд. Анализ экспериментальных данных показал, что после 1.5 нс температура ионов остаётся существенно меньше электронной температуры, в то время как формула Ландау для скорости релаксации предсказывает меньшие времена.

Попытка прямого измерения температурных зависимостей от времени бы-

ла предпринята в работе [3]. Генерация плазмы происходила путём быстрого нагрева газовой струи  $SF_6$  пикосекундным (10 пс) лазерным импульсом, мощностью 1 Дж, сфокусированным до размера пятна 200 мкм на расстоянии в 1 мм от сопла. Лазерный луч нагревал электронную подсистему до температур порядка  $T_e \approx 100$  эВ, оставляя ионы при нормальной температуре, но полностью ионизированными. На временах порядка 200 фс ионы подвергались быстрому нагреву до 10 эВ, что обеспечивало плазму с параметром неидеальности для ионов  $\Gamma_{ii} \approx 5$ . Далее предлагается использование томпсоновского рассеяния для измерения электронной температуры, а спектроскопии насыщенного поглощения — для определения температуры ионов. Предложенная авторами методика эксперимента является перспективной, но всё ещё требует доработок связанных с измерением температур исследуемого вещества.

Большое объём работ посвящен исследованию термодинамических свойств неидеальной плазмы. В частности, в последние десятилетия появилось множество работ посвященных ударному сжатию жидкого и твёрдого дейтерия [7, 8, 48–51], металлизации водорода и дейтерия [52–56], а также квазиизэнтропическому сжатию водорода, дейтерий и гелия [6, 57–60].

Эксперименты по ударному сжатию используются для восстановления уравнения состояния вещества ищ заданного начального состояния с известными значениями энергии, давления и объема. Эксперименты по построению уравнения состояния путем ударного сжатия вещества основываются на соотношении Ранкина-Гюгонио, связывающего термодинамические величины до  $(E_0, P_0, v_0)$  и после  $(E, P, v)$  фронта ударной волны

$$H(v, T) = E(v, T) - E_0 + \frac{1}{2}(v - v_0)[P(v, T) + P_0] = 0, \quad (1.6)$$

где  $v$  — атомарный объем,  $E(v, T)$  — внутренняя энергия на атом, и  $P(v, T)$  — давление. На образец оказывается внешнее воздействие путем металлического тела (ударника), разогнанного до скоростей порядка нескольких километров в

секунду. Скорость распространения ударной волны измеряется методом согласования импедансов.

Первые работы по ударному сжатию водорода были представлены в работе [61], в которой было достигнуто давление в 4 ГПа с применением взрывчатых веществ для генерации ударной волны. В последующих работах получаемое давление было увеличено до 20 ГПа [62].

Данные по состоянию вещества в широком диапазоне давлений, до 20 ГПа были получены в работе [48]. Ударная волна генерировалась путем столкновения алюминиевого ударника с образцом (дейтерий при температуре 20 К). Ударник разгонялся до скоростей 4 – 7 км/с с помощью двухступенчатой легкогазовой пушки. В качестве детекторов использовались массивы пьезоэлектриков.

Более высокие степени сжатия и давления дейтериевой плазмы были достигнуты в работе [49] путем лазерного сжатия жидкого дейтерия. В эксперименте жидкий  $D_2$ , при температуре 20 К располагался в цилиндре длиной 0.45 мм и радиусом 1 – 1.5 мм, помещенном в медный блок. Один из краев цилиндра был закупорен алюминиевым или бериллиевым диском, толщиной 180 – 250 мкм, выступавшим в роли ударника. Каждый ударник был покрыт абляционным слоем. Для разгона ударника использовался лазер Nova с длиной волны 527 нм и мощностью  $10^{13} - 3 \times 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>. Положение ударного фронта наблюдалось с использованием поперечной рентгенографии. Благодаря подобному подходу удалось получить давления в диапазоне от 22 ГПа до 340 ГПа. Помимо этого было обнаружен переход дейтерия к проводящему состоянию при давлениях выше 55 ГПа.

Еще более высокие давления в дейтериевой плазме были получены в работе [8]. Эксперименты выполнялись на лазере Omega, с рабочей длиной волны 351 нм и мощностью  $4.5 \times 10^{14}$  Вт/см<sup>2</sup>. В качестве ударника использовался  $\alpha$ -кварц с бериллиевым абляционным напылением. Для измерения параметров

ударной волны использовалась высокоточная доплеровская интерферометрия. Результатом экспериментов является получение точек ударной адиабаты в диапазоне давлений до 550 ГПа, что на сегодняшний день является максимальным значением, полученным в подобных экспериментах. Также авторы работ отмечают, что на текущий момент нет единого уравнения состояния, которое бы соответствовало ударной адиабате в наблюдаемом диапазоне степеней сжатия и давлений. Кроме того, при давлениях больше 500 ГПа степень сжатия вещества на 5% – 7% превышает предсказания всех теоретических моделей.

Прецизионные эксперименты по построению ударной адиабаты представлены в работах [7, 51]. В качестве ударника использовалась алюминиевая пластина ускорялась в магнитном поле до скоростей 15 – 29 км/с и сталкивалась со слоистой структурой содержащей жидкий дейтерий в окружении кварцевых пластин. Начальная температура дейтерия в мишени составляла  $T_0 = 22$  К при плотности  $\rho_{D_2} = 0.167$  г/см<sup>3</sup>. Полученные значения давления находятся в диапазоне 22 – 100 ГПа, а значение предельного сжатия  $\rho/\rho_0 = 4.5$ .

Наблюдаемые значения давления хотя и не являются большими в сравнении с экспериментами по лазерному сжатию, авторы заявляют погрешность наблюдаемых величин порядка 1.5%. Такая низкая погрешность позволяет выполнять сравнение теоретических моделей и определять роль обменно-корреляционных взаимодействий в формировании свойств вещества. Авторами также отмечается, что текущие обменно-корреляционные функционалы, используемые в теории функционала плотности, не способны одновременно точно предсказывать предел сжимаемости дейтерия и описать процесс ионизации вещества.

Отдельная серия экспериментов в области физики неидеальной плазмы посвящена квазиизоэнтропическому сжатию вещества в устройствах сферической геометрии [6, 57–60]. Приведённые работы ориентированы на изучения сжимаемости неидеальной плазмы в области мегабарных давлений с использованием динамического метода создания высоких давлений под воздействием

мощных ударных волн. Для достижения максимальных давлений используются устройства цилиндрической или сферической геометрии, в которых сжатие плазмы осуществляется системой ударных волн, циркулирующих в её объеме и сходящихся к центру системы.

Процесс сжатия в данных устройствах является квазиизентропическим, так как после первого прохождения ударной волны дальнейшее сжатие плазмы происходит практически без её существенного нагрева. При возрастании давления внутри исследуемого вещества, сжимающая его оболочка останавливается и разлетается. В процессе сжатия регистрируется временная зависимость радиуса исследуемого вещества от времени  $R(t)$ . Регистрация движения вещества определяется просвечивающей рентгенографией. Генерация ударных волн осуществляется с применением взрывчатых веществ, расположенных по внешнему периметру сферы с исследуемым веществом.

Первые результаты экспериментов по квазиизентропическому сжатию представлены в работе [6] с использованием устройства для сжатия цилиндрической геометрии. В работе было достигнуто сжатие плазмы около  $\rho/\rho_0 \approx 50$  раз при погрешности определения плотности в 3% – 5%, и максимальное наблюдаемое давление составляло 302 ГПа. Авторы отмечают хорошее согласие экспериментальных данных с существующими на тот момент теоретическими моделями при давлениях до 130 ГПа.

Дальнейшее развитие этой работы продемонстрировано в [57, 59], где были достигнуты давления до 1830 ГПа при ударном сжатии дейтерия до плотностей  $\rho = 4.3 \text{ г/см}^3$  в камере сферической геометрии.

В заключение необходимо отметить, что экспериментальных данных по неидеальной плазме пока немного, хотя это направление сейчас активно развивается. Во всех перечисленных экспериментах имеются значительные расхождения с простой экстраполяцией теории идеальной плазмы в область неидеальности. Работы по теоретическому исследованию неидеальной плазмы и компью-

терному моделированию, о котором пойдет речь в следующих разделах, позволили получить некоторые важные характеристики плазмы, однако пока что ни один численный метод не даёт полного согласия с экспериментальными данными во всём наблюдаемом диапазоне состояний неидеальной плазмы.

## 1.2. Метод классической молекулярной динамики

Этот раздел посвящен методу классической молекулярной динамики (МД). В нём будут сформулированы основные положения классической МД и освещены особенности её применения для моделирования неидеальной электрон-ионной плазмы. Также будут приведены примеры успешного применения МД для расчета равновесных и динамических свойств плазмы разными авторами.

### 1.2.1. Формулировка метода, граничные условия, расчет давления

Молекулярная динамика является одним из распространенных методов расчета равновесных и транспортных свойств классических многочастичных систем. Движения атомов в данном методе рассматриваются в приближении Ньютоновской механики, что с достаточной точностью описывает широкий диапазон моделируемых систем [63]. Метод является достаточно эффективным для исследования вещества, в котором квантовые эффекты являются менее существенными в сравнении с электростатическим взаимодействием. В частности, метод МД был успешно применён для изучения свойств неидеальной плазмы [16, 64, 65].

Основная идея метода МД заключается в получении траекторий частиц путем решения уравнений движения Ньютона

$$\begin{cases} m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \frac{d \mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t), \\ \mathbf{r}_i(0) = \mathbf{r}_i^0, \mathbf{v}_i(0) = \mathbf{v}_i^0, i = 0 \dots N, \end{cases} \quad (1.7)$$

где  $m_i$  – масса,  $r_i$  – координаты,  $v_i$  – скорость частицы. Сила  $\mathbf{F}_i(\mathbf{R})$  определяется потенциалом взаимодействия

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (1.8)$$

Потенциал межчастичного взаимодействия является важной частью метода классической МД, определяющим свойства моделируемой системы. В большинстве случаев для моделирования плазменных систем используются парные потенциалы, задающие полную энергию системы как сумму энергий взаимодействия между всеми возможными парами частиц в моделируемой системе [66].

Для моделирования неидеальной электрон-ионной плазмы естественным выбором потенциала взаимодействия является потенциал Кулона, которым описываются взаимодействия между электронами и ионами плазмы. Кулоновский потенциал является дальнедействующим, и в силу этого требует большого объема вычислений для точного расчета энергии системы

$$U_{Coul}(\mathbf{r}_i) = \sum_n \sum_{j \neq i}^N \frac{q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|}, \quad (1.9)$$

где  $L$  – размер моделируемой ячейки.

На малых расстояниях кулоновский потенциал стремится к бесконечности, что может порождать численные неустойчивости. Помимо этого результаты моделирования с использованием оригинального кулоновского потенциала не согласуются с результатами экспериментов в области существования неидеальной плазмы. Это может быть объяснено отсутствием учета возникающих квантовых эффектов, вклад которых хоть и меньше электростатического взаимодействия, но всё же является существенным. В связи с этим в МД расчетах свойств неидеальной плазмы используются псевдопотенциалы, совпадающие с кулоновским потенциалом на больших расстояниях, и имеющих иной вид в области малых межчастичных расстояний.

Стоит отметить, что в большинстве случаев псевдопотенциалы используются для описания электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействия, оставляя оригинальный потенциал Кулона для описания ион-ионного взаимодействия. Примером псевдопотенциала может быть потенциал Кельбга [67] который позволяет моделировать водородную плазму в диапазоне плотностей до  $10^{23} \text{ см}^{-3}$  [68, 69].

В то же время существуют работы по исследованию так называемой ультрахолодной плазмы, в которой может использоваться чистый кулоновский потенциал взаимодействия для всех типов частиц [21].

Для интегрирования уравнений Ньютона (1.7) разработано множество численных схем различного порядка. Выбор корректной численной схемы достаточно важен при проведении МД расчетов, так как он будет определять точность получаемых результатов, а также в некоторой степени и вычислительную сложность метода. На вносимую численной схемой погрешность в значительной мере влияет временной шаг  $\Delta t$ , чем больше его значение, тем больше будет погрешность вычислений. Наиболее распространёнными численными схемами являются схема Верле или её модификация “Leap-Frog”:

$$\begin{aligned} x_i(t + \Delta t) &= x_i(t) + \Delta t v_i \left( t + \frac{\Delta t}{2} \right), \\ v_i(t + \Delta t) &= v_i \left( t - \frac{\Delta t}{2} \right) + \Delta t \frac{F_i}{m}. \end{aligned} \tag{1.10}$$

Метод МД, как и большинство численных методов, требует задания граничных условий, которые будут определять взаимодействие системы в внешней среде. Наиболее простыми являются свободные граничные условия, в которых система никак не ограничена в пространстве. Данные условия могут использоваться для моделирования ультракоротких процессов, где влияние границ не проявляется или пренебрежимо мало. Использование свободных граничных условий применимо, например, при моделировании неидеальной плазмы, образованной при воздействии коротких лазерных импульсов на наноразмерные

кластеры [70–73].

Для моделирования пространственно однородных (неограниченных) систем, не взаимодействующих с внешней средой, наиболее часто используют периодические граничные условия (ПГУ). Использование этих условий формально устремляет объем системы к бесконечности, что приводит к уменьшению влияния поверхностных эффектов. Моделируемая ячейка периодически повторяется во всем пространстве. Расчет взаимодействия частиц выполняется теперь не только внутри исходной ячейки, но и внутри её образов. Потенциальная энергия системы в этом случае имеет вид:

$$U = \sum_{i < j, n=0}^N u(r_{ij}) + \sum_{n \neq 0} \sum_{i, j}^N u(|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|), \quad (1.11)$$

где  $L$  — размер моделируемой расчетной ячейки. В случае короткодействующего потенциала или же наличия экранирования в моделируемой системе параметр  $n$  в выражении (1.11) равняется единице (метод ближайшего образа). Такой тип граничных условий применялся в работах [17, 20, 68] по расчету равновесных и динамических параметров плазмы.

Еще одним типом граничных условий являются жесткие отражающие границы. Данный тип граничных условий ограничивает систему в пространстве. При соударении частицы со стенкой происходит ее отражение обратно без изменения модуля скорости или же при использовании стохастических граничных условий с отражающими стенками — с установленной термостатом скоростью. Положение частицы может при этом быть зафиксировано на стенке или же вычислено с учетом отражения от стенки.

Похожим способом задания отражающих граничных условий является введение отражающего потенциала на стенке. Данный тип граничных условий используется в ряде работ по моделированию неидеальной плазмы [74, 75], хотя это не является общепринятым методом и вызывает ряд вопросов, связанных с влиянием границ.

Подробное исследование отражающих граничных условий выполнено в работах [68, 69], в которых рассматривалось влияние отражающего гармонического потенциала на рассчитываемые термодинамические свойства системы. Авторы работ отмечают, что отражающие граничные условия оказывали влияние на рассчитываемую энергию и давление плазмы, но это влияние может быть легко скомпенсировано путём увеличения размера моделируемой системы или же рассмотрением внутренней области моделируемой ячейки. Помимо этого подобный тип граничных условий оказывает влияние на динамические характеристики плазмы, в частности изменяется характер электронных колебаний.

Также отражающие граничные условия могут быть использованы для прямого расчёта давления в моделируемой системе, как альтернатива традиционному подходу, основанному на использовании теоремы вириала

$$P = \frac{2}{3V} \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} - \frac{1}{3V} \sum_{i,j=1,N}^{i>j} r_{ij} \frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}}. \quad (1.12)$$

### 1.2.2. Расчет уравнения состояния однородной плазмы

Метод классической МД применялся для изучения свойств равновесной пространственно однородной неидеальной плазмы в работах [16, 64, 65, 76]. В работе [16] была рассмотрена полностью ионизированная, двухкомпонентная водородная плазма в диапазоне параметров неидеальности  $\Gamma = 0.5 - 2$  и температур  $T = 6 \cdot 10^4 - 1.6 \cdot 10^5$  К. В работе были определены как статические свойства неидеальной плазмы: потенциальная энергия, коэффициенты диффузии электронов и ионов, статическая электропроводность, так и динамические: динамический структурный фактор, частота ленгмюровских плазменных волн. Выбор температур в данной работе обусловлен использованием псевдопотенциала Дойча [77] для описания взаимодействий.

Моделирование неидеальной плазмы с потенциалом Кельбга [67] выполнено в работе [78], в которой рассматривалась однокомпонентная плазма электро-

нов на фоне положительного компенсирующего заряда имитирующего ионную подсистему. В сравнении с предыдущими расчетами, использование потенциала Кельбга позволило расширить диапазон температур и существенно улучшить точность получаемых результатов. В работе были получены значения внутренней энергии, бинарных корреляционных функций, рассчитаны динамические структурные факторы, дисперсия частоты и декремента затухания плазменных волн. При анализе результатов подчеркивается важность столкновительного затухания в неидеальной плазме. К недостаткам расчетной модели можно отнести отсутствие ионной компоненты, приводящее к неверной оценке экранирования, исключению из рассмотрения классических связанных состояний, ионного звука, затухания на близких электрон-ионных столкновениях.

Потенциал Кельбга в методе классической МД также использовался в работах [68, 79]. Авторами проводился расчет давления и полной энергии неидеальной, двухкомпонентной водородной плазмы в широком диапазоне температур (от 10000 до 50000 К) и концентраций электронов ( $n_e = 10^{20} - 10^{25} \text{ см}^{-3}$ ). Проведено сравнение получаемых результатов с данным из первопринципных расчетов методами квантовой молекулярной динамики. Также отмечено, что классическая МД с потенциалом Кельбга ограничена системами с концентрацией электронов до  $10^{23} \text{ см}^{-3}$ . При рассмотрении систем с большей плотностью в моделировании возникает ряд нефизичных состояний (численных артефактов), препятствующих определению параметров моделируемого вещества.

### 1.2.3. Моделирование кластерной наноплазмы

Физика наноплазмы — молодая быстро развивающаяся область науки. Наноплазму можно просто рассматривать как пространственно ограниченную плазменную среду нанометровых размеров. Как правило, кластерная наноплазма генерируется путем воздействия лазерных импульсов на наноразмерные объ-

екты.

Методика исследования кластерной наноплазмы методом молекулярной динамики предложена в работе [80]. В работе рассматривалась эволюция кластеров натрия  $\text{Na}_{309}$  после взаимодействия с лазерным импульсом мощностью  $10^{13} - 10^{16}$  Вт/см<sup>2</sup>. В ходе молекулярно динамического моделирования была получена временная зависимость профилей электронной плотности и температуры. Авторами предложена схема постановки МД эксперимента для моделирования кластерной наноплазмы. Из-за большой разности масс между электронами и ионами во всех проведённых расчетах исследовалась только электронная динамика, при этом ионы оставались неподвижными и расположенными в узлах икосаэдрической кристаллической решетки. Электроны в начальном момент времени располагаются на вершинах ионов, а их скорости задавались так, чтобы соответствовать требуемой температуре. В процессе моделирования электроны могли свободно покидать кластер, тем самым увеличивая его положительный заряд.

В дальнейшем применение метода МД для моделирования кластерной наноплазмы представлено в работах [70, 73, 81], в которых проводилось исследование колебаний электронной подсистемы после релаксации кластерной наноплазмы. Также была рассмотрена зависимость равновесного заряда кластера от температуры. Авторами была предложена теоретическая модель, описывающая конечный заряд кластера в зависимости от начального состояния ионизованного кластера. В работе [82] предложено использовать сферически симметричный отражающий потенциал для задания точного распределения скоростей электронов на начальном этапе моделирования.

#### 1.2.4. Моделирование релаксационных процессов

Неравновесная неидеальная плазма является еще менее изученным объектом, чем равновесная. Простая экстраполяция результатов теории идеальной плазмы в область неидеальности приводит к существенному расхождению с экспериментальными данными по скорости релаксации энергии в неизотермической плазме. Моделирование процессов релаксации в неидеальной плазме выполнено в работах [83, 84].

В работе [83] рассматривается однокомпонентная плазмы и изучаются процессы установления равновесной бинарной функции распределения для электронов и одночастичного максвелловского распределения по скоростям. В первом случае генерируется начальных состояний ансамбль МД систем, в котором электроны имеют равновесное распределение по скоростям и нескоррелированное пространственное распределение. Во втором случае начальным условием является равновесная МД конфигурация, в которой распределение по скоростям деформировано со сдвигом максимума в сторону меньших скоростей. В обоих случаях рассчитывается релаксация средней потенциальной и кинетической энергии на одну частицу, а также релаксация энтропии системы. В результате расчетов обнаружено, что при увеличении неидеальности плазмы скорости обоих релаксационных процессов становятся сравнимыми.

В работе [85] метод МД применён для исследования ультрахолодной плазмы, полученной в результате фотоионизации лазерно охлаждённого газа. Начальные температуры ионов и электронов составляют 0.01 и 0.1 К соответственно. Авторами отмечается, что несмотря на высокую степень неидеальности, межчастичные корреляции в плазме отсутствуют. Установление корреляций, сопровождаемое выделением энергии моделировалось, методом МД. Кроме установления бинарного распределения изучается эволюция распределения по скоростям, с помощью которого определяются температура компонент. В резуль-

тате установлено наличие двух этапов релаксации: быстрого начального нагрева электронной компоненты и последующего обмена энергией между электронами и ионами.

Работа [84] посвящена моделированию температурной релаксации двухкомпонентной плазмы с разностью температур ионов и электронов в начальный момент на уровне 10%. Зависимость разности температур от времени в расчётах носила экспоненциальный характер. Из-за отсутствия усреднения траекторий по различным начальным условиям статистическая точность результатов МД является низкой.

В работе [17] также были рассмотрены неравновесные процессы в неидеальной плазме методом МД. В частности были получены значения скоростей температурной электрон-ионной релаксации, и продемонстрирована возможность моделирования плазмы с сниженным соотношением масс частиц  $m_i/m_e = 100$  без существенного снижения точности, но с большей производительностью. Показано, что эволюция к равновесию между полной кинетической энергией электронов и ионов и энергией их взаимодействия продолжается в течение всего периода релаксации, что не наблюдается в идеальной плазме. Еще одним отличием идеальной плазмы является наличие начальной стадии релаксации, характеризующейся монотонной временной зависимостью разности температур  $\Delta T = |T_e - T_i|$ .

Суммируя вышесказанное в текущем подразделе и в предшествующих ему, необходимо отметить, что метод классической молекулярной динамики является эффективным вычислительным средством для изучения неидеальной плазмы. В то же время он ограничен необходимостью задания псевдопотенциалов межчастичного взаимодействия и низкой степенью учета квантовых эффектов в системах с большой плотностью. Исходя из этого, эффективное применение МД возможно для систем с высокой температурой  $T > 10000$  К и плотностью, не превышающей  $n_e = 10^{23}$  см<sup>-3</sup>, что соответствует параметрам неидеальности

в диапазоне до  $\Gamma \leq 10$ . Системы с большим параметром неидеальности требуют использования более точных методов моделирования, о которых пойдёт речь в следующих разделах.

### **1.3. Метод молекулярной динамики с волновыми пакетами**

В этом разделе описан оригинальный метод молекулярной динамики с волновыми (МДВП), а также его модификации, активно используемые для исследования неидеальной плазмы, плотного разогретого вещества и других физических систем.

Неидеальная плазма, генерируемая в лабораторных условиях при взаимодействии лазерного излучения или ионных пучков с веществом, является очень динамичной. Лазеры и ионные пучки передают большую часть своей энергии электронам, в то время как ударные волны передают большую часть своей энергии ионам. В первом случае поглощение энергии излучения электронами приводит к возникновению множества интересных физических эффектов в веществе, включая процессы электрон-ионной релаксации, рассеяния, генерации тормозного излучения. Для теоретического изучения множества из них с применением компьютерного моделирования от численных методов требуется возможность моделирования электронной динамики [86].

При разработке численных методов, позволяющих моделировать в явном виде динамику электронов, авторы стараются найти компромисс между быстродействием и точностью описания моделируемых явлений. Например, метод МСТДН [87, 88], позволяющий с высокой точностью описывать неадиабатические процессы в веществе, имеет экспоненциальную вычислительную сложность, что затрудняет его применение для описания больших систем.

Если не накладывать требования прямого учета динамики электронов, то

самая строгая и неэмпирическая модель в этой области — метод Монте-Карло в терминах интегралов по траекториям (Path Integral Monte-Carlo, PIMC) [89,90]. Ограничениями PIMC являются большая температура и небольшое количество частиц.

Квантовая молекулярная динамика (Quantum Molecular Dynamics, QMD), основанная на теории функционала плотности (Density Functional Theory, DFT) с базисом плоских волн, может применяться для моделирования динамики ионов в рамках приближения Борна-Оппенгеймера. Метод QMD ограничен небольшими температурами, но имеется подход, позволяющий расширить диапазон рассматриваемых температур, представленный в безорбитальной теории функционала плотности (Orbital Free DFT, OFDFT) [91]. Это достигается ценой точности описания электронных орбиталей.

Квантовая молекулярная динамика с зависящей от времени волновой функцией (Time Dependent DFT, TD-DFT) [92–94] позволяют выйти за пределы приближения Борна-Оппенгеймера и рассчитывать динамику электронов, но всё ещё обладает высокой вычислительной сложностью.

Более вычислительное быстрое методом, пригодным для моделирования больших систем при высокой температуре, может быть метод молекулярной динамики с волновыми пакетами. Несмотря на ряд допущений, этот метод обладает высокой вычислительной эффективностью и был успешно применен для расчётов уравнения состояния неидеальной плазмы [30,32,95,96], частоты столкновений [96], электропроводности [30,32,97] и ударной адиабаты [95,98]. Тем не менее, метод МДВП всё ещё имеет ряд проблем с граничными условиями и описанием энергии связанных состояний, решение которых будет предложено в данной работе.

### 1.3.1. Основы метода динамики волновых пакетов

Метод молекулярной динамики с волновыми пакетами впервые был предложен в работе [29]. Как и в методе классической МД, атомы и ионы моделируемой системы рассматриваются как точечные частицы, но электроны имеют представление в виде параметризованного, переменными во времени величинами, волнового пакета. Наиболее частый вариант параметризации — это изотропный Гауссовый волновой пакет переменной ширины, характеризуемый положением центра пакета  $\mathbf{r}$ , его шириной  $s$  и сопряженными с ними значениями импульса  $\mathbf{p}$  и  $p_s$  соответственно

$$\varphi(\mathbf{x}) = \left( \frac{3}{2\pi s^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ - \left( \frac{3}{4s^2} - \frac{ip_s}{2\hbar s} \right) (\mathbf{x} - \mathbf{r})^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{r}) \right\}. \quad (1.13)$$

Выбор подобной формы пакета обусловлен простотой сопутствующих математических вычислений. Так как в МДВП динамика электронов рассматривается, в общем случае, в Гильбертовом пространстве, то возникает необходимость расчета положений, импульсов и прочих физических характеристик моделируемой системы путем воздействия на волновую функцию соответствующих операторов. В этом случае выбор формы волнового пакета в виде (1.13) позволяет вычислить значения кинетической и потенциальной энергии аналитически. Это является одним из решающих критериев при выборе способа параметризации электронной волновой функции, так как от него зависит вычислительная эффективность метода, и соответственно, размеры моделируемых систем.

Тем не менее, существует ряд альтернативных параметризаций. Основными мотивациями их возникновения является низкая точность представления связанных состояний и электронной плотности на больших расстояниях от ядра [86]. Примерами таких параметризаций могут быть анизотропные гауссовы волновые пакеты [99], эрмитовы гауссовы волновые пакеты [100], периодические волновые пакеты [95], “самоподобные” волновые пакеты, объединяющие гауссо-

вы и экспоненциальные формы волновых пакетов [101]. Также возможны формирования линейных комбинаций волновых пакетов, как это представлено в методе молекулярной динамики с расщепленными волновыми пакетами [31, 102] (см. подробнее подраздел 1.3.5). Каждый из этих вариантов позволяет повысить точность описания тех или иных явлений, но приводит к увеличению вычислительной сложности метода, так что на данный момент изотропный волновой пакет (1.13) является наиболее распространенным выбором.

Уравнения, описывающие эволюцию параметров волновых пакетов, могут быть получены применением вариационного принципа. Временно-зависимый вариационный принцип Дирака-Френкеля приводит к строгой аппроксимации временного уравнения Шрёдингера с выбранным вариационным подходом. В конечном итоге задача сводится к минимизации невязки по всему подпространству состояний  $|\Psi\rangle$

$$\delta \int_{t_i}^{t_f} \langle \Psi | i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \Psi \rangle dt = 0, \quad (1.14)$$

где  $t_i$  и  $t_f$  начальное и конечное время интегрирования, а  $\hat{H}$  — Гамильтониан. Если состояние  $|\Psi\rangle$  может изменяться в Гильбертовом пространстве, включающем решение временного уравнения Шрёдингера, то решение будет найдено, в противном случае ошибка будет возрастать линейно на малых временах.

Варьируемое состояние  $|\mathbf{q}\rangle$  может быть параметризовано вектором комплексных параметров, зависящих от времени:

$$\mathbf{q} = \{q_1, q_2, \dots, q_{N_\nu}\}. \quad (1.15)$$

Вариация действия совместно с выбранной параметризацией приводит к уравнениям, описывающим эволюцию параметров волновых пакетов [103]

$$i\mathbf{N}\dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \mathbf{q}^*}, \quad -i\mathbf{N}\dot{\mathbf{q}}^* = \frac{\partial \langle \hat{H} \rangle}{\partial \mathbf{q}}, \quad (1.16)$$

$$\frac{dq_i}{dt} = \sum_j (\mathbf{N}^{-1})_{ij} \frac{\partial H}{\partial q_j}. \quad (1.17)$$

где  $\langle \hat{H} \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ , а  $N_{ab}$  — эрмитова норм матрица

$$N_{ab} = \frac{\partial}{\partial q_a^*} \frac{\partial}{\partial q_b} \ln \langle \mathbf{q} | \mathbf{q} \rangle. \quad (1.18)$$

В некоторых случаях, при выборе соответствующей параметризации многоэлектронной функции системы, норм-матрица (1.18) может приобретать тривиальный и неизменный во времени вид, что может существенно упростить процесс численного решения уравнений движения.

### 1.3.2. Использование приближения Хартри

Наиболее простым способом конструирования волновой функции системы является представление её в виде произведения волновых пакетов (приближение Хартри):

$$\Psi(\{\mathbf{x}_k\}) = \prod_{k=1}^{N_e} \varphi(\mathbf{x}_k), \quad (1.19)$$

где  $N_e$  — количество электронов.

В этом приближении норм-матрица имеет аналитически вычисляемый вид, что приводит к уравнениям движения Гамильтоновой динамики, описывающих эволюцию положения и ширины волнового пакета, а также их сопряженных импульсов во времени

$$\dot{\mathbf{r}}_k = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_k}, \quad \dot{\mathbf{p}}_k = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_k}, \quad \dot{s}_k = \frac{\partial H}{\partial p_{s_k}}, \quad \dot{p}_{s_k} = -\frac{\partial H}{\partial s_k}. \quad (1.20)$$

В случае полностью ионизированной двухкомпонентной электрон-ионной

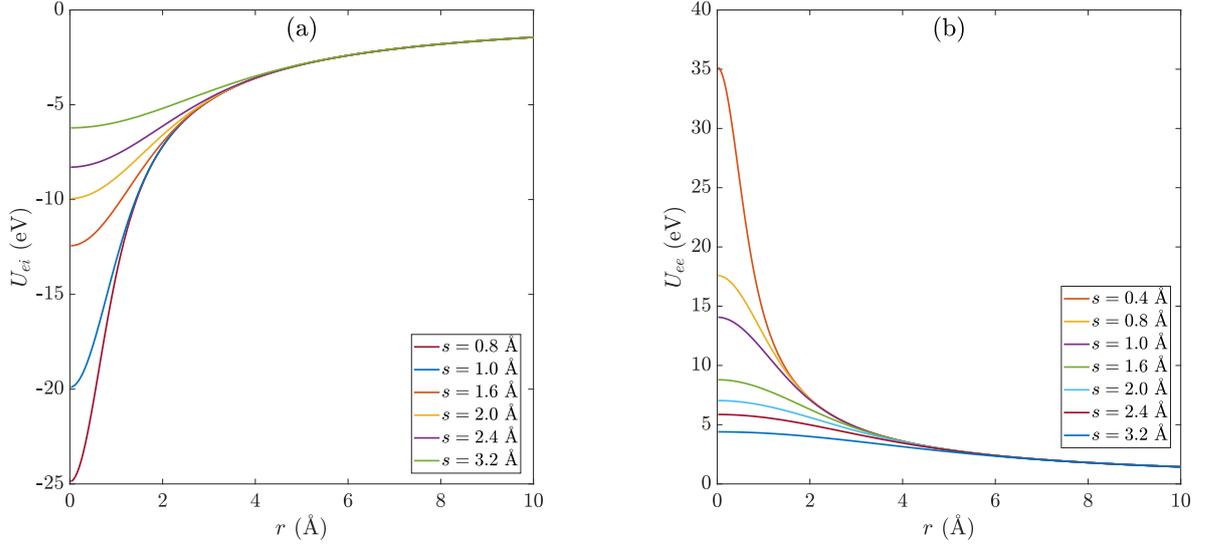


Рис. 1.1. Зависимость энергии электрон-ионного (а) и электрон-электронного (б) взаимодействия от расстояния между частицами для различных значений ширины волновых пакетов.

плазмы гамильтониан моделируемой системы имеет вид:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{\text{wpmd}} &= \sum_{k=1}^{N_e} \frac{\hat{\mathbf{p}}_k^2}{2m_e} + \sum_{k<l}^{N_e, N_e} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_k - \hat{\mathbf{r}}_l|} - \sum_{k,l}^{N_e, N_i} \frac{Z_l e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_k - \mathbf{R}_l|} + K_i + U_{ii} + U_{\text{ext}}, \\
 H_{\text{wpmd}} &= \langle \Psi | \hat{H}_{\text{wpmd}} | \Psi \rangle \\
 &= \sum_{k=1}^{N_e} \left( \frac{\mathbf{p}_k^2}{2m_e} + \frac{p_{sk}^2}{2m_e} + \frac{9\hbar^2}{8m_e s_k^2} - E_{0k} \right) \\
 &\quad + \sum_{k<l}^{N_e, N_e} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|} \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{3}|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|}{\sqrt{2}(s_k^2 + s_l^2)^{1/2}} \right) - \sum_{k,l}^{N_e, N_i} \frac{Z_l e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_l|} \operatorname{erf} \left( \frac{\sqrt{3}|\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_l|}{\sqrt{2}s_k} \right) \\
 &\quad + \sum_{k=1}^{N_i} \frac{\mathbf{p}_{ik}^2}{2m_i} + \sum_{k<l}^{N_i, N_i} \frac{Z_k Z_l e^2}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{R}_l|} + U_{\text{ext}}, \tag{1.21}
 \end{aligned}$$

где  $m_e$  и  $e$  масса и заряд электрона,  $m_i$  и  $Z_k$  масса и заряд ионов,  $\mathbf{R}_k$  и  $p_{ik}$  положение ионов и их импульс,  $N_i$  количество ионов,  $K_i$  кинетическая энергия ионов,  $U_{ii}$  энергия кулоновского ион-ионного взаимодействия,  $U_{\text{ext}}$  энергия определяющая взаимодействие системы с внешним окружением, например с граничными условиями.

В приближении Хартри метод МДВП очень похож на метод классической

МД, но в котором нет явно заданного межчастичного потенциала для электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействия, хотя в конечном итоге наблюдаемые средние гамильтониана содержат члены описывающие парное взаимодействие этих типов частиц (рис. 1.1). Подходы к решению уравнений движения (1.20) аналогичны используемым в классической МД и отличаются лишь добавлением двух дополнительных дифференциальных уравнений для описания динамики ширины волнового пакета. Динамика ионов полностью соответствует её классическому аналогу в МД.

### 1.3.3. Антисимметризация волновой функции электронов

Приближение Хартри позволяет существенно ускорить метод МДВП, но в тоже время существенно ограничивает область применимости метода системами с низкой плотностью и высокой температурой [79]. Расширением диапазона температур и плотностей, а также спектра описываемых явлений является использование антисимметризованного представления общей волновой функции системы (АМДВП). В этом случае для описания электрона вводится ещё один дополнительный параметр, отвечающий за проекцию спина электрона ( $\sigma = +\frac{1}{2}$  или  $\sigma = -\frac{1}{2}$ ). Волновая функция в этом случае имеет вид:

$$\Psi_a(\{\mathbf{x}_i\}) = (N_e! \det(\mathbf{O}))^{-1} \sum_{\sigma} \text{sign}(\sigma) \prod_{k=1}^{N_e(\sigma)} \varphi_{\sigma_k}(\mathbf{x}_i) \quad (1.22)$$

где  $N_e(\sigma) = N_e/2$  — количество электронов со спином  $\sigma$ ,  $\mathbf{O}$  — матрица перекрытия волновых пакетов  $o_{kl} = \langle \varphi_k | \varphi_l \rangle$ .

Норм-матрица при этом требует явного вычисления и эволюция параметров системы описывается только уравнениями (1.17), которые в случае волновых пакетов имеют вид:

$$\frac{dq_i}{dt} = \sum_{q_j} (\mathbf{N}^{-1})_{q_i, q_j} F_{q_j}^e, \quad (1.23)$$

где  $\mathbf{N}$  — норм-матрица, вычисляемая отдельно для электронов с проекцией спина  $1/2$  и  $-1/2$

$$N_{q_i q_j}(\sigma) = -2\hbar \text{Im} \left[ \left( \langle (\varphi_i)'_{q_i} | (\varphi_j)'_{q_j} \rangle - \sum_{k,l}^{N_e(\sigma)} \langle (\varphi_i)'_{q_i} | \varphi_k \rangle (\mathbf{O}^{-1})_{kl} \langle \varphi_l | (\varphi_j)'_{q_j} \rangle \right) \mathbf{O}_{ji}^{-1} \right], \quad (1.24)$$

$i, j = 1, \dots, N_e(\sigma)$ , а значения обобщенных сил получаются как производные от гамильтониана системы

$$F_{q_i} = \frac{\partial}{\partial q_i^*} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (1.25)$$

Необходимость расчета норм-матрицы оказывает существенное влияние на вычислительную асимптотику метода, которая описывается теперь как  $O(N^4)$  в отличие от приближения Хартри у которого время работы имеет асимптотику  $O(N^2)$ . Несмотря на высокую вычислительную сложность, метод АМДВП успешно применялся для моделирования неидеальной плазмы [30, 97].

Также встречаются подходы, в которых только часть наблюдаемых величин вычисляется с использованием атисимметризованного представления волновой функции, в то время как другая часть вычисляется с использованием приближения Хартри. Так в работах [95, 104] в приближении Хартри рассчитывалась потенциальная энергия электрон-электронного взаимодействия, в то время как кинетическая энергия получалась из полностью антисимметризованной волновой функции.

#### 1.3.4. Метод электронного силового поля

Наиболее простой способ учета обменных эффектов без существенной потери быстродействия метода был предложен в работе [32]. Авторами было предложено добавить эмпирические парные потенциалы Паули для коррекции энергии

электрон-электронного взаимодействия с учётом их спина

$$E_{Pauli} = \sum_{\sigma_i=\sigma_j} E(\uparrow\uparrow)_{ij} + \sum_{\sigma_i\neq\sigma_j} E(\uparrow\downarrow)_{ij}, \quad (1.26)$$

$$E(\uparrow\uparrow) = \left( \frac{S_{ij}^2}{1 - S_{ij}^2} + (1 - \rho) \frac{S_{ij}^2}{1 + S_{ij}^2} \right) \Delta T_{ij}, \quad (1.27)$$

$$E(\uparrow\downarrow)_{ij} = \frac{\rho S_{ij}^2}{1 + S_{ij}^2} \Delta T_{ij}, \quad (1.28)$$

где  $\Delta T$  — изменение кинетической энергии в следствии антисимметризации, а  $S$  — перекрытие двух гауссовых волновых пакетов:

$$\Delta T_{ij} = \frac{3}{2} \left( \frac{1}{\bar{s}_i^2} + \frac{1}{\bar{s}_j^2} \right) - \frac{2(3(\bar{s}_i^2 + \bar{s}_j^2) - 2\bar{x}_{ij})}{(\bar{s}_i^2 + \bar{s}_j^2)^2}, \quad (1.29)$$

$$S_{ij} = \left( \frac{2}{\bar{s}_i/\bar{s}_j + \bar{s}_j/\bar{s}_i} \right)^{3/2} \exp(-\bar{x}_{ij}^2/(\bar{s}_i^2 + \bar{s}_j^2)). \quad (1.30)$$

Значения параметров  $\rho = -0.2$ ,  $\bar{x}_{ij} = x_{ij} \times 1.125$ ,  $\bar{s}_i = s_i \times 0.9$  получены путем рассмотрения различий между антисимметричным и симметричным представлением валентных связанных состояний в предположении что основной вклад будет от кинетической энергии.

На данный момент вышеописанный подход активно используется для моделирования не только неидеальной водородной плазмы, но и веществ с более сложной электронной структурой [33].

### 1.3.5. Приближение волновой функции электрона несколькими функциями Гаусса

Отдельно стоит отметить подход, в котором волновая функция каждого электрона задается не одним гауссовым волновым пакетом, а линейной комбинацией нескольких волновых пакетов, описанный в работах [31, 102, 105].

Недостатком представления электронной волновой функции с помощью одного волнового пакета является низкая точность описания атомарных и молекулярных связанных состояний, а также невозможность описания квантово-

го расщепления волновой функции, необходимого, например, для корректного моделирования процессов ионизации и рекомбинации. В квантовой динамике, часть электронной плотности всё ещё остаётся связанной с ядром после столкновения, в то время как оставшаяся часть соответствует процессу ионизации или рассеяния.

Описание подобных процессов в МДВП становится возможным при параметризации волновой функции электрона несколькими гауссовскими волновыми пакетами, каждый из которых имеет свой собственный набор параметров. Подобный подход получил названия молекулярной динамики с расщеплёнными волновыми пакетами (Split WPMD, SWPMD). При этом стоит отметить, что общая асимптотическая сложность алгоритма не меняется от изменения способа параметризации волновой функции, но объем вычислений увеличивается из-за необходимости обеспечить неизменную нормировку волновой функции каждого электрона.

В методе SWPMD волновая функция электрона имеет вид:

$$\phi_k(\mathbf{x}) = n_k^{-1/2} \sum_{\alpha=1}^{M_k} c_{k\alpha} \varphi_{k\alpha}(\mathbf{x}), \quad (1.31)$$

$$\varphi_{k\alpha}(\mathbf{x}) = \left( \frac{3}{2\pi s_{k\alpha}^2} \right)^{3/4} \exp \left\{ - \left( \frac{3}{4s_{k\alpha}^2} - \frac{ip_{s,k\alpha}}{2\hbar s_{k\alpha}} \right) (\mathbf{x} - \mathbf{r}_{k\alpha})^2 + \frac{i}{\hbar} \mathbf{p}_{k\alpha} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{r}_{k\alpha}) \right\}.$$

где  $\varphi_{k\alpha}$  — волновой пакет параметризующий функцию  $k$ -го электрона,  $M_k$  — количество волновых пакетов в линейной комбинации (для каждого электрона могут быть разные значения), а  $c_{k\alpha}$  — зависящий от времени коэффициент. В результате количество параметров, описывающих один электрон, расширяется дополнительным множеством  $\sum_k M_k$  комплексных переменных  $c_{k\alpha}$ .

В случае представления электронной волновой функции в виде (1.31) скалярное произведение волновой функции саму на себя (норма волновой функции) выражается как  $n_k = \sum_{\alpha,\beta} c_{k\alpha}^* c_{k\beta} o_{k\alpha k\beta}$ , где  $o_{i\alpha j\beta} = \langle \varphi_{i\alpha} | \varphi_{j\beta} \rangle$  — перекрытие волновых пакетов, соответствующих  $i$ -му и  $j$ -му электронам.

Оператор Гамильтона системы в SWPMD остаётся таким же, как и в оригинальном МДВП, и описывается выражением (1.21), но формулы для средних значений, соответствующих одноэлектронной кинетической энергии и кулоновскому парному взаимодействию, принимают вид:

$$t_{kl}^e + t_{kl}^{ei} = \langle \varphi_k | \hat{T}_e + \hat{T}_{ei} | \varphi_l \rangle = n_k^{-1/2} n_l^{-1/2} \sum_{\alpha, \beta} c_{k\alpha}^* c_{l\beta} (t_{k\alpha l\beta}^e + t_{k\alpha l\beta}^{ei}), \quad (1.32)$$

$$\begin{aligned} v_{klmn} &= \langle \varphi_k \varphi_l | \hat{V} | \varphi_m \varphi_n \rangle = \\ &= (n_k n_l n_m n_n)^{-1/2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} c_{k\alpha}^* c_{l\beta}^* c_{m\gamma} c_{n\delta} v_{k\alpha l\beta m\gamma n\delta}. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Множество производных средних значений (1.21) оператора Гамильтона по параметрам пакетов, необходимое для решения уравнений движения волновых пакетов, в SWPMD должно включать в себя ещё дополнительно набор производных по параметрам  $c_{k\alpha}$ .

В качестве многоэлектронной волновой функции в методе SWPMD используется либо представление Хартри (1.19), либо волновая функция с антисимметризацией (1.22). Но даже в приближении Хартри уравнения движения имеют вид (1.17) и требуют расчёта норм-матрицы. В этом случае норм-матрица имеет блочно-диагональный вид с диагональными блоками, соответствующими каждому электрону. Размеры блока определяются количеством волновых пакетов  $M_k$ , представляющих электрон. Благодаря выбору гауссовской формы волновых пакетов, элементы норм-матрицы, средние гамильтониана и их производные могут быть вычислены аналитически, и не требуют дополнительного численного интегрирования.

Метод молекулярной динамики с расщеплёнными волновыми пакетами показал высокую точность моделирования процесса ионизации отдельных атомов при воздействии короткого лазерного импульса [102], превышающую точность МДВП, однако для моделирования системы, состоящей из сотен электронов, он остается слишком требовательным к вычислительным ресурсам и нуждается в

серьезной оптимизации, либо в использовании дополнительных приближений. Кроме того, авторы отмечают низкую численную устойчивость большинства методов решения уравнений движения для расщеплённых волновых пакетов.

## 1.4. Квантовая молекулярная динамика, основанная на теории функционала плотности

В этом и последующем разделе будут описаны два наиболее популярные на сегодняшний день квантовомеханические методы моделирования неидеальной плазмы. Первым будет рассмотрен метод функционала плотности, как наиболее сбалансированный по производительности и точности, а также его адаптацию для моделирования динамики ионов в приближении Борна-Опенгеймера. Вторым методом будет Монте-Карло в терминах интегралов по траекториям, представляющий собой свободный от приближений, но вычислительно сложный метод моделирования равновесных состояний вещества.

Метод функционала плотности (DFT) является точной квантово-механической теорией для системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале  $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Метод основан на двух теоремах [106]:

1) Для любой системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале  $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ , потенциал  $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  с точностью до произвольной постоянной определяется электронной плотностью основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .

2) Энергия невырожденного основного состояния системы для любого внешнего потенциала  $U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  является функционалом электронной плотности  $E[n(\mathbf{r})]$ . Основное состояние системы является минимумом этого функционала, который достигается при плотности, соответствующей основному состоянию системы  $n_0(\mathbf{r})$ .

Из первой теоремы следует, что гамильтониан системы определяется электронной плотностью основного состояния с точностью до некоторой константы,

и, следовательно, многочастичные волновые функции для всех состояний также определены. Таким образом, все свойства системы полностью определяются электронной плотностью основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .

Следствием второй теоремы является то, что при известном функционале  $E[n]$  можно определить электронную плотность основного состояния.

Функционал энергии может быть записан несколькими способами. В первом варианте, предложенном в [106], выражение для  $E[n]$  имеет вид:

$$E_{\text{HK}}[n] = T[n] + E_{\text{int}}[n] + \int d^3r U_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}}, \quad (1.34)$$

где  $T[n]$  и  $E_{\text{int}}[n]$  функционалы определяющие кинетическую и потенциальную энергию системы взаимодействующих электронов,  $E_{\text{II}}$  — энергия взаимодействия ионов. Минимум этого функционала определяет основное состояние системы и ее электронную плотность.

Для упрощения процесса минимизации функционала, энергия  $E$  выражается через многочастичную волновую функцию  $\Psi$ :

$$E = \langle \Psi | T | \Psi \rangle + \langle \Psi | U_{\text{int}} | \Psi \rangle + \int d^3r U_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}}. \quad (1.35)$$

В этом случае минимизация проводится в два этапа. На первом этапе выполняется минимизация энергии на классе многочастичных волновых функций, дающих одну и ту же электронную плотность  $n(\mathbf{r})$ ,

$$E_{\text{LL}}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n(\mathbf{r})} [\langle \Psi | T | \Psi \rangle + \langle \Psi | U_{\text{int}} | \Psi \rangle] + \int d^3r U_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{II}}. \quad (1.36)$$

На втором этапе выполняется поиск минимума функционала  $E_{\text{LL}}$  по электронной плотности  $n(\mathbf{r})$

$$E = \min_{n(\mathbf{r})} E_{\text{LL}}[n]. \quad (1.37)$$

Подобная процедура минимизации применима также для вырожденного основного состояния. В этом случае минимум достигается при любой электронной плотности, соответствующей основному состоянию.

Установление связи между электронной плотностью основного состояния вещества и его свойствами является нетривиальной задачей. Основная проблема заключается в отсутствии, в общем случае, прямой связи между кинетической энергией и функцией электронной плотности. Решение этой проблемы предложено в работе [26] путем предположения, что основное состояние системы взаимодействующих частиц совпадает с основным состоянием системы невзаимодействующих частиц, а взаимодействие можно учесть посредством обменно-корреляционного функционала, зависящего от электронной плотности. Задача в такой формулировке может быть решена численными методами с точностью, определяемой выражением для обменно-корреляционного функционала. Эта формулировка является наиболее часто используемой для построения численных методов, основанных на теории функционала плотности.

Функционал энергии  $E[n]$  в приближении Кона-Шэма имеет вид

$$E_{\text{KS}} = T_s + \int d^3r U_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{H}} + E_{\text{xc}}[n], \quad (1.38)$$

где электронная плотность определяется как

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (1.39)$$

кинетическая энергия выражается формулой

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\nabla \psi_i^{\sigma}|^2, \quad (1.40)$$

а кулоновская энергия взаимодействия электронов равна

$$E_{\text{H}}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.41)$$

где  $\sigma$  — проекция спина системы,  $N_{\sigma}$  — число состояний для заданной проекции спина, характеризующегося волновыми функциями  $\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$  и собственными значениями  $\epsilon_i^{\sigma}$ .

Обменно-корреляционный функционал представляет собой разность между кинетической энергией и энергией взаимодействия электронов в реальной взаимодействующей многочастичной системе и в фиктивной системе невзаимодействующих частиц, в которой электрон-электронное взаимодействие заменено на энергию Хартри:

$$E_{\text{xc}}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s + \langle \hat{U}_{\text{int}} \rangle - E_{\text{H}}[n]. \quad (1.42)$$

Для определения волновых функций  $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$  и собственных значений  $\epsilon_i^\sigma$  решается система уравнений Кона-Шэма для системы невзаимодействующих частиц во внешнем поле  $U_{\text{xc}}^\sigma(\mathbf{r})$

$$(H_{\text{KS}}^\sigma - \epsilon_i^\sigma)\psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.43)$$

$$H_{\text{KS}}^\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + U_{\text{KS}}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (1.44)$$

$$U_{\text{KS}}^\sigma(\mathbf{r}) = U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{H}}}{\delta n(\mathbf{r},\sigma)} + \frac{\delta E_{\text{xc}}}{\delta n(\mathbf{r},\sigma)} = U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + U_{\text{H}}(\mathbf{r}) + U_{\text{xc}}^\sigma(\mathbf{r}). \quad (1.45)$$

При известном точном выражении для  $E_{\text{xc}}[n]$  решение системы уравнение Кона-Шэма даёт точные значения энергии и электронной плотности основного состояния.

На сегодняшний день существует множество вариантов аппроксимации обменно-корреляционного функционала  $E_{\text{xc}}[n]$ . Наиболее простым вариантом является приближение локальной электронной плотности [26]:

$$E_{\text{xc}}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r})), \quad (1.46)$$

где  $\epsilon_{\text{xc}}(n(\mathbf{r}))$  — обменно-корреляционная энергия на один электрон в точке  $\mathbf{r}$ , зависящая только от электронной плотности  $n(\mathbf{r})$  в некоторой окрестности точки  $\mathbf{r}$ . Данный функционал является наиболее быстро вычисляемым, но не применим для описания эффектов в системах с быстро изменяющейся электронной плотностью. Тем не менее, данный тип функционалов широко используется и по сей день.

Для решения уравнений Кона-Шэма используется разложение волновых функций в базисе плоских волн. Этот базис хорошо описывает почти свободные электроны и очень удобен для расчёта зонной структуры вещества. Для описания электронов на внутренних оболочках атомов используются псевдопотенциалы. Метод плоских волн в сочетании с псевдопотенциальным подходом стал одним из самых популярных методов для расчета электронной структуры, в том числе и в квантовых МД расчетах [107].

Альтернативный подход к решению системы уравнений (1.43)–(1.45) заключается в построении волновых функций многоэлектронной системы посредством комбинирования волновых функций отдельных атомов (метод локализованных орбиталей). Существует множество разновидностей этого подхода, наиболее известным из которых является метод линейной комбинации атомных орбиталей. Метод сильной связи также является весьма простым и быстрым методом расчета зонной структуры вещества, и на его основе построены численные подходы, для которых время моделирования зависит от числа частиц линейно.

Существует гибридный подход, объединяющий в себе достоинства двух предыдущих методов. Для внутренних оболочек используется метод локализованных орбиталей, а для области пространства между атомами решение находится с помощью разложения волновых функций по базису плоских волн. Этот подход является наиболее трудоёмким, но тем не менее он активно используется для полно-электронных вычислений и не содержит эмпирических или теоретических псевдопотенциалов.

Для расчёта термодинамических функций в DFT в первую очередь рассчитываются числа заполнения, пропорциональные функциям Ферми-Дирака. При известных числах заполнения можно вычислить конфигурационную энтропию, свободную энергию и определить все интересующие термодинамические параметры.

Метод функционала плотности является численным методом с асимптотической зависимостью времени выполнения расчета от размера системы равной  $O(N^3)$ . Основную вычислительную сложность представляет расчет обменно-корреляционного функционала и кинетической энергии. Одним из оптимизационных допущений, позволяющих ускорить метод, а также расширить его область применения в сторону высоких температур является использование функционала от электронной плотности для расчета кинетической энергии (OF-DFT) [91]

$$T_s[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}. \quad (1.47)$$

Недостатком этого подхода является снижение точности описания электронных орбиталей.

Оригинальная формулировка DFT позволяет рассматривать только равновесные состояния вещества. Расширением метода для моделирования неадиабатических процессов является зависимый от времени метод функционала плотности (TD-DFT) [92], а также OF-DFT [93].

Динамика ионов может быть рассмотрена в методе квантовой молекулярной динамики (QMD) с использованием DFT и приближения Борна-Опенгеймера [107]. В рамках этого приближения электронная плотность рассчитывается при неподвижных ионах, а ионы двигаются под действием сил со стороны электронов при неподвижных электронах. При этом силы, действующие на ионы, рассчитываются на основе решения многоэлектронной квантово-механической задачи. Такой подход оказался чрезвычайно перспективным и в результате, в том числе с последующими модификациями, хорошо зарекомендовал себя для расчета различных свойств веществ, показывая при этом хорошее согласие с экспериментальными данными.

Метод QMD заключается в решении уравнений движения ионов

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (1.48)$$

но в отличие от классической МД, где взаимодействие ионов с электронами определяется межчастичным потенциалом, в QMD это выполняется без привлечения дополнительных аппроксимаций.

В последние годы методом квантовой молекулярной динамики получено большое количество результатов при моделировании термодинамических свойств различных веществ в области жидкости и плазмы [23, 108–110].

## 1.5. Метод Монте-Карло в терминах интегралов по траекториям

Ещё одним подходом к первопринципному моделированию вещества является метод Монте-Карло в терминах интегралов по траекториям (PIMC). Этот метод получен в рамках фейнмановской формулировки квантовой механики [111]. Основная идея метода заключается в представлении матрицы плотности и, следовательно, термодинамических величин в виде интегралов по траекториям. Далее будет кратко описана теоретическая основа метода и способы его применения.

Термодинамика квантово-механической системы полностью определена, если известна статистическая сумма

$$Z = \sum_n \exp(-\beta E_n), \quad (1.49)$$

где  $\beta = 1/(k_B T)$ ,  $E_n$  — полная энергия системы в состоянии  $n$ . Для расчета статистической суммы необходимо решить уравнение Шредингера для системы многих тел, найти собственные значения оператора энергии и провести суммирование по всем состояниям дискретного и непрерывного спектра. В связи с этим формула (1.49) неприменима для расчета методом Монте-Карло (МК) [112].

Применение метода МК становится возможным, если статистическую сум-

му (1.49) выразить через матрицу плотности  $\rho(R, R'; \beta)$  [113]:

$$Z = \int_V \rho(R, R'; \beta) dR, \quad (1.50)$$

где матрица плотности для системы  $N$ -тел выражается через волновые функции компонентов системы  $\psi_i(R)$ :

$$\rho(R, R'; \beta) = \sum_i \psi_i^*(R) e^{-\beta E_i} \psi_i(R') \quad (1.51)$$

В этом случае термодинамические свойства системы могут быть рассчитаны как

$$\bar{F} = \frac{1}{Z} \int dR dR' \langle RF \rangle R' \rho(R, R'; \beta). \quad (1.52)$$

В общем случае, матрица плотности  $\rho(R, R'; \beta)$  не известна, но ее можно вычислить приближено. Исходя из группового свойства оператора матрицы плотности

$$\hat{\rho} = \exp(-\beta \hat{H}) = \left[ \exp\left(-\frac{\beta}{M} \hat{H}\right) \right]^M,$$

можно записать выражение для матрицы плотности в координатном представлении

$$\rho(R_0, R_M; \beta) = \int dR_1 \dots dR_{M-1} \prod_{t=1}^M \rho(R_{t-1}, R_t; \Delta\tau), \quad (1.53)$$

где  $\Delta\tau = \beta/M$ . Здесь под множеством точек  $\{R_1, R_2, \dots, R_M\}$  подразумевается *путь*, а под  $\Delta\tau$  – *временной шаг* в мнимом временном пространстве. Данное выражение позволяет, зная высокотемпературное приближение  $\tilde{\rho}$  матрицы плотности, получить достаточно точное выражение для  $\rho(R, R'; \beta)$ , пригодное при меньших температурах, варьируя длину пути  $M$  [112]. Для потенциалов, ограниченных снизу, высокотемпературное приближение  $\tilde{\rho}$  может быть записано в виде [114]:

$$\tilde{\rho}(R, \tau; R', \tau') = \lambda_{\Delta}^{-3N} \exp \left[ -\pi \frac{|R - R'|^2}{\lambda_{\Delta}^2} - (\tau' - \tau) U(R) \right], \quad (1.54)$$

где  $\lambda_{\Delta}^2 = 2\pi\hbar^2(\tau' - \tau)/m$ ,  $m$  – масса частицы,  $U(R)$  – потенциальная энергия, входящая в гамильтониан системы. Следует также отметить, что для получения достаточно точного значения матрицы плотности нет необходимости в использовании больших значений параметра  $M$ , так как выражения (1.54), (1.53) переходят в свой классический предел уже при  $M = 1$ . Следовательно, выбор параметра  $M > 1$  требуется лишь тогда, когда проявляются квантовомеханические эффекты. Приблизительную оценку параметра  $M$  можно получить, используя неравенства [115]:

$$\begin{aligned} M^{-1/2}\beta\lambda\Delta\Phi &\ll 1, \\ M^{-1}\beta\lambda\Delta^2\Phi &\ll 1, \end{aligned}$$

где  $\lambda^2 = 2\pi\hbar^2\beta/m$ ,  $\Phi$  – потенциал взаимодействия частиц.

Далее рассмотрим способы построения марковских цепей для расчета статистической суммы в случае бозе- и ферми-систем. Каждая частица в методе МК по траекториям представляет собой множество точек  $R_1, R_2, \dots, R_M$ , которое можно интерпретировать как замкнутую траекторию, характеризующую частицу [114]. Характерный размер такой траектории порядка тепловой длины волны  $\lambda$ . Совокупность траекторий, для дальнейших изложений, удобно представить в виде матрицы

$$A = \begin{pmatrix} R_1^1 & R_2^1 & \dots & R_N^1 \\ R_1^2 & R_2^2 & \dots & R_N^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ R_1^M & R_2^M & \dots & R_N^M \\ R_1^{M+1} & R_2^{M+1} & \dots & R_N^{M+1} \end{pmatrix}. \quad (1.55)$$

Каждый столбец матрицы  $A$  соответствует траектории частицы, число столбцов равно числу частиц, а последняя строка матрицы равна первой:  $R_i^{M+1} \equiv R_i^1 (i = 1 \dots N)$ .

Термодинамические величины выражаются через соответствующие производные от свободной энергии, которая может быть получена из статистической суммы системы (1.50), а она, в свою очередь, может быть представлена  $3NM$ -кратным интегралом от произведения высокотемпературных матриц плотности (1.53).

Для произвольной термодинамической функции  $F(N, V, \beta, R)$  из (1.52) получаем выражение

$$\bar{F} = Z^{-1} \int_V \dots \int_V dR^1 \dots dR^M F(N, V, \beta, R^1, \dots, R^M) f, \quad (1.56)$$

где

$$f = \lambda_{\Delta}^{-3NM} \exp \left[ -\pi \sum_{k=1}^{M-1} \frac{|R^k - R^{k+1}|^2}{\lambda_{\Delta}^2} - \pi \frac{|R^M - R^1|^2}{\lambda_{\Delta}^2} \right] \exp \left[ -\frac{\beta}{M} \sum_{k=1}^M U(R^k) \right]$$

Переходя от многократных интегралов к интегральным суммам, можно записать

$$\begin{aligned} Z &\approx \tilde{Z} = \sum_{A_j} u(A_j), \\ \bar{F} &= \sum_{A_j} F(N, V, \beta, A_j) u_j, \\ u_j &= \tilde{Z}^{-1} \exp \left[ -\pi \sum_{k=1}^{M-1} \frac{|R^k - R^{k+1}|^2}{\lambda_{\Delta}^2} \right] \times \exp \left[ -\frac{\beta}{M} \sum_{k=1}^M U(R^k) \right], \end{aligned} \quad (1.57)$$

где каждое состояние  $A_j$  характеризуется матрицей траекторий (1.55), а суммы берутся по всем возможным  $A_j$ . Выражения (1.57) можно рассчитать методом Монте-Карло [116, 117].

Для реализации цепи Маркова вводятся единичные переходы  $A_i \longrightarrow A_j$  – изменение значения в одной из случайно выбранных позиций матрицы  $A$  с учетом того, что первая и последняя строка матрицы совпадает. Вероятность перехода  $p_{ij}$  определяется отношением  $u_j/u_i$ . Для рассмотрения Бозе-систем,

используется выражение матрицы плотности с учетом эффектов обмена:

$$\rho(R, R'; \beta) = (N!)^{-1} \sum_P (\pm 1)^{\kappa P} \int_V \cdots \int_V dR^1 \cdots dR^{M-1} \rho(R, 0; R^1, \tau_1) \cdots \rho(R^{M-1}, \tau_{M-1}; PR', \beta), \quad (1.58)$$

где знак плюс относится к бозе, а знак минус — к ферми системам;  $\kappa P$  — четность перестановки.

Матрица (1.55) в случае Бозе-систем принимает вид:

$$A = \begin{vmatrix} R_1^1, & R_2^1, & \dots, & R_N^1 \\ R_1^2, & R_2^2, & \dots, & R_N^2 \\ \vdots, & \vdots, & \ddots, & \vdots \\ R_1^M, & R_2^M, & \dots, & R_N^M \\ PR_1^1, & PR_2^1, & \dots, & PR_N^1 \end{vmatrix}. \quad (1.59)$$

Совокупность событий  $A_j$  отличается друг от друга не только значениями координат, но и перестановками в последней строке матрицы. Для реализации цепи Маркова в случае Бозе-систем вводятся два простейших перехода:

1. изменение значения одной случайно выбранной координаты в матрице (1.59) (при этом последняя и первая строчки в матрице считаются как одна строка);
2. перестановка координат в последней строчке матрицы при сохранении неизменными всех значений координат в остальных (обменный шаг). Доля таких шагов  $0 < \alpha < 1$  является произвольным параметром задачи.

Вероятность переходов первого типа определяется соотношением  $u_j/u_i$ :

$$\begin{aligned} \ln(u_j/u_i) = & -\pi\lambda_{\Delta}^{-2}(|R_i^{k-1}(i) - R_i^k(j)|^2 + |R_i^k(j) - R_i^{k+1}(i)|^2 - \\ & - |R_i^{k-1}(i) - R_i^k(i)|^2 - |R_i^k(i) - R_i^{k+1}(i)|^2) \\ & - \beta M^{-1}(U(R^k(j)) - U(R^k(i))), \quad (1.60) \end{aligned}$$

где происходило изменение координаты  $k$ -й точки на  $l$ -й траектории. Правая часть выражения состоит из двух слагаемых: первое слагаемое учитывает изменение кинетической энергии при переходе  $A_i \rightarrow A_j$ , второе слагаемое учитывает изменение потенциальной энергии в переходе. Данное выражение в случае Бозе-систем справедливо только при изменении промежуточных строк матрицы.

При изменении элементов из первой строки следует учесть, что этот же элемент находится в последней строке матрицы, но, возможно, в другом столбце. В этом случае кинетическое слагаемое из (1.60) следует использовать в виде:

$$-\pi\lambda_{\Delta}^{-2}(|R_t^M(i) - PR_l^1(j)|^2 + |R_l^1(j) - R_l^2(i)|^2 - |R_t^M(i) - PR_t^1(i)|^2 - |R_l^1(i) - R_t^2(j)|^2),$$

при изменении значения  $R_l^1$ , если  $R_l^1 = PR_t^1$ . Для вероятности переходов второго типа отношение  $u_j/u_i$  выражается как:

$$\ln(u_j/u_i) = \pi\lambda_{\Delta}^{-2} \left[ |y_l - R_l^M|^2 + |y_m - R_m^M|^2 - |y_m - R_l^M|^2 - |y_l - R_m^m|^2 \right], \quad (1.61)$$

где  $l$  и  $m$  – номера частиц, концы траекторий которых переставлялись и  $PR_l^1(j) = PR_m^1(i) \equiv y_m$ ,  $PR_m^1(j) = PR_l^1(i) \equiv y_l$  [116].

Основное оригинальное содержание описанного метода построения марковской цепи заключается в том, что цепь рассматривается не только в пространстве координат, но и в пространстве перестановок. Непосредственное суммирование вкладов от всех  $N!$  перестановок практически неосуществимо, но использование описанной цепи Маркова, позволяет ограничиться лишь вкладами наиболее существенных перестановок [112].

Модификация метода, позволяющая рассматривать ферми-системы, была представлена в [115] для исследования модели двухкомпонентной плазмы, состоящей из электронов и протонов. Данная модификация метода широко применяется для моделирования неидельной плазмы [118–122]. Статистическая

сумма двухкомпонентной системы ионов и электронов имеет вид [114]:

$$Z(N_e, N_i, V, \beta) = \frac{1}{N_e! N_i!} \sum_{\sigma} \int_V dq dr \rho(q, r, \sigma; \beta), \quad (1.62)$$

где  $q \equiv \{\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_{N_i}\}$  – координаты ионов, а  $\sigma$  и  $r$  – спин и координаты электронов соответственно. Матрица плотности предложена в [115, 123]:

$$\rho_s(q, [r], \beta) = C_{N_e}^s \exp(-\beta U(q, [r], \beta)) \prod_{l=1}^M \prod_{p=1}^{N_e} \phi_{pp}^l \det \|\psi_{ab}^{M,1}\|_s, \quad (1.63)$$

где  $\|\psi_{ab}^{M,1}\|_s \equiv \|\exp(-\pi/(\Delta\lambda_e^2)|(r_a - r_b) + y_a^n|^2)\|_s$ ,

$U(q, [r], \beta) = U_c^p(q) + (U^e([r], \Delta\beta) + U^{ep}(q, [r], \Delta\beta))/(M+1)$ ,  $y_a^n = \Delta\lambda_e \sum_{k=1}^M \xi_a^k$ ,

$s$  – число электронов с одинаковым направлением спина,  $C_N^s$  – число сочетаний из  $N$  по  $s$ . Данный подход (Direct Path Integral Monte-Carlo, DPIMC) является довольно ресурсоемким, так как на каждой перестановке необходимо вычислять определитель матрицы  $\|\psi_{ab}^{M,1}\|_s$ , но он позволяет исключить из выражения (1.58) член с переменным знаком, который приводит к возникновению численных ошибок, связанных с суммированием большого количества знакопеременных и близких по модулю членов (проблеме знаков), что встречается в отличных от рассмотренной, реализациях метода МК (Restricted Path Integral Monte-Carlo, RPIMC), и вынуждающих вносить в метод ряд допущений [118, 124–126]. Марковская цепь в общем случае строится похожим на рассмотренным для бозе-систем образом, но для увеличения скорости работы метода, рассматриваются иные подходы к построению цепей, которые позволяют быстро рассчитывать вероятности одиночных переходов, не проводя вычисления определителя  $\|\psi_{ab}^{M,1}\|_s$  [112].

Отличительной чертой методов PIMC и DPIMC в частности, является то что, эти методы не используют дополнительных физических предположений и аппроксимаций, что позволяет изучать различные физические явления “из первых принципов”. Недостатком методов является возможность рассматривать

только равновесные процессы в моделируемых системах. Существуют методы, имеющие схожую теоретическую основу и использующиеся в молекулярно динамическом моделировании (Path Integral Molecular Dynamics) [127,128], но данные методы не позволяют моделировать неидеальную плазму, так как они не могут описывать ряд квантовых эффектов, возникающих в подобных системах.

## Глава 2

# Описание модели неидеальной электрон-ионной плазмы и метода МДВП-ФП

В данном разделе будет описана предлагаемая нами модификация метода молекулярной динамики с волновыми пакетами. Будет представлено теоретическое обоснование предлагаемого метода, включая исследование влияния граничных условий. Также будут описаны способы применения предложенного метода для расчета параметров моделируемых систем и предложен подход к неравновесному расчету энтропии сжатия.

### 2.1. Расчет обменно-корреляционного взаимодействия на основе функционала электронной плотности

Несмотря на большое разнообразие вариаций МДВП, получение численного метода с минимальным количеством приближений и хорошей производительностью всё ещё остаётся актуальной задачей, так как существующие варианты являются либо вычислительно сложными (АМДВП), либо требуют ввода эмпирических функционалов.

В данной работе предлагается объединить метод молекулярной динамики с волновыми пакетами в приближении Хартри и метод функционала плотности (МДВП-ФП) для учета обменно-корреляционных эффектов в моделируемом веществе. Идея метода МДВП-ФП заключается в добавлении к гамильтониану (1.21) моделируемой системы дополнительного члена, ответственного за обменно-корреляционную энергию и представленного в форме функционала

электронной плотности:

$$H_{\text{wpm-dft}} = H_{\text{wpm}} + E_a[n], \quad (2.1)$$

где  $n = n(\mathbf{r})$  — общая электронная плотность. Так как в методе МДВП волновые функции электронов параметризованы гауссовым волновым пакетом (1.13), то электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  может быть рассчитана как сумма квадратов волновых пакетов

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N_e} \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r}), \quad (2.2)$$

где  $N_e$  — количество электронов.

Выражение для дополнительной энергии  $E_a[n]$  содержит слагаемые, описывающие обменную и корреляционную энергию как функционал от электронной плотности (2.2)

$$E_a[n] = (T_s[n] - \sum_i T_s[n_i]) + (E_{\text{xc}}[n] - \sum_i E_{\text{xc}}[n_i]), \quad (2.3)$$

где  $n_i = \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i^*(\mathbf{r})$  — вклад в электронную плотность от  $i$ -го волнового пакета,  $T_s[n]$  — функционал, описывающий кинетическую энергию,  $E_{\text{xc}}[n]$  — обменно-корреляционный функционал, аналогичный используемому в DFT. Обменно-корреляционный функционал не накладывает никаких ограничений на электронную плотность, поэтому значение обменно-корреляционной энергии можно получить не только для основного состояния вещества. Следовательно, используя метод МДВП в представлении Хартри, мы можем вычислить электронную плотность, исходя из аналитического представления волновых пакетов, а затем использовать ее для расчета обменно-корреляционной энергии.

Стоит отметить, что в приближении Хартри одноэлектронные волновые функции не представляют собой собственные состояния одноэлектронного гамильтониана в самосогласованном поле. Заполнение собственных состояний в соответствии с принципом запрета Паули и спинами отдельных электронов не

может быть выполнено в случае МДВП, как это делается в традиционном методе функционала плотности.

Мы используем следующее приближение для кинетической энергии. Первое слагаемое в энергии  $E_a[n]$  имеет вид  $(T_s[n] - \sum_i T_s[n_i])$ , где  $T_s[n]$  — кинетическая энергия электронного газа при нулевой температуре. В МДВП-ФП этот член сначала рассчитывается для полной электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ , а затем сумма кинетических энергий одиночных волновых пакетов рассчитывается по парциальным электронным плотностям  $n_i(\mathbf{r})$  и вычитается, чтобы обеспечить нулевую обменную энергию для предела невзаимодействующих электронов. Аналогичный подход используется для электростатической части обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}$ . Энергия также сперва рассчитывается по общей электронной плотности, а затем вычитаются частичные электронные вклады.

Вычитание частичных электронных вкладов как из кинетической, так и из электростатической частей обменно-корреляционной энергии может рассматриваться как компенсация самодействия и может быть объяснено следующими рассуждениями: в традиционном DFT обменно-корреляционные функционалы  $E_{xc}$  включают обменную  $E_x[n]$  энергию, которая рассчитывается по полной электронной плотности и уже содержит компенсацию кулоновского самодействия, которое возникает в DFT из-за расчета кулоновского взаимодействия по электронной плотности. В МДВП кулоновское электрон-электронное взаимодействие вводится в явном виде (1.21). В следствии этого компенсация самодействия для члена  $E_x[n]$  не требуется. Чтобы избежать двойного учета, энергию, компенсирующую кулоновское самодействие, следует вычесть из традиционных функционалов DFT, когда они адаптируются для использования в методе МДВП-ФП.

Чтобы компенсировать двойной учет самодействия, мы использовали подход, представленный в работе из [129]. Благодаря тому, что в МДВП-ФП параметры волнового пакета известны, можно оценить частичные вклады  $E_{xc}[n_i(\mathbf{r})]$ ,

относящиеся к  $i$ -му волновому пакету. Эти вклады впоследствии можно вычесть из полной энергии  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ .

В МВДП-ФП, как и в методах АДВП и eFF, для параметризации электрона мы вводим дополнительный параметр  $\sigma \in \{-1/2, 1/2\}$ , отвечающий за проекцию спина электрона. В большинстве случаев предполагается, что моделируемое вещество будет содержать электроны с разными спинами в равных пропорциях. Это соотношение не меняется в процессе расчета.

В качестве обменно-корреляционного функционала нами выбрано приближение локальной электронной плотности с учетом спина (LSDA) [129]

$$E_{xc}^{LSDA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int \epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad n(\mathbf{r}) = n_{\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow}(\mathbf{r}), \quad (2.4)$$

где  $\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$  — функция энергии от электронной плотности, содержащая обменный  $\epsilon_x$  и корреляционный  $\epsilon_c$  вклады.

Расчет обменно-корреляционного функционала является основной сложностью методов функционала плотности и предложенного нами МДВП-ФП. В данной работе использовалась параметризация обменно-корреляционного функционала, предложенная в [129]

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n_{\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow}(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}, \quad (2.5)$$

$$\epsilon_x(n, \zeta = 0) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n^{1/3}, \quad \epsilon_x(n, \zeta = 1) = 2^{1/3} \epsilon_x(n, \zeta = 0), \quad (2.6)$$

$$\epsilon_x(n(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})) = \epsilon_x(n, \zeta = 0) + f(\zeta)[\epsilon_x(n, \zeta = 1) - \epsilon_x(n, \zeta = 0)], \quad (2.7)$$

где функция  $f(\zeta)$  выполняет интерполяцию значений между феро- и парамагнитными состояниями

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)}. \quad (2.8)$$

Корреляционная энергия  $\epsilon_c$  описывается выражениями

$$\epsilon_c(n(\mathbf{r}), \zeta) = \begin{cases} A(\zeta) \ln(r_s) + B(\zeta) + C(\zeta)r_s \ln(r_s) + D(\zeta)r_s, & 0 < r_s < 1, \\ \frac{\gamma(\zeta)}{1 + \beta_1(\zeta)r_s^{1/2} + \beta_2(\zeta)r_s}, & r_s > 1, \end{cases} \quad (2.9)$$

где  $r_s = (3/(4\pi n))^{1/3}$ , а  $\zeta$  принимает значение 0 или 1. Для случая  $0 < |\zeta| < 1$  используется интерполяция, аналогичная (2.7) с заменой  $\epsilon_x$  на  $\epsilon_c$  при соответствующих значениях  $\zeta \in \{0, 1\}$ . Значения коэффициентов  $A, B, C, D, \gamma, \beta_1$  и  $\beta_2$  зависят от параметра  $\zeta$  (ферро- или парамагнитное состояние) и представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Значение коэффициентов для корреляционной энергии в параметризации [129]

Коэффициент	$\zeta = 0$	$\zeta = 1$
$A$	0.0311	0.01555
$B$	-0.048	-0.269
$C$	0.0020	0.0007
$D$	-0.0116	-0.0048
$\gamma$	-0.1423	-0.0843
$\beta_1$	1.0529	1.3981
$\beta_2$	0.3334	0.2611

На сегодняшний день существуют более точные параметризации обменно-корреляционной энергии, основанные на расчетах методами квантового Монте-Карло и имеющие явную зависимость от температуры [130]. Подобные типы функционалов также могут быть использованы в методе МДВП-ФП, но стоит учесть, что погрешность, вносимая параметризацией волновой функции в виде гауссового волнового пакета, будет нивелировать высокую точность выбранного обменно-корреляционного функционала и не принесёт существенного увеличения точности метода в целом. В данном случае выбор функционала LSDA является оптимальным решением с точки зрения соблюдения баланса между производительностью метода и точностью получаемых результатов.

Для расчета кинетической энергии в добавочном члене (2.3) используется приближение Томаса-Ферми, описывающее кинетическую энергию незави-

модействующего электронного газа в зависимости от электронной плотности

$$T_s[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}. \quad (2.10)$$

Дополнительная энергия  $E_a[n]$  может использоваться при расчете полной энергии системы для построения цепи Маркова в методе Монте-Карло (метод МКВП-ФП) или же для решения уравнений движения волновых пакетов (1.20) в методе молекулярной динамики (МДВП-ФП). Для решения уравнений движения необходимо вычисление обобщенных сил, возникающих вследствие обменно-корреляционного взаимодействия. Они могут быть получены как частные производные добавочной энергии  $E[n]$  по параметрам каждого волнового пакета

$$\frac{\partial E_a}{\partial q} = \left( \frac{\partial T_s[n]}{\partial n} + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n} \right) \frac{\partial n}{\partial q}. \quad (2.11)$$

Важно отметить, что предложенный метод МДВП-ФП, как и оригинальный метод МДВП, не использует приближение Борна-Опенгеймера и позволяет рассматривать динамику электронов и ионов одновременно, что открывает возможность исследования, например, процессов электрон-ионной релаксации.

## 2.2. Ограничение ширины волновых пакетов за счет применения отражающих граничных условий

Одним из важных параметров численного метода являются граничные условия. Особенно это критично для молекулярной динамики с волновыми пакетами. Как и в оригинальном методе МДВП, так и в предлагаемом новом подходе МДВП-ФП, у волновых пакетов, соответствующих слабосвязанным электронам, наблюдается неограниченное увеличение ширины или “расплывание” пакета. С одной стороны, расплывание отражает квантовую природу электронов и является естественным поведением свободного волнового пакета. С другой

стороны, это является существенной проблемой для численных расчётов. При достижении шириной волнового пакета размера, сравнимого с длиной ячейки моделирования, соответствующий электрон перестает взаимодействовать с другими частицами и фактически выпадает из моделирования.

Наиболее распространённые периодические граничные условия (ПГУ), используемые в классической и квантовой молекулярной динамике, в данном случае приводят к нефизичной неограниченности системы, к которой волновые пакеты чувствительны. В реальной системе волновая функция электрона ограничена взаимодействием с границами вещества, чего нет при использовании периодических граничных условий.

На сегодняшний день существует несколько способов решения этой проблемы. Первый из них был предложен в исходном алгоритме МДВП [131], где в гамильтониан системы (1.21) был введён дополнительный гармонический член  $\Delta H = \sum_{k=1}^{N_e} (9\hbar^2 s_k^2) / (8m_e s_0^4)$ , где  $s_0$  — параметр, ограничивающий ширину волнового пакета. Аналогичный подход используется в коде eFF [32]. Как показано в [96], значение  $s_0$  может сильно повлиять на результаты моделирования, такие как частота столкновений, проводимость плазмы и т. д.

Альтернативный подход был предложен в [68, 96] и заключается в замене ПГУ на гармонический отражающий трехмерный потенциал, который не только удерживает положение частиц в пределах ячейки моделирования, но и ограничивает ширину волнового пакета (рис. 2.1)

$$U_{\text{wall}}(x) = \begin{cases} k(|x| - L/2)^2, & |x| > L/2, \\ 0, & |x| \leq L/2, \end{cases} \quad (2.12)$$

где  $L = n_e^{-1/3} N_e$  - граница ячейки моделирования.

Параметр  $k$  в отражающем потенциале (2.12) определяет силу воздействия потенциала на волновые пакеты и классические ионы. Граничные условия в виде отражающего потенциала оказывают влияние на динамику электронов, но

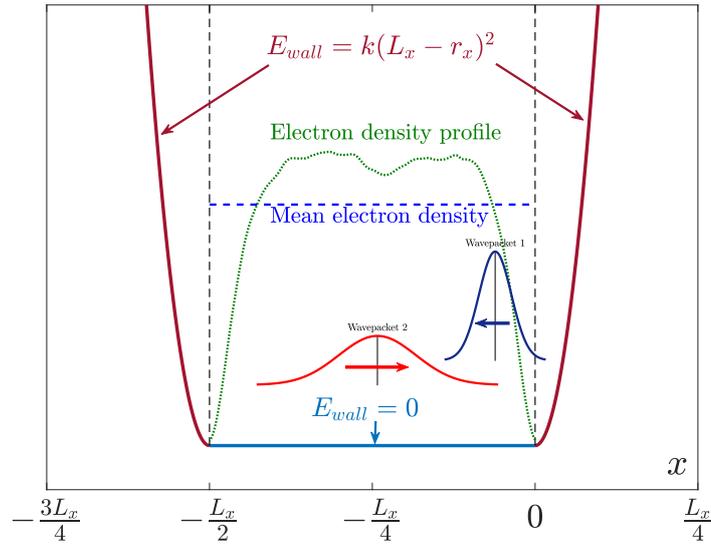


Рис. 2.1. Расчетная ячейка с гармоническим ограничивающим потенциалом (темно-красные кривые). Средняя электронная плотность для равномерно распределенных электронов показана синей пунктирной линией, зеленая пунктирная линия — пример электронного профиля, полученного в моделировании путем усреднения по времени.

только в небольшой области, вблизи границы ячейки. Как видно из рисунка 2.1, в среднем ширина волнового пакета меньше в области стенки, чем в центре ячейки.

Для изучения влияния отражающего потенциала на равновесные и динамические свойства вещества была выполнена серия расчетов энергии двухкомпонентной водородной плазмы методом классической молекулярной динамики. Использование классической МД обосновано высокой вычислительной производительностью метода, что позволяет рассматривать сходимость термодинамических параметров моделируемых систем от их размера в широком диапазоне.

Полученные результаты показывают (рис. 2.2), что использование отражающих граничных условий приводит к возникновению дополнительной ошибки, пропорциональной  $N^{-1/3}$ , у наблюдаемых значений энергии и давления, но тем

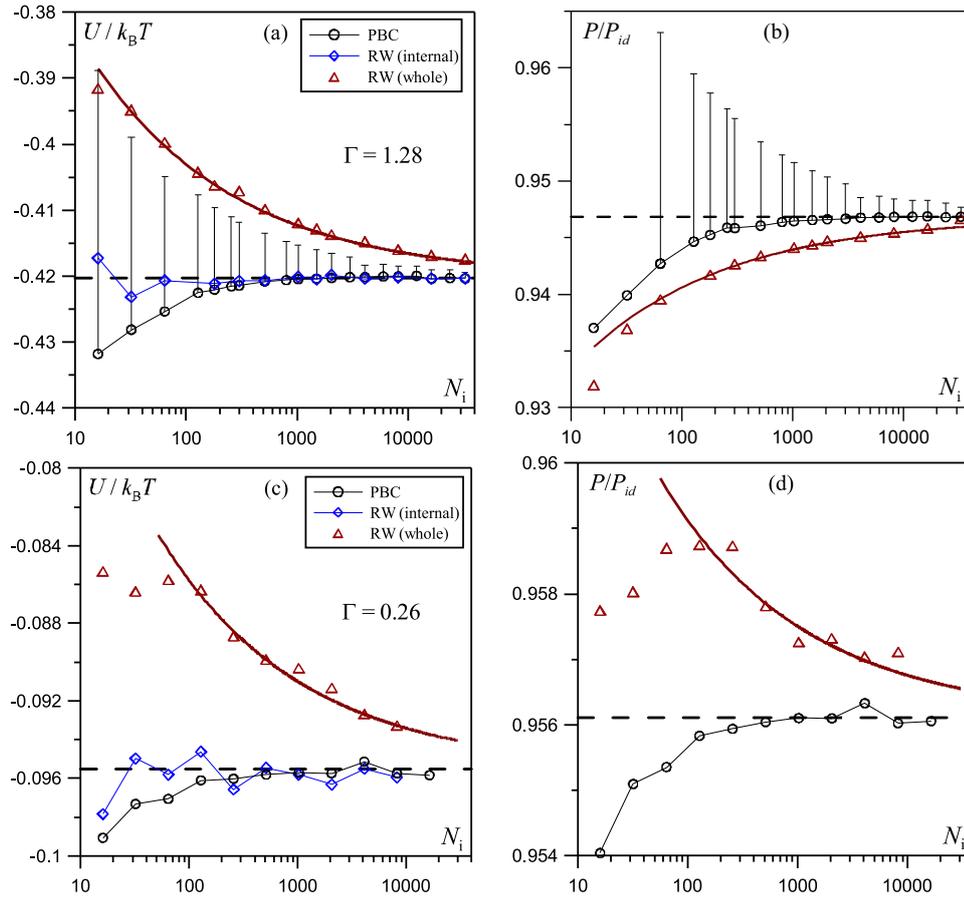


Рис. 2.2. Средняя энергия (а), (с) и давление (b), (d) в зависимости от количества ионов в моделируемой системе с периодическими граничными условиями (кружки) и отражающим потенциалом (2.12) (треугольники) для плазмы с параметрами неидеальности  $\Gamma = 1.28$  (а), (b) и  $\Gamma = 0.26$  (с), (d). Пунктирные линии отображают предельный уровень энергии при стремлении размера системы к бесконечности. Сплошные красные кривые представляют обратную кубическую аппроксимацию энергии и давления. Ромбы соответствуют значению энергии во внутренней области ячейки, вдали от приграничного слоя, при использовании отражающего потенциала. Вертикальные кресты ошибок отображают уровень термодинамических флуктуаций.  $P_{id} = Nk_B T/V$  — давление идеального газа.

не менее всё ещё наблюдается сходимость энергии и давления с ростом числа частиц. Ошибка, вносимая отражающим потенциалом, может быть учтена либо путём увеличения размеров системы, либо использованием только внутренней области моделируемой ячейки для расчета необходимых величин.

Полученные результаты для метода классической молекулярной динамики справедливы и для МДВП-ФП, в котором, помимо сходимости энергии, также

наблюдается сходимость распределения ширины волновых пакетов (рис. 2.3).

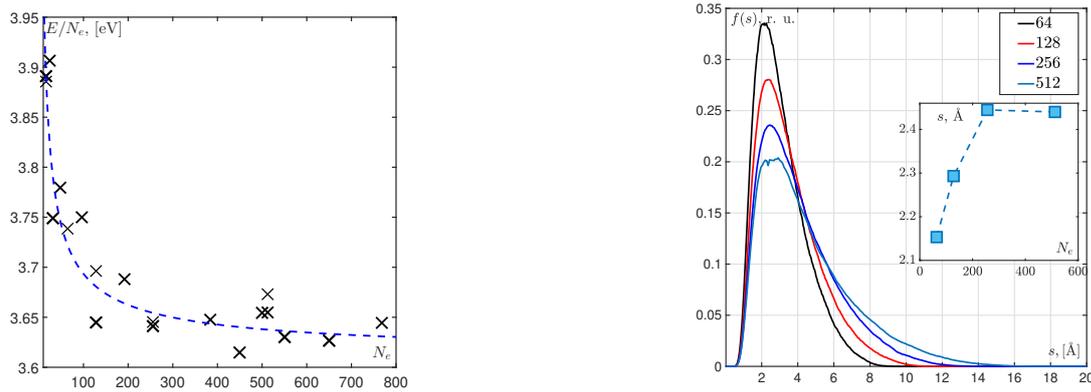


Рис. 2.3. Зависимость внутренней энергии водородной плазмы от размера системы и распределение ширины волновых пакетов; вставка показывает зависимость положения максимума распределения от размера системы.  $n_e = 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $T = 30000 \text{ К}$ .

Таким образом, несмотря на то, что потенциал (2.12) вносит дополнительные искажения в моделируемую систему, его влияние более контролируемо, чем влияние ограничения ширины пакета в методе eFF. Вследствие этого, ограничивающий потенциал был более предпочтительным выбором в качестве решения проблемы неограниченного уширения волновых пакетов. Более того, подобная замкнутая система не является полностью искусственной, она соответствует, например, кластерной наноплазме или плазме в электромагнитной ловушке.

## 2.3. Расчет термодинамических величин для пространственно ограниченной плазмы

### 2.3.1. Определение средней плотности электронов

Степень воздействия граничных условий (2.12) определяется величиной параметра  $k$ . Если значение  $k$  слишком велико, то возникают большие силы, действующие на частицы, что дестабилизирует шаг по времени в молекулярной динамике. Малые значения  $k$  не удерживают частицы внутри ячейки. Это

приводит к изменению профиля электронной плотности, который, в свою очередь, оказывает влияние на наблюдаемые величины.

Из-за отражения волновых пакетов от границ, концентрация электронов имеет пик в центре ячейки и спад в области, близкой к границам. В отличие от классических частиц волновые пакеты взаимодействуют со стенкой до того, как пересекут ее, и поэтому концентрация электронов вблизи края ячейки уменьшается. В результате эффективный объем, занимаемый электронной подсистемой, также уменьшается. Как следствие, электронная плотность в центре ячейки может быть больше, чем изначальное значение  $n = N_e/V$ , где  $V$  - объем ячейки моделирования без границ. Увеличение размеров системы приводит к нивелированию эффектов неоднородности, но увеличивает объем вычислений.

Эта проблема становится еще более существенной при рассмотрении плазмы с большой плотностью  $n_e \geq 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . На рисунке 2.4 показаны профили электронной плотности для  $n_e = 3.55 \times 10^{24} \text{ см}^{-3}$  и различных значений параметра стенки  $k$ . При малых значениях  $k$  часть электронной плотности находится за пределами ячейки, что приводит к существенному уменьшению средней плотности. С увеличением значений параметра  $k$ , средняя плотность возвращается её целевым значениям, но в профиле электронной плотности формируются существенные неоднородности с амплитудой, прямо зависящей от параметра  $k$ . Все эти типы искажений электронного профиля влияют на свойства плазмы, полученные в результате моделирования, такие как давление или корреляционные функции, и поэтому их следует учитывать.

Для учета искажений электронной плотности предлагается альтернативный подход к её расчету и выбор оптимального параметра  $k$ . В МДВП-ФП электронная плотность может быть рассчитана несколькими путями. Первый из них, традиционный подход для методов с ПГУ, заключается в подсчете количества электронов в объеме ячейки моделирования и расчете выражения  $n_e = N_e/V$ . В случае использования отражающего потенциала это приводит

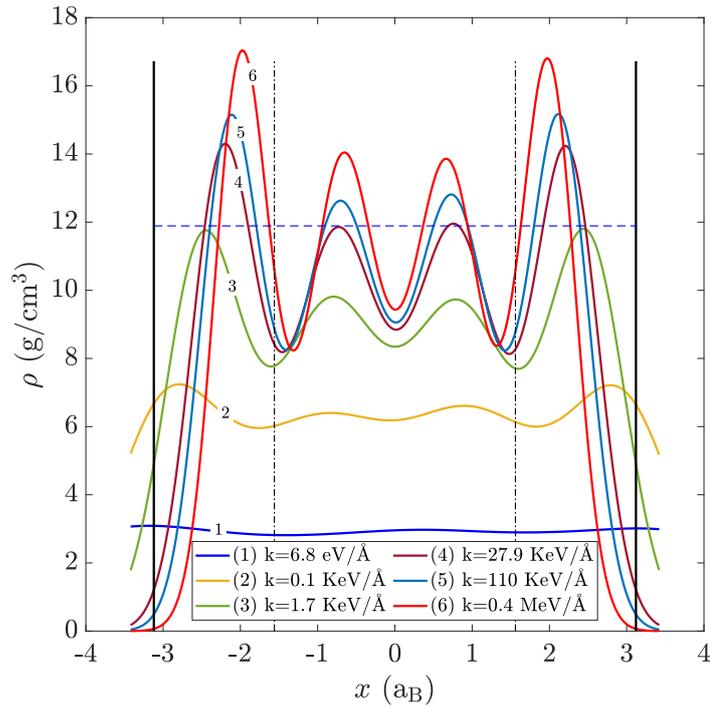


Рис. 2.4. Профили электронной плотности для различных параметров отражающего потенциала  $k$ . Средняя электронная плотность  $\rho = 11.9 \text{ g/cm}^3$  ( $n_e = 3.55 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ ) показано синей пунктирной линией, температура  $T = 38240 \text{ K}$ . Сплошные черные линии — расположения границ ячейки моделирования, пунктирные линии представляют положения середины ребра ячейки.

к удручающим результатам: при изменении только параметра  $k$ , рассчитываемые в ходе моделирования значения давления  $P$  возрастают, при постоянной электронной плотности  $n_e = N_e/V$  и температуре  $T$  (см. рис. 2.5). В результате складывается ощущение, что физическая величина начинает зависеть от параметра численной схемы, но это не так.

Основной причиной такого результата является то, что выражение для аналитического расчета средней плотности  $n_e = N_e/V$  не соответствует реальной электронной плотности в ячейке, из-за наличия приграничной области с практически нулевой плотностью. Так как в МДВП-ФП электроны представлены волновыми пакетами, то появляется альтернативный способ расчета электронной

плотности, используя выражение (2.2). В этом случае средняя концентрация электронов задается выражением:

$$\langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V,t} = \frac{1}{V} \int_{-L_x/2}^{L_x/2} \int_{-L_y/2}^{L_y/2} \int_{-L_z/2}^{L_z/2} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \leq n_e, \quad (2.13)$$

где значение  $n(\mathbf{r})$  определено в (2.2) и не превышает  $n_e$  за счет исключения части электронной плотности, находящейся за пределами расчетной ячейки. Индекс  $t$  означает усреднение по времени.

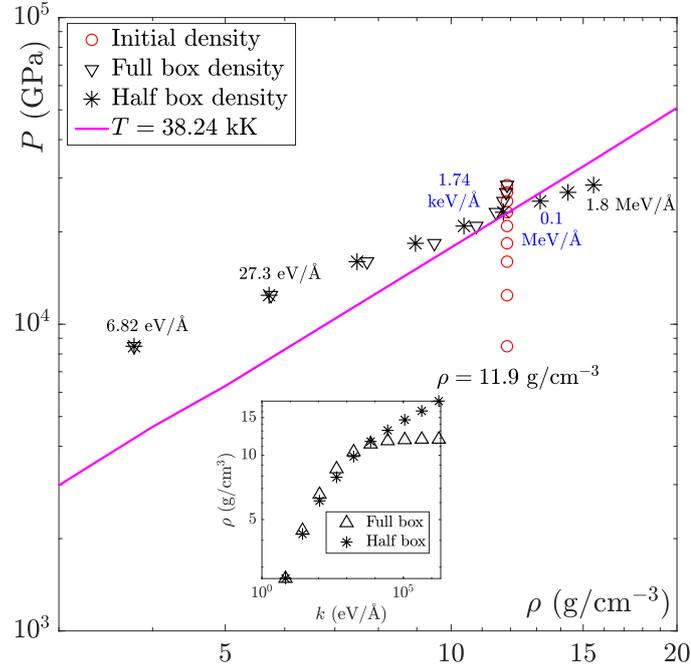


Рис. 2.5. Расчетные значения давления при различных параметрах стенки  $k$  в зависимости от плотности электронов, рассчитанные как  $n_e = N_e/V$  — кружки,  $n_e = \langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V,t}$  (2.13) — треугольники,  $n_e = \langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V/8,t}$  (2.14) — звездочки. Параметры дейтериевой плазмы:  $\rho = 11.9$   $\text{g}/\text{cm}^{-3}$ ,  $T = 34240$  K.

При использовании выражения (2.13) для оценки средней электронной плотности получается физически корректная зависимость термодинамических величин (в данном случае давления) от плотности (см. треугольники на рис. 2.5). Полученные в результате моделирования точки лежат близко к изотерме  $T =$

const, но только для малых значений параметра  $k$ , где электронный профиль близок к однородному и заполняет всё пространство моделируемой ячейки. Для больших значений  $k \geq 0.1$  МэВ, профиль плотности вблизи границ становится сильно неоднородным. Основная масса частиц в этом случае находится в центре ячейки, при этом вычисление интеграла (2.13) по всему пространству ячейки приводит к тем же проблемам, что и расчет плотности по формуле  $n_e = N_e/V$ .

Поскольку неоднородности электронного профиля расположены в основном у стенок, то можно ограничить пространство интегрирования (2.13) только внутренней областью ячейки, показанной на рисунке 2.4 пунктирными вертикальными линиями

$$\langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V/8,t} = \frac{8}{V} \int_{-L_x/4}^{L_x/4} \int_{-L_y/4}^{L_y/4} \int_{-L_z/4}^{L_z/4} n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.14)$$

При использовании выражения (2.14), как видно из рисунка 2.5, для малых значений  $k$  электронная плотность довольно однородна и  $\langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V/8,t} \approx \langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V,t}$  в то время как для больших  $k$  значение  $\langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V/8,t}$  более точно приближает получаемую в результате моделирования электронную плотность.

На основе этих оценок для моделирования неидеальной плазмы предлагается использовать параметр стенки  $k = 68 \text{ keV}/\text{\AA}$  и значение  $\langle n_e(\mathbf{r}) \rangle_{V/8,t}$  в качестве средней электронной плотности. Подобный выбор параметра  $k$  и способа расчета концентрации электронов позволяет учесть возникающие граничные эффекты без существенного увеличения моделируемых систем.

### 2.3.2. Расчет давления

Использование отражающих граничных условий позволяет выполнить расчет некоторых термодинамических величин альтернативным способом.

В большинстве моделей классической МД с периодическими граничными условиями давление вычисляется с помощью вириального выражения из

межчастичных сил (1.12) [20]. Этот подход не применим в методе МДВП-ФП с отражающими граничными условиями, так как переход от вириальной теоремы к выражению (1.12) не вполне обоснован из-за наличия границ ячейки. В целом, можно использовать (1.12) для частиц, находящихся внутри ячейки, вдали от приграничного слоя, но тогда возникает вопрос определения частиц (в особенности волновых пакетов), принадлежащих этой области. В свою очередь, ограничивающий потенциал (2.12) позволяет непосредственно рассчитать давление в системе, оценив силы  $F_\alpha^{\text{wall}}$ , действующие на частицы со стороны стенок вдоль каждой оси  $\alpha$

$$P = \frac{1}{3} \left\langle \sum_{\alpha=x,y,z} \frac{|F_\alpha^{\text{wall}}|}{S_\alpha} \right\rangle, \quad (2.15)$$

где  $S_\alpha$  - площадь соответствующей грани ячейки моделирования.

Зависимость давления водородной плазмы от параметра неидеальности, полученная методом МДВП-ФП и представленная на рисунке 2.6, показывает, что для малых плотностей выбор способа расчета давления не оказывает существенного влияния на получаемый результат, но при возрастании параметра неидеальности расчёт через граничные условия оказывается ближе к теоретической кривой из работы [132].

## 2.4. Моделирование изоэнтропического сжатия и ударной адиабаты

Одной из задач, позволяющей сопоставить результаты компьютерного моделирования неидеальной плазмы с экспериментальными данными, является построение изоэнтропы сжатия и ударной адиабаты вещества. Предложенный метод МДВП-ФП может быть успешно применён для конструирования этих кривых. Для ускорения расчета изоэнтропы предлагается использовать динамический подход к моделированию изоэнтропического сжатия плазмы, описанный

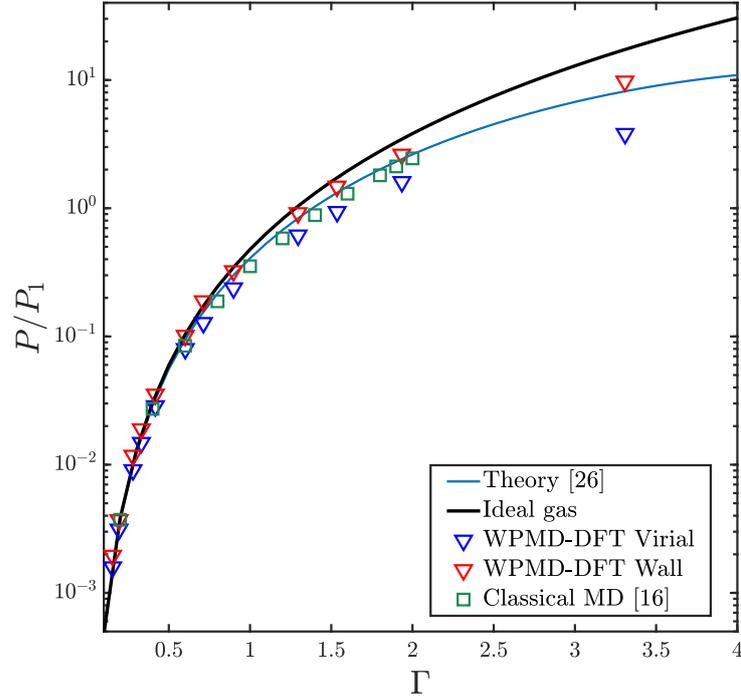


Рис. 2.6. Давление водородной плазмы в зависимости от параметра неидеальности, рассчитанное с использованием уравнения (2.15) (красные треугольники) и (1.12) (синие треугольники). Сплошные линии представляют аналитические зависимости давления от параметра неидеальности в приближении идеального газа (черная кривая) и в приближении, предложенном в работе [132]. Зелёные треугольники отображают результаты классического молекулярно-динамического моделирования [20].  $P_1 = k_B T (k_B T / e^2)^3$  — обезразмеривающая постоянная.

ниже.

На сегодняшний день расчет кривой постоянной энтропии не может быть получен напрямую из атомистического моделирования [133]. Наиболее распространенным подходом к теоретическому получению изоэнтропы, активно используемым в QMD [134], является метод Ферми-Зельдовича. Подход основывается на численном решении уравнения

$$\left. \frac{dT}{dV} \right|_S = -T \left( \frac{\partial P}{\partial E} \right)_V, \quad (2.16)$$

где  $P(\rho, T)$  и  $E(\rho, T)$  — давление и внутренняя энергия как функции плотности и температуры.

Метод Ферми-Зельдовича может быть успешно применён в комбинации с МДВП-ФП. Для этого необходимо построить двумерную сетку значений  $E(\rho, T)$  и  $P(\rho, T)$ , варьируя параметры температуры и плотности так, чтобы они покрывали диапазон параметров, в котором будет рассчитываться изоэнтропа. Каждая из точек сетки соответствует равновесной системе с заданными параметрами  $\rho$  и  $T$ , так что можно использовать как алгоритм МДВП-ФП, так и МКВП-ФП.

Полученная сетка значений  $E(\rho, T)$  и  $P(\rho, T)$  аппроксимируется сплайнами и используется для итерационного решения уравнения (2.16) с некоторой начальной точки  $\rho_0$  и  $T_0$ . В качестве начальной точки подбираются значения, соответствующие плотности вещества, наблюдаемой в эксперименте в начале сжатия. Температура подбирается таким образом, чтобы рассчитанное давление соответствовало экспериментальным значениям. В результате получается множество точек  $P_{\text{iso}}(\rho, T)$  и  $E_{\text{iso}}(\rho, T)$ , представляющих собой состояния вещества с постоянной энтропией в процессе сжатия. Точность получаемой кривой можно повысить, добавив дополнительные точки на сетке значений  $E(\rho, T)$  и  $P(\rho, T)$ .

Приведённый подход позволяет получить кривую сжатия с высокой точностью, но требует большого объема вычислений для построения сетки со значениями энергии и давления. Также необходимо иметь приблизительные оценки диапазона плотностей и температур, в пределах которых выполняется построение изоэнтропы.

Альтернативным способом, опирающимся только на начальное значение плотности  $\rho_0$  и давления  $P_0$ , может быть прямое моделирование изоэнтропического сжатия. Суть метода заключается в непосредственном моделировании процесса сжатия плазмы из заданного начального состояния  $(\rho_0, T_0)$  и расчета её параметров в процессе. Схематически процесс моделирования представлен на рисунке 2.7 и состоит из серии последовательных процессов, повторяемых

циклически:

1. *сжатие* вещества путем сдвига нуля отражающего потенциала внутрь ячейки на некоторое малое значение  $\delta r$  (красные вертикальные линии);
2. *релаксация* для устранения возмущений, вызванных скачкообразным изменением положения нуля потенциала (синие участки кривой);
3. *усреднение* термодинамических величин  $E_{\text{ave}}$ ,  $P_{\text{ave}}$ ,  $T_{\text{ave}}$  и плотности  $\rho$ , вычисленной из выражения (2.14), в полученной равновесной системе (зелёные участки кривой).

Полученное множество точек  $P_{\text{ave}}(\rho, T_{\text{ave}})$  и  $E_{\text{ave}}(\rho, T_{\text{ave}})$  может быть искомой кривой.

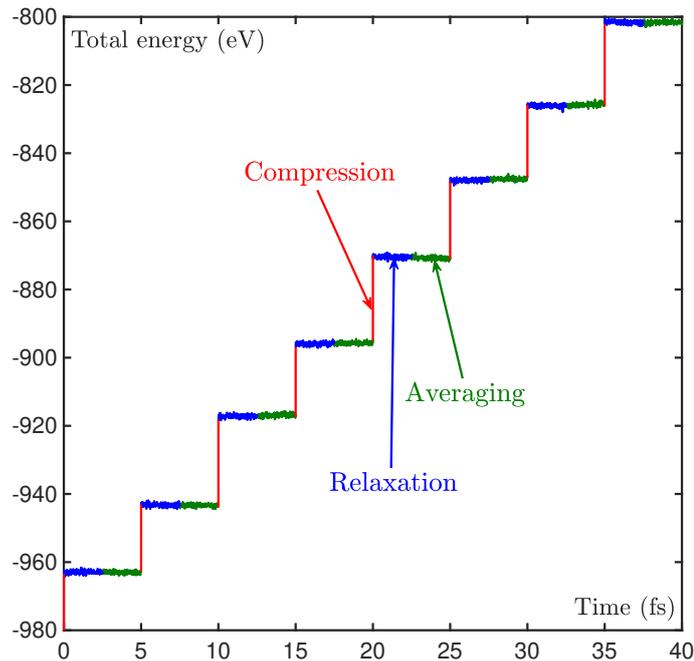


Рис. 2.7. Полная энергия плазмы как функция времени для алгоритма сжатия-релаксации изоэнтروпического расчета. Цвета показывают стадии сжатия (красный), релаксации (синий) и состояния равновесия.

Преимуществом этого подхода является время расчета изоэнтропы. Оно

существенно меньше, чем в методе Ферми-Зельдовича, так как необходимо рассчитывать всего одну траекторию, хоть и достаточно длинную. Также начальным параметром для метода является только одна экспериментальная точка. Значение начальной температуры подбирается аналогичным вышеописанному методом.

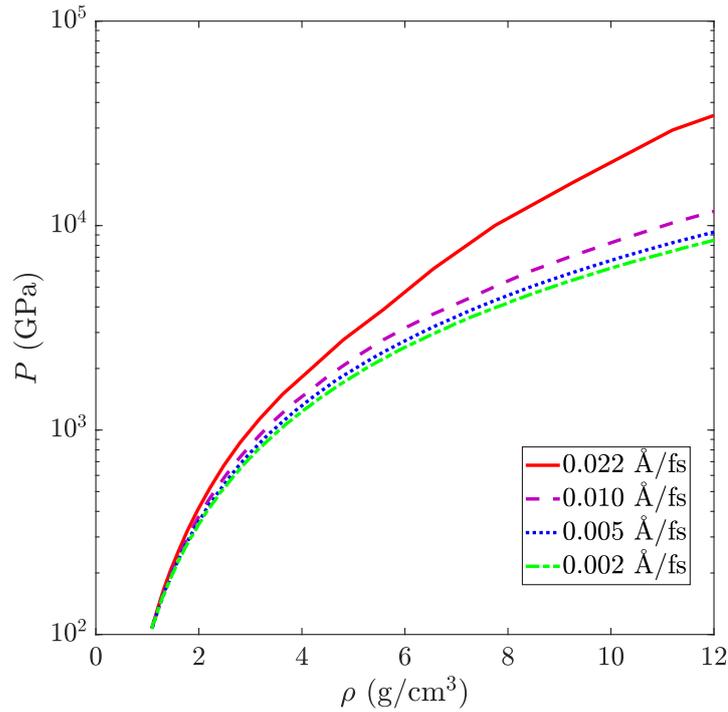


Рис. 2.8. Давление как функция плотности электронного числа для различных скоростей сжатия.

Недостатком метода является необходимость использования достаточной медленной скорости сжатия, чтобы гарантировать, что система проходит через ряд равновесных состояний. Рисунок 2.8 демонстрирует, как скорость сжатия  $\delta r$  влияет на результат расчета изоэнтропы. Как видно из рисунка, наблюдается сходимость кривых  $P(\rho)$  с уменьшением скорости сжатия, и при скоростях  $\delta r = 0.005$  Å/фс и  $\delta r = 0.002$  Å/фс различие между соответствующими кривыми не превышает статистической погрешности расчёта давления, равной 13%. Это позволяет сделать вывод, что дальнейшее уменьшение скорости сжатия не

целесообразно и приведёт к увеличению объема вычислений без соответствующего улучшения результатов.

Оценка скорости сжатия также требует выполнения вычислений, но длина траекторий в этом случае может быть меньше, чем для основного расчёта. Несмотря на эти дополнительные вычисления, итоговое время получения изоэнтропы всё еще меньше, чем при использовании метода Ферми-Зельдовича.

Расчет ударной адиабаты вещества методом МДВП-ФП заключается в решении уравнения Гюгонию (1.6) при выбранных начальных значениях  $(\rho_0, P_0, E_0)$  таким образом, чтобы соответствовать экспериментальным данным. При фиксированной температуре  $T$  и переменном эффективном объеме  $v$  рассчитывается значение функции  $H(v, T)$  путем моделирования равновесного состояния вещества с заданными параметрами. Значения функции  $H(v, T)$  аппроксимируются квадратичным полиномом, и находятся нули полученной аппроксимации. Значения плотности, давления и температуры будут представлять собой состояние вещества за фронтом ударной волны. Аналогичная процедура повторяется для других значений температуры и множество точек  $P$ ,  $\rho$  и  $T$ , полученных таким образом, формируют ударную адиабату.

Динамический расчет кривой Гюгонию хоть и встречается в некоторых работах, но не нашел широкой популярности из-за высокой вычислительной сложности для моделирования взаимодействия ударника с исследуемым веществом.

## Глава 3

# Создание эффективного вычислительного алгоритма на базе метода МДВП-ФП

Данный раздел посвящен программной реализации метода МДВП-ФП, описанного в предыдущей главе. В разделе будет приведено описание алгоритма расчета динамики электронов и ионов, а также его оптимизации для увеличения быстродействия метода. Особое внимание будет уделено многоядерным вычислительным системам с графическими ускорителями. В конце раздела будут представлены результаты тестирования быстродействия метода и сравнение быстродействия МДВП-ФП с квантовой молекулярной динамикой из пакета VASP.

Алгоритм гибридного метода МДВП-ФП можно разделить на три основных части:

1. Расчет кулоновского взаимодействия между волновыми пакетами и ионами в приближении Хартри.
2. Построение пространственной сетки и расчет значений электронной плотности, обменно-корреляционной и добавочной кинетической энергии, зависящих от электронной плотности;
3. Решение уравнений движения (1.20) в МДВП-ФП [29] или построение цепи Маркова в МКВП-ФП [97].

Задача расчета кулоновского взаимодействия решается во многих работах по классической МД и методам МДВП. Для нее создан ряд алгоритмов оптимизации и распараллеливания, в том числе с применением графических ускорителей [20]

### 3.1. Расчет обменно-корреляционного взаимодействия

Дополнительный член гамильтониана (2.3) рассчитывается путем интегрирования обменно-корреляционных функционалов, зависящих от электронной плотности, по пространству. Несмотря на то, что метод МДВП-ФП использует волновые гауссовы пакеты для параметризации волновой функции и, соответственно, вычисления электронной плотности, получить аналитическое выражение для интегралов (2.4) и (2.10) не представляется возможным. Поэтому вычисление добавочных энергий в метод МДВП-ФП выполняется с использованием численного интегрирования по трехмерной пространственной сетке. В качестве метода интегрирования был выбран метод Симпсона, как оптимальный по вычислительной сложности и предоставляемой точности.

$$E_a[n] = \sum_{i=1}^{M_x} \sum_{j=1}^{M_y} \sum_{k=1}^{M_z} E_a^{ijk}[n(r^{ijk})], \quad (3.1)$$

где  $i, j, k$  — пространственные индексы сетки,  $M_x, M_y, M_z$  — количество узлов сетки в соответствующих направлениях,  $n(r^{ijk})$  (см. рис. 3.1) электронная плотность в узле сетки  $r^{ijk}$ , заданная выражением

$$n^{ijk} = n(r^{ijk}) = \sum_{k=0}^{N_e} \int_{x_i-h/2}^{x_i+h/2} dx \int_{y_j-h/2}^{y_j+h/2} dy \int_{z_l-h/2}^{z_l+h/2} dz \varphi_k(\mathbf{r}) \varphi_k^*(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

$$\mathbf{r} = \{x, y, z\}.$$

Энергия  $E_a^{ijk}$  определена как

$$E_a^{ijk}[n(r^{ijk})] = \int_{x_i-h/2}^{x_i+h/2} dx \int_{y_j-h/2}^{y_j+h/2} dy \int_{z_l-h/2}^{z_l+h/2} dz E_a(n^{ijk}). \quad (3.3)$$

Значения производных добавочной энергии  $E_a$  (2.11) также рассчитываются путем численного интегрирования соответствующих величин.

Время работы алгоритма  $\tau(N_e) = \tau_1(N_e) + \tau_2(N_e)$  в основном определяется частями 1 (расчет кулоновского взаимодействия) и 2 (численное инте-

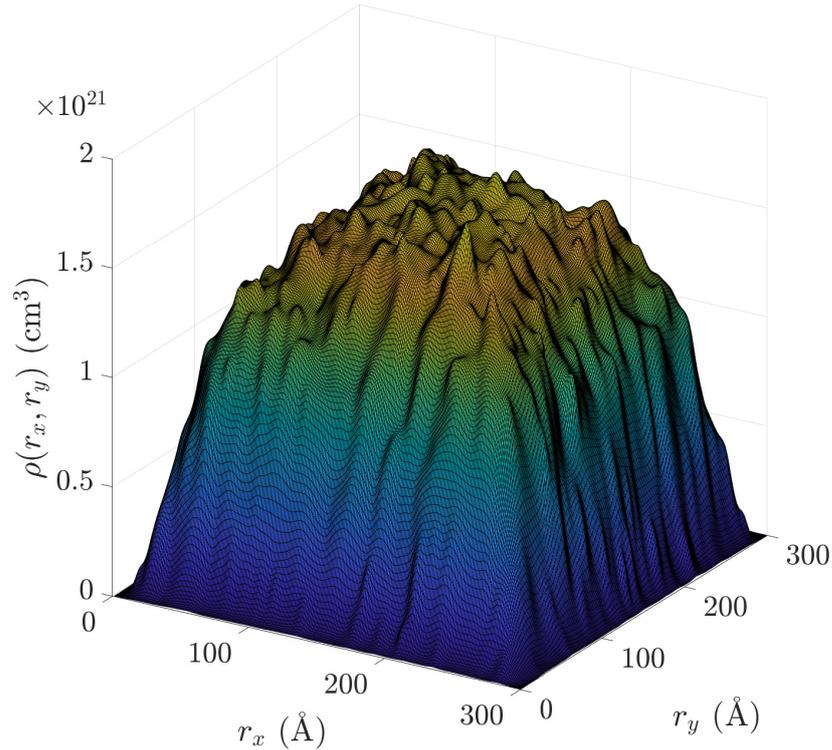


Рис. 3.1. Распределение электронной плотности в ячейке.

гирование обменно-корреляционных функционалов), которые имеют различную зависимость от числа волновых пакетов  $N_e$ . При количестве моделируемых электронов  $N_e \geq 1000$ , время работы метода определяется зависимостью  $\tau_1(N_e) = O(N_e^2)$ , то есть имеет квадратичную зависимость от числа волновых пакетов. При количестве электронов менее 100 вклад  $\tau_1$  становится пренебрежимо мал по сравнению с временем  $\tau_2(N_e) = O(N_e)$ , затраченным на расчет электронной плотности и на численное интегрирование по пространственной сетке для расчета  $E_a[n]$ .

### 3.2. Оптимизация расчетов на пространственной сетке

Для вычисления  $E_a[n]$  выполняется численное интегрирование с использованием пространственной 3d сетки, которая построена в объеме  $V = L_x \times$

$L_y \times L_z$ , занимаемом моделируемой системой с размерами вдоль осей  $L_x$ ,  $L_y$  и  $L_z$ . Так как объем моделирования ограничен отражающим потенциалом (2.12), который не является абсолютно жестким, то волновые пакеты могут частично выходить за пределы пространства, ограниченного объемом  $V$ . Чтобы не “потерять” электронную плотность и не допустить скачков энергии, связанных с выходом пакета за пределы изначально заданной области, пространственная сетка конструируется так, чтобы охватывать область за пределами  $V$ . Оптимальным выбором будет покрытие области  $V_{\text{numeric}} = (1.5L_x) \times (1.5L_y) \times (1.5L_z)$ . Множитель 1.5 позволяет учесть электронную плотность за пределами ячейки моделирования и не добавляет большого количества ненужных вычислений, связанных с интегрированием в пространстве с нулевой электронной плотностью. В дальнейшем будет предложен подход к конструированию сетки, в котором подобных проблем не возникает.

Шаг пространственной сетки  $\delta h$  выбирается таким образом, чтобы достичь оптимального баланса между быстродействием метода и точностью рассчитываемых значений. В общем случае значения параметра  $\delta h$  можно получить итерационным способом, исследуя зависимость термодинамических величин от  $\delta h$  при заданной температуре и плотности. Такой подход требует проведения достаточно ресурсоёмких вычислений.

Шаг сетки  $\delta h$  можно оценить из распределения ширины волновых пакетов (рис. 2.3b). Так, в большинстве случаев, значение  $\delta h$ , равное половине минимальной ширины волнового пакета, обеспечивает достаточную точность расчета и не приводит к численным ошибкам. Исключением может быть система с большим количеством пакетов с одинаковой шириной, равной минимальной, что редко наблюдается при моделировании реальных систем. Приближенное значение минимальной ширины пакета определяется из дополнительных расчетов методом МДВП в приближении Хартри без использования добавочной энергии из функционала плотности. Этот подход не применим для систем с

высокой плотностью, так как при  $n_e \geq 10^{23} \text{ см}^{-3}$  метод МДВП приводит к численной неустойчивости и нефизичному распределению электронов в ячейке.

Для концентрации электронов  $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$  и температуры порядка  $10^4 - 10^5 \text{ К}$  оптимальное значение  $\delta h$  составляет 0.01 нм, что соответствует размеру пространственной сетки  $M_x \times M_y \times M_z \approx 200 \times 200 \times 200$ . Подобные размеры сетки на несколько порядков увеличивают время расчета  $\tau_2$  по сравнению с  $\tau_1$ .

Недостатком пространственной сетки с фиксированным шагом  $\delta h$  является добавление избыточных вычислений в областях, где электронная плотность однородна. Также использование сетки с фиксированным шагом может приводить к численным ошибкам, связанным с потерей вклада в электронную плотность волнового пакета с шириной меньше  $\delta h$ , находящегося в междоузлии. Эта ситуация редко возникает при молекулярно-динамическом расчете и корректном выборе шага сетки, но в случае алгоритма Монте-Карло с варьированием ширины волнового пакета это частое явление. Поэтому в методе МКВП-ФП приходится искусственно ограничивать множество значений ширины волнового пакета.

Более эффективной альтернативой регулярным пространственным сеткам с постоянным шагом являются адаптивные сетки, в которых размер шага зависит от градиента локальной электронной плотности (рис. 3.2). Так, в области, где электронная плотность однородна, размер сетки может быть достаточно большим (больше ширины волновых пакетов в этой области), при сохранении точности вычислений. Для пакетов с малой шириной или области пространства с высокой степенью неоднородности сетка, наоборот, будет иметь мелкий шаг, достаточный для обеспечения учета вклада всех волновых пакетов. Использование переменного шага при построении сетки позволяет устранить избыточные вычисления при моделировании, а также не требует проведения дополнительных расчетов по определению параметра  $\delta h$ .

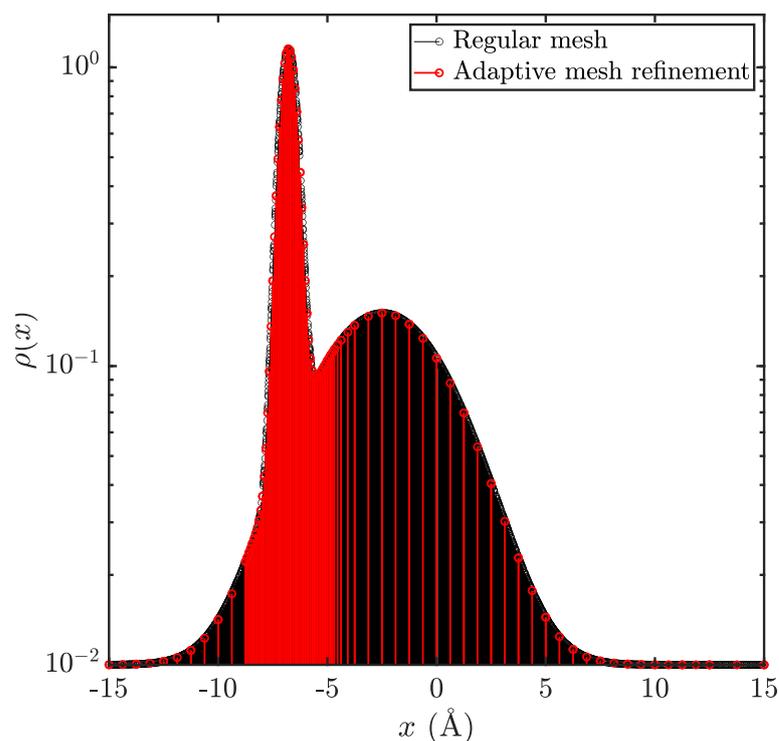


Рис. 3.2. Схематическое изображение покрытия пространства регулярной (черные линии) и адаптивной (красные линии) сеткой. Положение вертикальных линий соответствует положению углов сетки, в которых рассчитываются значения интегрируемых функций. Огибающая кривая представляет собой профиль электронной плотности.

Основную сложность в построении адаптивной сетки составляет процедура объединения/разбиения ячеек сетки. В общем случае она требует предварительного выполнения расчета значений электронной плотности и ее производных в узлах регулярной сетки с последующими операциями объединения/разбиения, но использование гауссовых волновых пакетов позволяет сделать приближенные оценки градиента электронной плотности в выбранной точке, на основании которых можно выполнять процедуру разбиения без предварительных вычислений.

Построение адаптивной сетки начинается с формирования кубических областей пространства, покрывающих объем, занимаемый моделируемой системой, с учетом возможности выхода электронной плотности за его пределы. Каждая кубическая область делится на 8 равных частей (длина ячейки по каж-

дому направлению уменьшается вдвое), получая 8 новых кубических областей, заменяющих собой исходную, после чего процесс повторяется заново уже для новых областей. Эти действия выполняются до тех пор, пока для разделяемой ячейки выполнимы следующие условия:

1. существует волновой пакет с положением  $r_i^\alpha$  внутри ячейки размера  $\delta h$  и центром в точке  $C^\alpha$  ( $\exists i \in 1 \dots N_e : C^\alpha - \delta h/2 \leq r_i^\alpha \leq C^\alpha + \delta h/2$ ),  $\alpha = \{x, y, z\}$ ;
2. существует волновой пакет с центром на расстоянии, не превышающим  $A \times s_i$  от границы ячейки  $\mathbf{C}_{\text{edge}}$ , где  $s_i$  — ширина пакета ( $\exists i \in 1 \dots N_e : |\mathbf{C}_{\text{edge}} - \mathbf{r}_i| < A s_i$ ), вектор  $\mathbf{C}_{\text{edge}}$  определяется как ближайшая точка куба, представляющего разделяемую ячейку.

Для предотвращения неограниченного деления ячеек сетки вводится условие, определяющее минимальный размер ячейки адаптивной сетки как произведение минимальной ширины волновых пакетов в окрестности рассматриваемой ячейки на некоторый параметр  $\delta h \geq B \min_{i=1 \dots N_e} (s_i)$ .

Параметры  $A$  и  $B$  определяются формой волнового пакета и не зависят от параметров моделируемой системы, таких как плотность и температура. Значения  $A$  и  $B$  подбираются таким образом, чтобы достичь сходимости вычисляемых значений добавочной энергии  $E_a[n]$ . Рекомендуемые значения параметров  $A$  и  $B$ , полученные в процессе исследования поведения энергии  $E_a$ , равны  $A = 0.7$  и  $B = 0.4$ . Такой выбор обеспечивает максимальное быстродействие при сохранении точности расчета.

Описанный подход к разбиению позволяет сократить количество ячеек пространственной сетки в  $10^3$  раз для равновесной неидеальной плазмы с концентрацией электронов  $10^{21} - 10^{22} \text{ см}^{-3}$  и температурой  $T \approx 10^4 \text{ К}$ , что существенно сказывается на увеличении быстродействия метода.

Для расчёта производных энергии  $E_a$  по параметрам пакета, необходимых для решения уравнений движения (1.20), используются сетки малого размера, связанные с центром волнового пакета. Такое решение обусловлено быстрым затуханием функции  $\partial E_a / \partial q$  в зависимости от расстояния до центра пакета, где  $q \in \{\mathbf{r}, \mathbf{p}, s, p_s\}$ . Экспериментально установлено, что оптимальный размер сетки равен  $M_x \times M_y \times M_z = 11 \times 11 \times 11$  узлов, покрывающих область на расстоянии  $L_{x,y,z} = 2.5s$  от центра волнового пакета, где  $s$  — его ширина.

### 3.3. Использование многопроцессорных вычислительных систем и графических ускорителей

Сеточные вычисления являются очень ресурсоемкой задачей, требующей большого количества времени. Это связано с большими размерами сеток и сложностью арифметических операций, выполняемых для каждого узла сетки. Одним из путей уменьшения времени вычислений является создание параллельного алгоритма, ориентированного на выполнение на вычислительных системах с общей и распределённой памятью. Подобные системы представляют собой суперкомпьютеры с множеством вычислительных узлов, оборудованных многоядерными центральными процессорами, и, в некоторых случаях, графическими ускорителями, адаптированными для выполнения общих вычислений.

В случае метода МДВП-ФП распараллеливание выполнялось в двух направлениях:

- декомпозиция по парам частиц для расчета кулоновского взаимодействия на многоядерных (и многопроцессорных) вычислительных системах;
- декомпозиция по пространству и распараллеливание с использованием графических ускорителей для расчета обменно-корреляционной энергии путём численного интегрирования.

Ускорение расчета кулоновского взаимодействия реализовано путем разделения всевозможных пар частиц (волновых пакетов и ионов) на блоки примерно равного размера. Для каждой пары из блока, независимо от других, может быть вычислена энергия взаимодействия, используя выражение (1.21), которая потом будет просуммирована с остальными. Это позволяет выполнять расчет взаимодействия параллельно для множества различных пар частиц, а для минимизации обмена между вычислительными узлами, пары частиц объединяются в блоки.

Формирование пар частиц опирается на их пространственное расположение. Каждый вычислительный узел имеет свою область пространства, содержащую частицы (в количестве  $N_l$ ), для которых выполняется не только расчет взаимодействия с остальными, но и интегрирование уравнений движения (локальные частицы). Набор локальных частиц формирует блок из  $N_l(N_l - 1)/2$  пар, к котором добавляется еще  $N_l(N - N_l)$  пар частиц, описывающих взаимодействие локальных частиц с остальными, присутствующими в моделируемой системе. Это сформированное множество пар обрабатывается соответствующим параллельным процессом. Теоретическое ускорение, получаемое при использовании  $p$  процессов (вычислительных ядер), можно оценить в приближении отсутствия расходов на обмен данными как:

$$R(p) = \frac{p^2(N - 1)}{p(2N - 1) - N}. \quad (3.4)$$

Второе направление оптимизации алгоритма метода заключается в использовании графических ускорителей (ГУ) для выполнения численного интегрирования. Графические ускорители, благодаря своей аппаратной и программной архитектуре, позволяют практически одновременно выполнять некоторое количество несложных арифметических операций над большими объемами независимых друг от друга данных. Так как в методе МДВП-ФП вычисление значений подинтегральных функций в узлах пространственной сетки (регулярной или

адаптивной) выполняется независимо от других узлов, то данная задача эффективно решается ГУ путём сопоставления некоторой области сетки одному из сотен вычислительных ядер ускорителя (рис. 3.3).

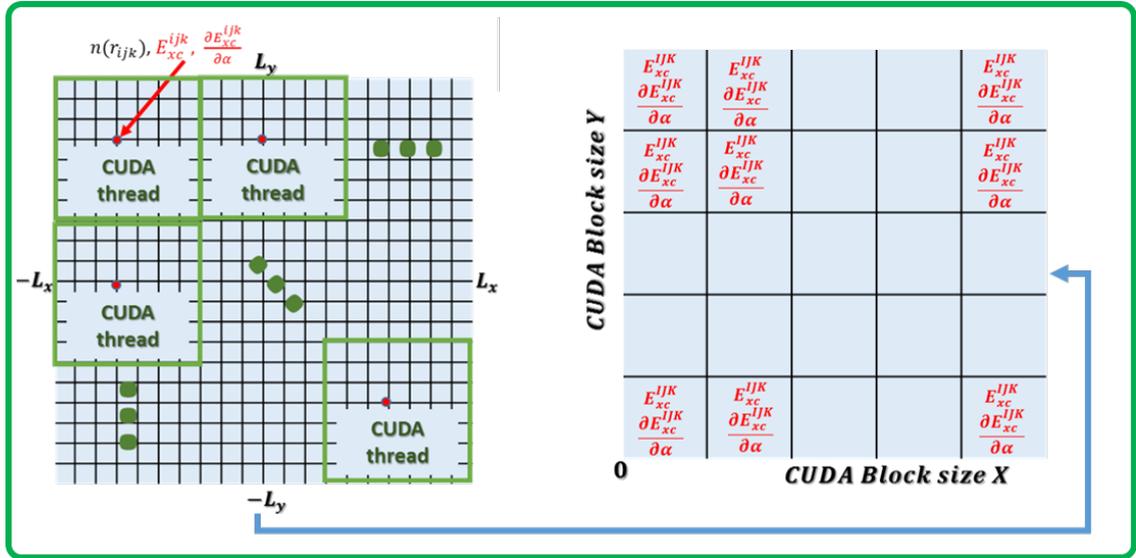


Рис. 3.3. Схематическое изображение процесса вычисления обменно-корреляционной энергии  $E_a[n]$  и её производных на графическом ускорителе.

Процесс выполнения сеточных вычислений с использованием графического ускорителя на каждом шаге моделирования происходит по следующей схеме:

1. построение регулярной или адаптивной пространственной сетки с использованием центрального процессора (ЦП);
2. передача параметров пакета и координат узлов пространственной сетки на графический ускоритель;
3. вычисление электронной плотности (3.2) и добавочной энергии (3.1) в узлах пространственной сетки на графическом ускорителе;
4. выполнение алгоритма параллельного суммирования значений в узлах сетки с использованием ГУ;
5. формирование сеток, связанных с волновыми пакетами, для вычисления обобщенных сил и передача их координат на ГУ (используется ЦП);

6. расчет обобщенных сил (2.11) на графическом ускорителе;
7. возврат к алгоритму метода МДВП в приближении Хартри.

### 3.4. Интеграция с пакетом LAMMPS и исследование быстродействия метода

Программная реализация предлагаемого метода МДВП-ФП была выполнена на базе пакета Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) [135], который на данный момент широко используется для молекулярно-динамических расчетов. Использование пакета LAMMPS обусловлено его распространенностью и вычислительной эффективностью для параллельных расчётов.

Разработанный метод МДВП-ФП представлен в виде набора моделей взаимодействия, представляющих реализации оригинального метода МДВП в приближении Хартри и МДВП-ФП, а также набор вспомогательных подпрограмм для решения уравнений движения в NVE/NVT ансамблях и построения марковской цепи для метода Монте-Карло.

Для измерения быстродействия метода была выполнена серия расчетов с различным количеством частиц и вычислительных узлов. В качестве вычислительной системы использовался один узел вычислительного кластера, содержащий один центральный процессор Intel Core i7-7820X CPU и одиночный ГУ NVidia GeForce GTX 1080 Ti. Для измерения эффективности параллельного алгоритма использовался гибридный вычислительный кластер K-100 с процессорами Intel Xeon X5670 и тремя графическими ускорителями nVidia Fermi C2050 на один вычислительный узел.

В процессе тестирования была фиксированная средняя электронная плотность  $n_e = N_e/V$  и варьировалось количество моделируемых волновых пакетов

в диапазоне от 1 до 1024. Количество ионов соответствовало количеству волновых пакетов для сохранения электронейтральности. В начале моделирование расположения ионов и электронов, представленных волновыми пакетами, было произвольным и подчинялось равномерному распределению.

Для тестирования применялся метод МКВП-ФП, в котором выполнялось 1000 шагов алгоритма Метрополиса. Рассматривались реализации метода, использующие только центральный процессор (ЦП) и центральный процессор совместно с ГУ (ЦП+ГУ). В дополнение каждая из тестируемых версий алгоритма (ЦП и ЦП+ГУ) рассматривалась в двух реализациях: с регулярной или адаптивной пространственной сеткой. Результаты тестирования быстродействия и масштабируемости методов представлены на рисунке 3.4.

Несмотря на то, что для тестирования был выбран метод МКВП-ФП, полученные результаты в целом справедливы и для метода МДВП-ФП, так как дополнительные вычисления, связанные с расчетом производных, пренебрежимо малы при использовании мелких сеток, сопряженных с волновым пакетом.

Внедрение дополнительных расчетов, связанных с вычислением обменно-корреляционного взаимодействия, замедлило метод МДВП в  $10^5$  раз при использовании регулярных сеток и ЦП для численного интегрирования. Перенос процесса интегрирования на ГУ позволил ускорить метод МДВП-ФП в  $10^2$  раз, что соответствует времени выполнения одного шага моделирования  $t = 10^{-1}$  с для системы с 512 электронами. Зависимость времени расчета от числа частиц имеет линейный характер в пределах  $N_e < 1024$ . Это говорит о том, что вклад в общее время расчета парных взаимодействий пренебрежимо мал в сравнении с сеточными расчетами.

Применение адаптивных пространственных сеток существенно уменьшает время работы ЦП версии метода МДВП-ФП и делает его сопоставимым с ГУ версией, использующей регулярные пространственные сетки. Использование ГУ совместно с адаптивными пространственными сетками приводит к еще

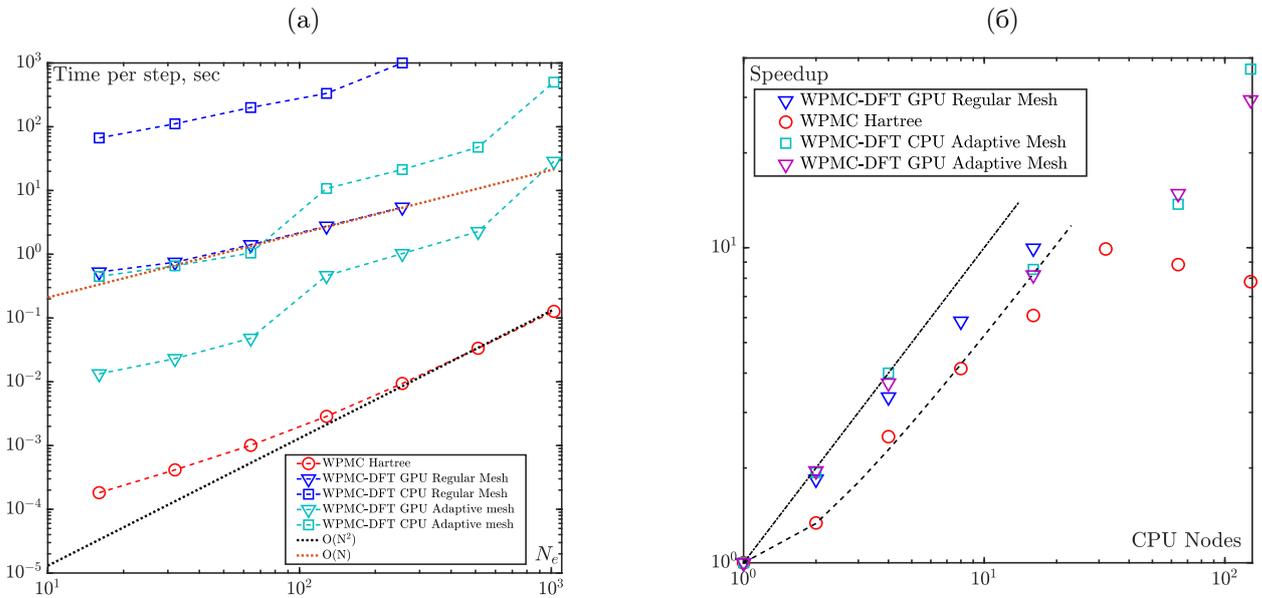


Рис. 3.4. Время выполнения одного шага алгоритмов МКВП и МКВП-ФП в зависимости от количества частиц для последовательной версии (а) и количества вычислительных ядер для  $N_e = 1024$  (б). Красные кружки соответствуют оригинальному методу МКВП, синие квадраты и треугольники соответствуют методу МКВП-ФП с регулярной сеткой, выполняющемуся на ЦП (квадраты) и ГУ (треугольники). Голубые квадраты и треугольники соответствуют методу МКВП-ФП с адаптивной пространственной сектой с использованием центрального процессора и ГУ для вычислений соответственно. Штриховая линия на рисунке (а) отображает линейную и квадратичную зависимости от числа частиц. Штриховая линия на рисунке (б) отображает теоретическую зависимость ускорения (3.4), штрих-пунктирная линия отображает идеальную кривую эффективности распараллеливания  $R(p) = p$  — зависимость ускорения от числа вычислительных ядер.

большему ускорению метода и снижает время выполнения одного шага моделирования до  $t = 10^{-2}$  с. Зависимость времени расчета от количества частиц в случае адаптивных сеток имеет более сложный вид в связи с тем, что количество разбиений зависит не только от количества пакетов, но и от их взаимного расположения.

Эффективность распараллеливания оригинального метода МДВП при выполнении на многоядерных вычислительных системах в основном определяется эффективностью распараллеливания его части, ответственной за расчет куло-

новского взаимодействия, которая обладает рядом проблем, связанных с необходимостью пересылки большого объема данных между узлами вычислительной системы. Поэтому при расчетах на более, чем на 32 узлах кластера, время, затрачиваемое на пересылку данных, становится существенно больше, чем время выполняемых вычислений. Это приводит к отклонению от теоретических оценок ускорения. Дальнейшее увеличение количества узлов для системы из 1024 частиц не приводит к уменьшению времени работы алгоритма.

Для предложенного метода МДВП-ФП доминирующей частью вычислений являются расчеты на сетке и, следовательно, эффективность работы параллельного алгоритма на нескольких узлах будет определяться их параллельной реализацией. При малом числе узлов и равномерном распределении электронной плотности ускорение растет пропорционально количеству узлов с коэффициентом пропорциональности 1. При дальнейшем увеличении количества вычислительных узлов становится труднее обеспечить равномерную загрузку процессоров, что отражается на падении эффективности распараллеливания. Помимо разбалансированности вычислений между узлами, становятся существенными накладные расходы, связанные с параллельной реализацией расчета кулоновского взаимодействия. Предельное ускорение, достигнутое в наших расчетах для 128 узлов, достигает 40 раз по сравнению с однопроцессорной версией (рис. 3.4б).

### **3.5. Сравнение быстродействия методов МДВП-ФП и квантовой молекулярной динамики**

Моделирование равновесных свойств неидеальной плазмы является хорошей тестовой задачей для сравнения быстродействия алгоритмов МДВП-ФП и QMD. Все вычисления методом МДВП-ФП выполнялись с помощью программного кода, основанного на пакете параллельного МД моделирования LAMMPS

(версии № 18, сентябрь 2018 г.).

Моделирование методом МДПВ-ФП выполнялись на гибридном вычислительном кластере, который включает процессоры Intel Xeon E5-2620 и графические процессоры NVidia GeForce GTX 1070. Код был скомпилирован компилятором GCC 10.2.

Моделирование методом QMD было выполнено в работе [134] с использованием кода VASP [136], версия 5.2. Код был скомпилирован компилятором Intel Fortran (v.17.0.2) и запускался на вычислительном кластере из центральных процессоров, который содержал 64-128 ЦП Intel Xeon E5-2630v4.

Типичные параметры моделирования QMD и МДВП-ФП представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Основные параметры и сравнительные характеристики кодов МДВП-ФП и QMD для расчета равновесных траекторий, обсуждаемых в разделе 5.1.

	QMD	МДВП-ФП
Временной шаг моделирования	$10^{-16}$ s	$10^{-18}$ s
Количество шагов на одну траекторию	$10^4 - 10^5$	$10^5 - 10^6$
Длина траектории	1 – 10 ps	1 ps
Количество ЦП или ГУ на вычислительный узел	64 – 128	6 – 8
Среднее время вычислений	150 часов	15 часов
Время выполнения одного шага моделирования	9 с	0.09 с
Характерный размер моделируемой системы	64 – 256	256 – 512
Вычислительная сложность алгоритма	$O(N^3)$	$O(N) - O(N^2)$

Несмотря на то, что используемые программы запускались на различных вычислительных устройствах, в таблице дается общая информация об их характеристиках. Можно видеть, что моделирование МДВП-ФП может обрабатывать больше частиц, и асимптотическая сложность алгоритма намного лучше. Типичное время выполнения одного временного шага моделирования в 10 – 100

раз меньше для МДВП-ФП, поэтому в целом алгоритм МДВП-ФП быстрее, чем QMD для одного временного шага. С другой стороны, явная динамика электронов в МДВП-ФП требует примерно в 100 раз меньшего временного шага, поэтому общее время моделирования на траекторию для МДВП-ФП и классического QMD в приближении Борна-Оппенгеймера оказывается сопоставимым, тогда как МДВП-ФП обеспечивает гораздо более подробную картину динамики электронов.

## Глава 4

# Исследование термодинамических свойств равновесной неидеальной плазмы водорода и дейтерия

## 4.1. Основные состояния атома и молекулы водорода

Для демонстрации эффекта добавления обменно-корреляционного члена в методе МДВП-ФП рассмотрим сначала простые системы, такие как атом и молекула водорода.

Представление электрона одним гауссовым пакетом дает энергию основного состояния  $-0.424 E_h$  ( $E_h$  — энергия Хартри), что ниже точного значения  $-0.5 E_h$  на 15 % [95]. Этот результат можно улучшить, используя, например, несколько гауссианов на один электрон [102]. Поскольку у атома водорода только один электрон, добавление дополнительной члена (2.3) в методе МДВП-ФП не оказывает никакого влияния на получаемую энергию связи.

Роль добавочного члена (2.3) существенно проявляется при рассмотрении молекулы водорода. Энергия связи для двухатомной системы в зависимости от расстояния между атомами, полученная различными методами (МДВП с приближением Хартри, МДВП-ФП и eFF), показана на рисунке 4.1. Для всех показанных методов использовался один гауссиан на электрон, так что на больших расстояниях энергия связи стремится к энергии полностью диссоциированной молекулы водорода, которая превышает точное значение на  $2 \cdot (0.5 - 0.424) = 0,152 E_h$  из-за вышеупомянутой ошибки представления одиночного атома (см. красную кривую). Для наглядности результатов, эта энергия была вычтена для всех остальных кривых (они отмечены как “corrected”). Полученные значения

энергии сравнивались с точным расчетом.

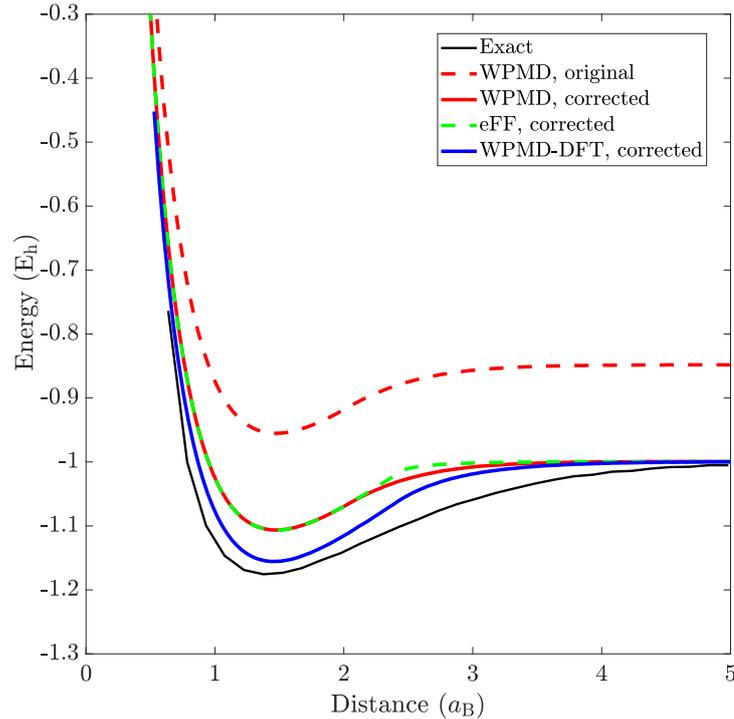


Рис. 4.1. Энергия связи молекулы  $H_2$  в зависимости от длины связи, полученная путем моделирования с использованием исходного алгоритма МДВП (пунктирная красная линия), то же самое с исправленной энергией изолированного двухатомного состояния (сплошная красная линия), метода eFF с коррекцией (пунктирная зеленая линия) и МДВП-ФП с коррекцией (сплошная синяя линия). Точное значение указано черной сплошной линией.

Среди всех рассмотренных вариаций метода молекулярной динамики с волновыми пакетами, гибридный подход МДВП-ФП обеспечивает наилучшее значение энергии диссоциации молекулы водорода, которое составляет  $0.155 E_h$  по сравнению с точным значением  $0.166 E_h$ . Оригинальный метод МДВП в приближении Хартри и eFF дают значение энергии  $0.107 E_h$ . Включение члена, ответственного за обменно-корреляционную энергию, в методе МДВП-ФП повышает точность представления молекулярного состояния водорода.

Как видно из рисунка 4.1, длина связи молекулы водорода хорошо воспроизводится всеми методами:  $1.49 a_B$  для МДВП с приближением Хартри (в [29] длина связи для МДВП равна  $1.47 a_B$ ) и  $1.47 a_B$  для МДВП-ФП. Точное значение составляет  $1.40 a_B$ .

Таким образом, добавление дополнительного члена  $E_a[n]$  к гамильтониану в методе МДВП-ФП не вносит изменений в расчет свойств одиночных атомов, но существенно повышает точность описания молекулярных состояний.

## 4.2. Уравнение состояния водородной плазмы

Для верификации метода МДВП-ФП и оценки области применимости выполнены расчеты внутренней энергии водородной плазмы в диапазоне температур  $T = 10^4 - 5 \cdot 10^4$  К и плотностей  $n_e = 10^{20} - 5 \cdot 10^{24}$  см<sup>-3</sup>. Моделирование выполнялось методами классической молекулярной динамики с потенциалом Кельба [67], оригинальным методом МДВП в приближении Хартри, предлагаемым новым методом МДВП-ФП, а также МДВП в приближении eFF. Полученные результаты сравнивались между собой и с расчетами, выполненными методом РИМС [121], результаты которых были приняты за эталонные значения. Для расчетов энергии плазмы методами МДВП, МДВП-ФП и eFF использовались алгоритмы, основанные на методе Монте-Карло, результаты которого эквиваленты молекулярно-динамическому моделированию в силу эргодической гипотезы.

Моделируемая система состояла из  $N_e = 512$  электронов и такого же числа ионов. В методе классической молекулярной динамики для достижения требуемой температуры использовался термостат Ланжевена, после чего выполнялось моделирование плазмы в микроканоническом ансамбле. Длина равновесной траектории для метода классической МД составляла от 160 фс до 4 пс в зависимости от плотности. В расчетах методом динамики волновых пакетов требуемая температура и минимальная энергия при заданных параметрах  $n_e$  и  $T$  достигалась методом Монте-Карло. Итоговое значение энергии вычислялось по множеству конфигураций, которые были приняты и соответствовали минимальной энергии системы в пределах 5% погрешности.

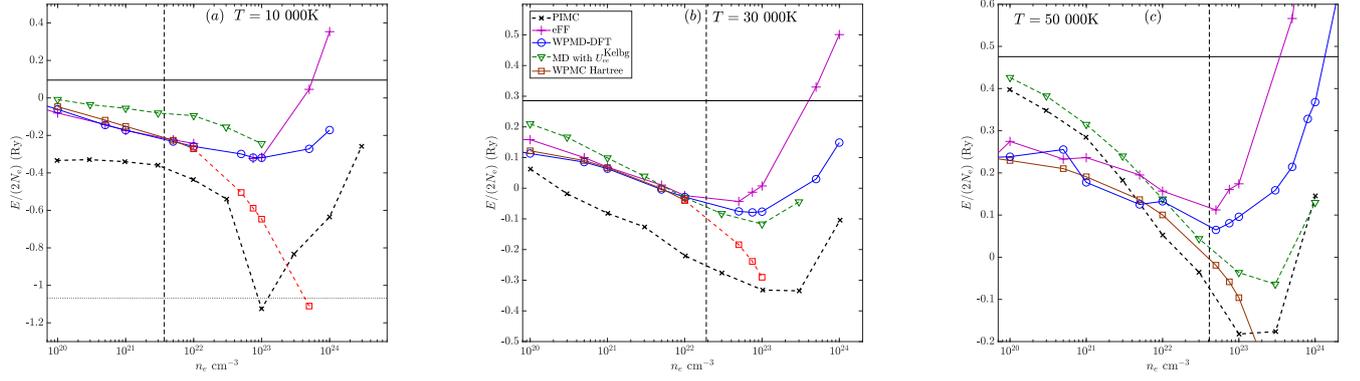


Рис. 4.2. Внутренняя энергия водородной плазмы на одну частицу для температур 10 000 К (а), 30 000 К (б) и 50 000 К (с). Синяя кривая соответствует значениям энергии, полученным в МКВП-ФП, коричневая — МКВП в приближении Хартри, зелёные треугольники соответствуют классической МД с потенциалом Кельба, фиолетовые крестики — eFF, черная кривая — метод PIMC [121]. Вертикальная пунктирная линия соответствует границе вырождения  $n_e \lambda_B^3 = 1$ . Красные штриховые линии соответствуют нефизичным конфигурациям системы в методе МКВП в приближении Хартри. Черная горизонтальная кривая соответствует энергии идеального газа  $E = 1.5k_B T$ .

Как видно из рисунка 4.2, при малых плотностях  $n_e < 10^{22} \text{ см}^{-3}$  значения энергии, полученные методами МДВП, МДВП-ФП, eFF и классической МД согласуются между собой в пределах погрешности расчета. Значительные различия в получаемых результатах начинают наблюдаться после значения параметра вырождения больше единицы. Метод МДВП в приближении Хартри не может воспроизводить корректное состояние плазмы для плотностей больше  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ , так как в моделируемой системе возникает нефизичная кластеризация электронной подсистемы, являющаяся вычислительным артефактом. Аналогичная ситуация возникает и для метода классической МД с потенциалом Кельба, но при больших плотностях  $n_e \sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . Полученный результат показывает, что плазменные системы с плотностью больше  $n_e > 10^{22} \text{ см}^{-3}$  находятся за пределами применимости оригинального метода МДВП и классической молекулярной динамики.

Внедрение дополнительного члена, описывающего обменно-корреляционную энергию, в метод МДВП-ФП позволяет расширить диапазон моделируемых систем и приводит к быстрому возрастанию внутренней энергии плазмы при плотностях  $n_e > 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . Результаты, получаемые методом МДВП-ФП, согласуются с первопринципными расчетами методом РИМС по положению минимума энергии и области возрастания энергии. Систематическое различие абсолютных значений энергии в методах МДВП-ФП и РИМС может быть связано с различной модельной энергией связанных состояний. Метод eFF в области низких плотностей совпадает с МДВП-ФП и МДВП в приближении Хартри, но возрастание энергии при высоких плотностях в методе eFF происходит быстрее, чем в МДВП-ФП.

### 4.3. Ударная адиабата дейтерия

Метод МДВП-ФП был применен также для расчета ударной адиабаты дейтерия. Общий подход к получению кривой Гюгонио описан в разделе 2.4 и может быть успешно реализован совместно с методом МДВП-ФП.

В качестве начальных параметров для решения уравнения Гюгонио использовалось состояние дейтерия с плотностью  $\rho = 0.167 \text{ г/см}^{-3}$  и температурой  $T = 22 \text{ K}$ . Выбор такого состояния обусловлен его широкой распространенностью в экспериментальных работах [7,48,51], что позволяет проводить прямое сравнение полученных кривых с экспериментальными данными.

Значения начального давления  $P_0$  и внутренней энергии  $E_0$ , соответствующие выбранным значениям плотности и температуры, равны  $P_0 = 1.24 \cdot 10^{-4} \text{ ГПа}$  и  $E_0 = -0.4996 \text{ Ha/atom}$ . В большинстве теоретических работ, посвященных расчету ударной адиабаты дейтерия, в качестве внутренней энергии начального состояния берется значение  $E_0 = -0.583725 \text{ Ha/atom}$ , соответствующее половине энергии изолированной молекулы  $D_2$ . Так как в методе

МДВП-ФП (как и в МДВП) энергия связи в атоме водорода завышена в силу выбранного типа волновых пакетов, то энергия изолированной молекулы  $D_2$  составляет 0.9992 Ha, что и определяет значение  $E_0$ .

Ударная адиабата рассчитывалась для диапазона температур  $2000 \text{ K} \leq T \leq 30000 \text{ K}$  и плотностей от  $n_e = 5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  ( $r_s = 3.1821 \text{ аВ}$ ) до  $n_e = 5 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$  ( $r_s = 1.47 \text{ аВ}$ ), где  $r_s = \sqrt[3]{3/(4\pi n_e)}$  — радиус ячейки Вигнера-Зейца. Для решения уравнения Гюгонио было выбрано 10 значений  $T_1$ , равномерно покрывающих заданный диапазон температур. Для каждого значения  $T_1$  выбиралось 10 значений электронной плотности. Сформированные пары значений  $(T, n_e)$  задавали основные параметры для МДВП-ФП моделирования.

Моделируемая система состояла из 512 ионов дейтерия и 512 электронов. Волновые пакеты были разделены на две группы по 256 пакетов с разными значениями спинов  $+\frac{1}{2}$  и  $-\frac{1}{2}$ .

В начальный момент времени частицы системы располагались в произвольном порядке в объеме, определяемом плотностью  $n_e$ , и с значениями скоростей, соответствующих требуемой температуре  $T$ . Далее выполнялось 30 000 шагов молекулярной динамики с временным шагом 0.001 фс с термостатом Нозе-Гувера. Это обеспечивало достижение равновесного распределения положений, скоростей и ширин волновых пакетов в моделируемой системе. Далее выполнялось 50 000 МД-шагов с аналогичным временным шагом, но без использования термостата. На протяжении этого времени проводился расчёт значений энергии  $E(n_e, T)$  и давления  $P(n_e, T)$ , а также их усреднение на протяжении всех этих шагов. В случае отличия начального значения полной энергии от конечного на более, чем 1%, для этой системы еще раз запускалось термостатирование с последующим повторением расчета в NVE-ансамбле. Это позволяло достичь погрешности наблюдаемых величин на уровне 7% для давления и  $< 1\%$  для энергии. Малая плотность и подобранные значения отражающего потенциала  $k = 0.1 \text{ KeV}/\text{Å}$  позволили получить систему со средней плотностью в централь-

ной области, близкой к задаваемой, и избавило от необходимости ее корректировать.

Для каждой температуры  $T_1$  проводилась аппроксимация функции  $H(v, T)$  квадратичным полиномом по параметру  $v$ . Значение плотности и давления, при котором  $H(v, T) = 0$ , представляет точку на ударной адиабате (рис. 4.3). Полученные значения  $P(\rho, T)$  представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Точки ударной адиабаты, посчитанные методом МДВП-ФП: сжимаемость; плотность дейтерия; электронная плотность; температура и давление. Жирным начертанием выделены параметры систем, для которых построены парные корреляционные функции (рис. 4.4) и выполнена визуализация ячейки моделирования (рис. 4.5).

$\rho/\rho_0$	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$n_e$ , 10 <sup>23</sup> /см <sup>3</sup>	$T$ , К	$P$ , ГПа
<b>3.03</b>	<b>0.51</b>	<b>1.51</b>	<b>2000</b>	<b>25</b>
3.30	0.55	1.65	4000	43
<b>3.63</b>	<b>0.61</b>	<b>1.81</b>	<b>6000</b>	<b>67</b>
4.05	0.68	2.02	8000	103
<b>4.29</b>	<b>0.72</b>	<b>2.14</b>	<b>10000</b>	<b>133</b>
4.38	0.73	2.19	12000	169
4.47	0.75	2.23	14000	205
4.50	0.75	2.25	16000	206
<b>4.40</b>	<b>0.74</b>	<b>2.20</b>	<b>20000</b>	<b>230</b>
4.41	0.74	2.20	25000	292
4.39	0.73	2.19	30000	320

На рисунке 4.3 показано сравнение ударной адиабаты, полученной методом МДВП-ФП, экспериментальными данными из работ [7, 8, 51] и результатами теоретических расчетов методами QMC [137], PIMC [109] и АМДВП [95].

Рассчитанная методом МДВП-ФП кривая Гюгионо демонстрирует максимальное значение сжимаемости дейтерия, равное  $\rho/\rho_0 \approx 4.5$ , что с точностью до

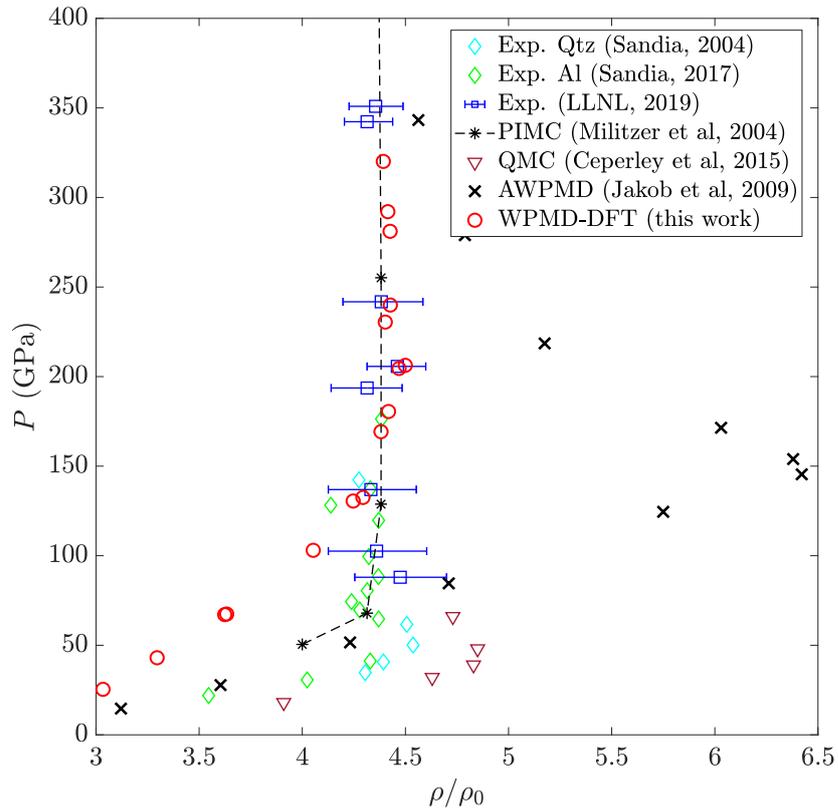


Рис. 4.3. Кривая Гюгонио для ударно сжатого дейтерия. Результаты моделирования методом МДВП-ФП (WPMD-DFT) представлены красными кружками, расчеты методом АМДВП (AWPMD) [97] — черные крестики, расчеты методами квантового Моте-Карло (QMC) [137] и Монте-Карло в терминах интегралов по траекториям (PIMC) [109] представлены треугольниками и черными звездами соответственно. Экспериментальные данные от Сандийской национальной лаборатории [7, 51] отражены в виде ромбов зелёного и бирюзового цвета. Эксперименты по лазерному сжатию вещества [8] представлены синими квадратами.

1% согласуется с экспериментальными данными из работы [7], в которой достигнута минимальная погрешность в определении состояния вещества за фронтом ударной волны. Значение этого параметра, полученное методом АМДВП [95], в 1.42 раза превышает наблюдаемое в данной работе. Расчеты методом квантового Монте-Карло [137] дают на 7% большее значение максимального сжатия, чем наблюдаемое в данной работе. Метод PIMC демонстрирует аналогичные МДВП-ФП результаты по данному параметру.

Характерной чертой полученных результатов в методе МДВП-ФП, особенно в области низких температур, является завышенное давление, как для

ударной адиабаты, так и для изоэнтропы сжатия. Возможной причиной этого является недостаточный размер системы, необходимый для нивелирования граничных эффектов, связанных с отражающим потенциалом, а также достаточно простая модель электронной волновой функции.

Также ударная адиабата, полученная методом МДВП-ФП, не имеет ярко выраженного загиба в области, близкой к пределу сжимаемости, наблюдаемого на экспериментальных данных и теоретических расчетах другими методами, за исключением РМС. Возможной причиной этого является несовершенство используемого обменно-корреляционного функционала (LDA), и при его замене на более точные приближения результаты будут более согласованы.

В дополнение к кривой Гюгонио, методом МДФП-ФП, были посчитаны парные корреляционные функции дейтерия для нескольких точек кривой Гюгонио (рис. 4.4a). Также было проведено сравнение парных корреляционных функций, полученные методом МДФП-ФП, с данными, полученными из QMC [137] (рис. 4.4b).

Рисунок 4.4a и соответствующие изображения ячейки моделирования, показанные на рисунке 4.5, демонстрируют переход от атомного к молекулярному состоянию дейтерия вдоль ударной адиабаты. Положения пиков на рисунке 4.4a совпадают с теоретическими значениями, соответствующими межатомному расстоянию в молекуле дейтерия. Видно, что для  $\rho = 0.51 \text{ г/см}^3$  и  $T = 2000 \text{ К}$  большая часть электронов расположена в молекулах  $D_2$ . Кроме того, корреляционная функция показывает, что молекулы частично упорядочены и состояние системы близко к аморфному. Рассчитанный коэффициент самодиффузии ионов в этом состоянии равен  $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ , что является довольно малым значением, но всё ещё не соответствующим молекулярному кристаллу.

На следующем снимке системы при  $\rho = 0.61 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 6000 \text{ К}$  молекулы менее упорядочены, и скорость ионизации увеличивается, что видно по большему количеству свободных электронов и ионизированных молекул.

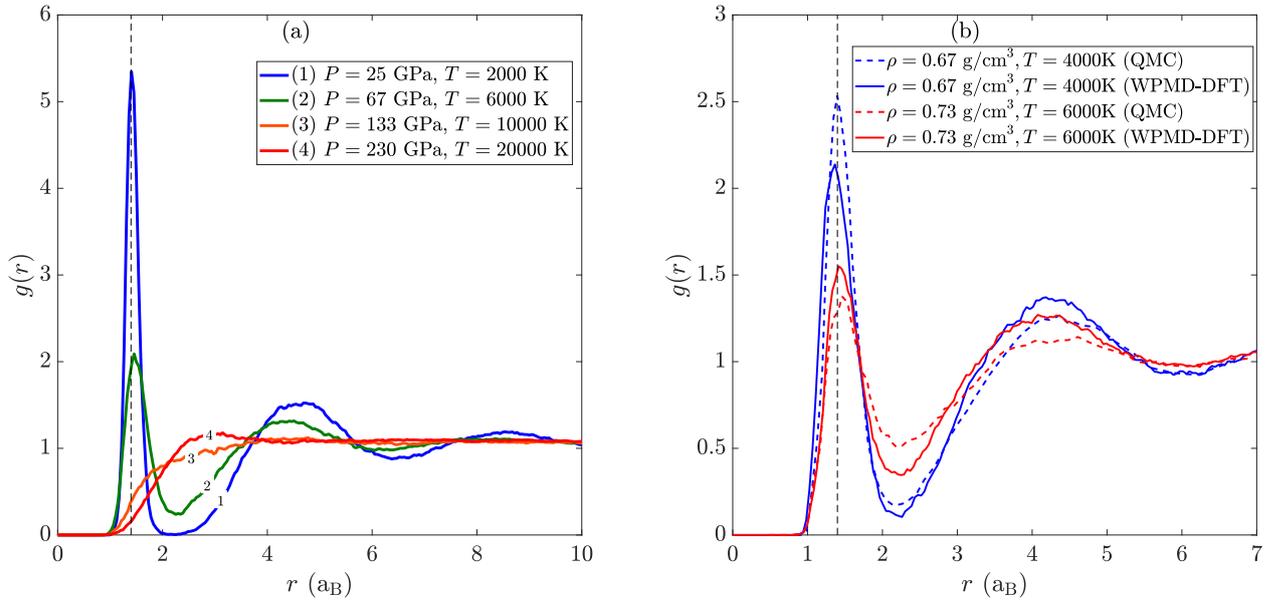
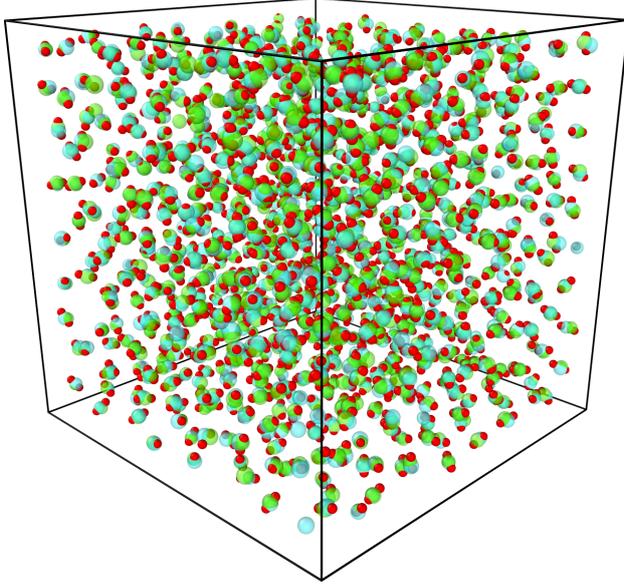


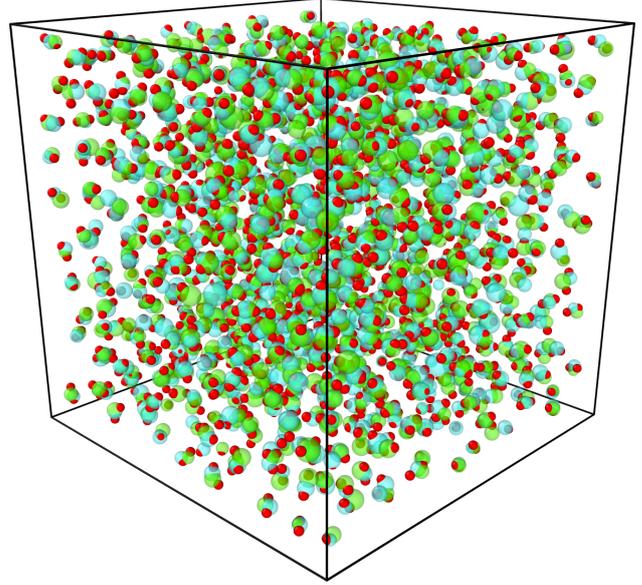
Рис. 4.4. Ион–ионная парная корреляционная функция в дейтерии для различных значений электронной плотности и температуры: (а) расчеты методом МДВП–ФП вдоль ударной адиабаты (см. таблицу 4.1), (б) данные расчетов методом МДВП–ФП (сплошные линии) в сравнении с результатами QMC [137] (пунктирные линии) для указанных значений температур и плотностей.

При  $\rho = 0.71 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 10000 \text{ К}$  доля молекул значительно уменьшается. Для  $\rho = 0.74 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 20000 \text{ К}$  система полностью ионизирована и не упорядочена. Коэффициент самодиффузии в этом случае равен  $5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ , что в 30 раз больше, чем при  $T = 2000 \text{ К}$ .

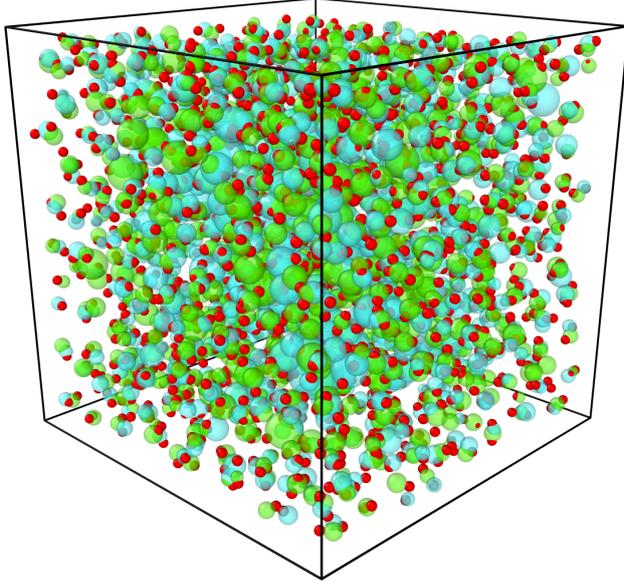
(a):  $\rho = 0.51 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 2000 \text{ К}$



(b):  $\rho = 0.61 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 6000 \text{ К}$



(c):  $\rho = 0.71 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 10000 \text{ К}$



(d):  $\rho = 0.74 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 20000 \text{ К}$

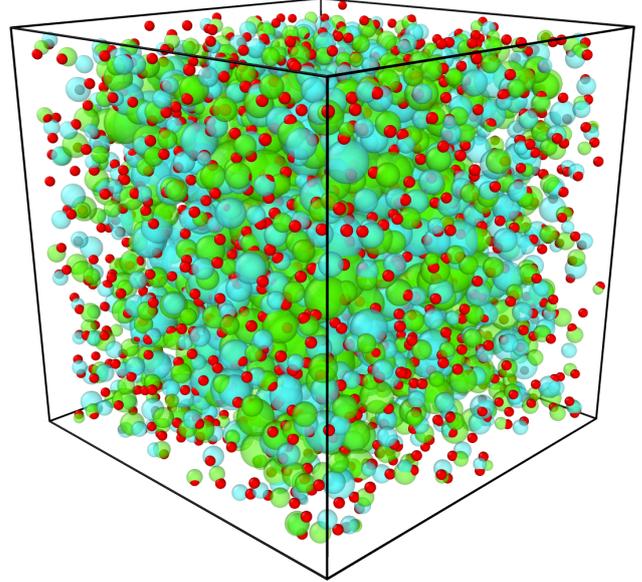


Рис. 4.5. Визуализация ячейки моделирования для различных плотностей и температур плазмы дейтерия. Параметры плазмы соответствуют рисунку 4.4а и таблице 4.1. Красные сферы представляют положения ионов, синие сферы — электроны со спиновой проекцией  $\frac{1}{2}$ , зеленые сферы — электроны со спиновой проекцией  $-\frac{1}{2}$ . Размеры электронных сфер соответствуют ширине волнового пакета.

# Исследование динамических и релаксационных процессов в неидеальной плазме водорода и дейтерия

## 5.1. Расчет изоэнтروпического сжатия дейтериевой плазмы

Метод МДВП-ФП был применён для расчета изоэнтропы сжатия дейтерия в пределах плотностей до  $10^{25}$  см<sup>-3</sup>. Чтобы оценить результаты расчётов, проведено сравнение с экспериментальными исследованиями дейтериевой плазмы при мегабарных давлениях, генерируемых квазиизэнтропическим сжатием, и с соответствующими моделями QMD.

Для расчётов кривой изоэнтропического сжатия в координатах  $P - \rho$  был применен новый предлагаемый в этой работе метод, описанный в разделе 2.4. Для проверки этого метода изоэнтропа была рассчитана также методом, основанным на решении уравнения Ферми-Зельдовича. Также для проверки корректности вычисляемых значений давления выполнялось моделирование дейтериевой плазмы, опираясь на исходные состояния систем (температура и плотность), полученные из квантовой молекулярной динамики (QMD) [11, 134].

Для получения кривой сжатия методом Ферми-Зельдовича, с использованием МДВП-ФП были посчитаны значения энергии  $E(\rho, T)$  и давления  $P(\rho, T)$  для 144 различных равновесных состояний дейтериевой плазмы (12 различных значений плотности и 12 значений температуры для каждой из них). Моделирование начиналось из произвольной конфигурации системы, содержащей 512 электронов и 512 ионов, определенной плотностью  $n_e = N_e/V$  и темпе-

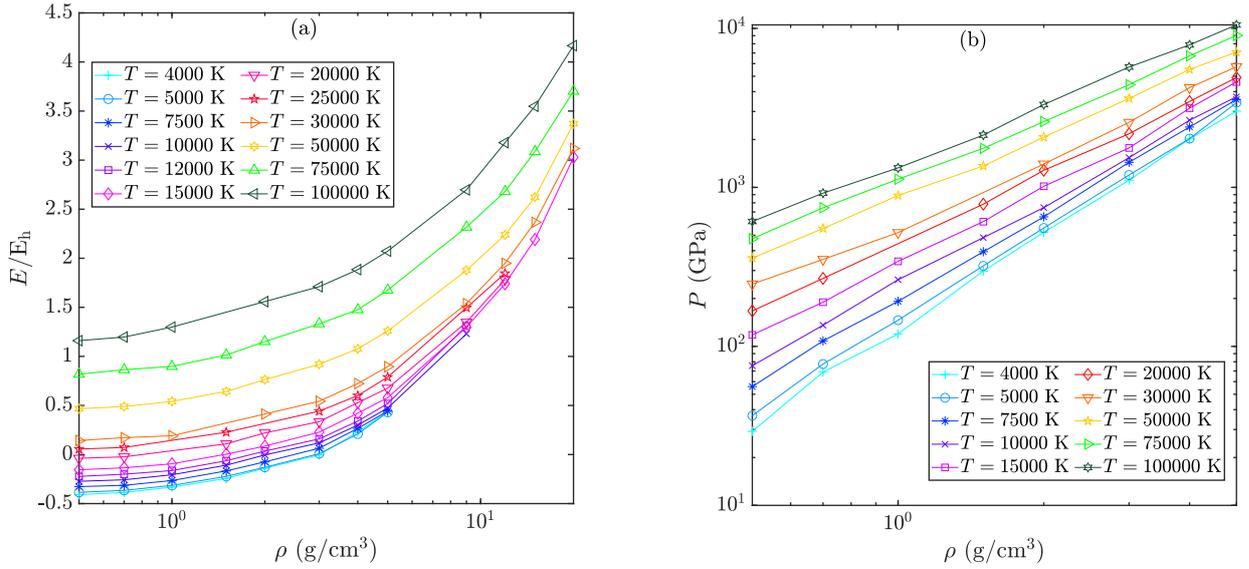


Рис. 5.1. Изотермы дейтерия, рассчитанные методом МДВП-ФП: (а) внутренняя энергия, (б) давление.

ратурой  $T$ . Для достижения требуемой температуры использовался термостат Нозе-Гувера в течении 100 фс. После достижения требуемой температуры моделирование продолжалось в микроканоническом ансамбле до достижения траекторией длины в  $\sim 1$  пс. Значения энергии и давления получались путем усреднения соответствующих величин по всей равновесной траектории. В дополнение к энергии и давлению также вычислялась электронная плотность во внутренней области ячейки по формуле (2.14), которая использовалась для коррекции наблюдаемых термодинамических значений.

Рассчитанные сетки значений  $P(\rho, T)$  и  $E(\rho, T)$  (рис. 5.1) интерполировались сплайнами, после чего выполнялось численное решение уравнения Ферми-Зельдовича (2.16). В качестве начальной точки была взята плотность  $\rho = 1.09$  г/см<sup>3</sup>, соответствующая экспериментальным данным и температура  $T = 6900$  К, что соответствует начальной температуре, в аналогичных расчётах квантовой молекулярной динамики. Кривая, соответствующая искомой изоэнтропе, полученной методом Ферми-Зельдовича, представлена на рисунке 5.2

черной штрихпунктирной кривой.

Метод неравновесного расчета изоэнтропы, предложенный в этой работе, был применен для двух стартовых точек. В первом случае начало сжатия выполнялось из плотности  $\rho = 1.09 \text{ г/см}^3$  и температуры  $T = 6900 \text{ К}$ , соответствующих параметрам используемым для решения уравнения Ферми-Зельдовича. Во втором случае плотность была взята та же, но начальная температура варьировалась таким образом, чтобы при выбранной плотности рассчитываемое значение соответствовало наблюдаемому в эксперименте. Это было достигнуто при температуре  $T = 1000 \text{ К}$ , которая и была использована во втором случае.

Моделирование начиналось из равновесного состояний плазмы, состоящей из 512 электронов и 512 ионов при заданной плотности и температуре. В течение 100 фс происходило сжатие вещества путем смещения нуля ограничивающего систему потенциала внутрь ячейки. Сжатие происходило со скоростью  $0.002 \text{ \AA/фс}$  для обеспечения постоянства энтропии в процессе сжатия. После компрессии на протяжении 10 фс выполнялось моделирование системы без внешних возмущений. Этот этап необходим для релаксации моделируемой системы после сжатия. По истечению 10 фс, в течение последующих 20 фс выполнялся расчёт термодинамических параметров системы и средней электронной плотности (2.14) в середине ячейки, с последующим усреднением. Полученные средние значения давления и плотности наносились на график  $P(\rho)$  в виде одной точки. Полученная конфигурация системы рассматривалась как начальная и процесс сжатие-усреднение-релаксация повторялся. Алгоритм выполнялся до тех пор, пока не была достигнута плотность плазмы  $\rho = 15 \text{ г/см}^3$ . Полученные изоэнтропы сжатия представлены на рисунке 5.2 зеленой ( $T = 6900 \text{ К}$ ) и красной ( $T = 1000 \text{ К}$ ) линиями.

Значения давлений, рассчитанные методом МДВП-ФП, для конфигураций систем, аналогичных используемым в МФП, систематически завышены, в сравнении с результатами первопринципных расчётов. Подобная ситуация на-

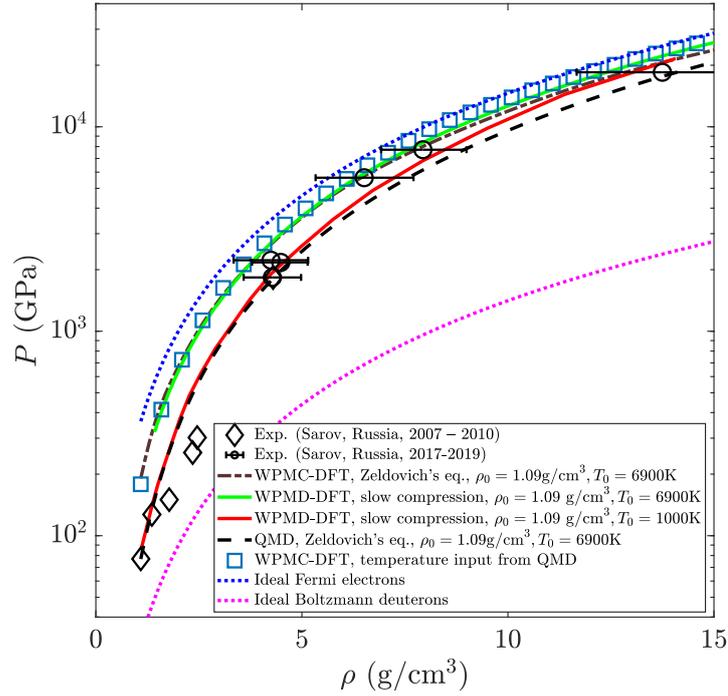


Рис. 5.2. Изоэнтропы ударно сжатого дейтерия в плоскости  $P - \rho$ , рассчитанные различными численными методами. Синие квадраты представляют функцию  $P(\rho)$ , оцененную с помощью МДВП-ФП для точек плотность-температура из [134]. Зелёная и красная линии соответствуют изоэнтропам, полученным методом МДВП-ФП в процессе медленного сжатия при различных стартовых условиях. Коричневая штрихпунктирная кривая соответствует решению уравнения Ферми-Зельдовича ( $\rho = 1.09 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 6900 \text{ К}$ ) для множества равновесных конфигураций, посчитанных методом МДВП-ФП. Черная штриховая линия соответствует аналогичным расчетам QMD [134]. Черные ромбы и кружки соответствуют экспериментальным данным из [6, 10, 57, 59, 138, 138]. Розовые и синие пунктирные линии представляют идеальное давление газа Больцмана и Ферми соответственно.

блюдается для изоэнтроп (зеленая и коричневая кривые на рисунке 5.2), полученных методом медленного сжатия и Ферми-Зельдовича с начальной точкой  $\rho_0 = 1.09 \text{ г/см}^3$ ,  $T_0 = 6900 \text{ К}$ . Для согласования давления с экспериментальными значениями, равными 77 ГПа, начальная температура моделируемой системы в методе МДВП-ФП должна составлять  $\sim 1000 \text{ К}$ . Соответствующая изоэнтропа (красная кривая на рисунке 5.2) хорошо согласуется со всеми экс-

периментальными точками при давлениях выше  $10^3$  ГПа в пределах экспериментальной погрешности и расположена слегка выше изоэнтропы, полученной в расчетах МФП. Пунктирная синяя линия показывает давление электронного идеального ферми-газа, подтверждая сильное влияние эффектов вырождения вдоль кривой сжатия.

## 5.2. Моделирование электрон-ионной релаксация в неизотермической неидеальной плазме

Для демонстрации способности метода МДВП-ФП моделировать динамические процессы в электронной и ионной подсистемах одновременно проведены вычисления времен температурной электрон-ионной релаксации. Двухтемпературное состояние плазмы может быть получено путем нагрева вещества фемтосекундными лазерными импульсами. Как отмечалось ранее, для неидеальной плазмы время релаксации не может быть предсказано существующими теоретическими моделями и должно быть рассчитано с помощью атомистического моделирования. Примеры таких вычислений с использованием классической МД приведены в [17, 18].

Для вычисления времён релаксации была проведено моделирование методами МДВП-ФП и МДФП в приближении Хартри полностью ионизированной плазмы. Моделируемая система состояла из 256 ионов и такого же количества электронов. Соотношение масс между ионами и электронами  $m_i/m_e$  было выбрано равным 20 и 100. Как показано в [17], уменьшение массы ионов не влияет на результаты для термодинамических свойств, тогда как время релаксации имеет почти линейную зависимость от соотношения масс.

Моделирование процесса релаксации начиналось с равновесного состояния водородной плазмы с концентрацией электронов  $n_e = 10^{22}$  см<sup>-3</sup> и температурой  $T = 30000$  К. Вывод системы из температурного равновесия выполнялся путем

изменения скорости всех электронов в 1.05 раза и ионов в 0.5 раза. Затем выполнялось примерно  $3 \cdot 10^5$  временных шагов в методе МДВП-ФП с шагом по времени  $\delta t = 0.001\tau_{pl}$ , где  $\tau_{pl} = 2\pi/\omega_{pl} = (\pi m_e)^{1/2}(n_e e^2)^{-1/2}$  — период электронных плазменных колебаний. Для электронной плотности  $n_e = 10^{22} \text{ см}^{-3}$  период колебаний составляет  $\tau_{pl} \approx 1.11$  фс.

Расчет температуры ионов выполнялся с использованием классического выражения. Для электронов расчёт температуры включал дополнительный вклад от степени свободы, связанной с шириной волнового пакета  $s$ :

$$T_i = \frac{1}{3m_i} \sum_{k=1}^{N_i} \mathbf{p}_k^2, \quad T_e = \frac{1}{4m_e} \sum_{k=1}^{N_e} (\mathbf{p}_k^2 + p_{sk}^2). \quad (5.1)$$

Для уменьшения статистической погрешности результаты моделирования усреднялись по 16-ти статистически независимым МДВП-ФП траекториям. На рисунке 5.3а показана эволюция температур ионов  $T_i$  и электронов  $T_e$  в процессе релаксации. Рисунок 5.3б показывает динамику изменения разности температур  $\Delta T = T_e - T_i$  от времени. Из рисунка 5.3а видно, что для соотношения масс  $m_i/m_e = 20$  тепловое равновесие наблюдается через  $t_{rel} \approx 130\tau_{pl} = 144 \pm 10$  фс, что соответствует  $13 \pm 1$  фс для реальной водородной плазмы.

На рисунке 5.3б видно две стадии релаксации  $\Delta T$ . На первой стадии наблюдается быстрая релаксация температур с возрастанием степени корреляций между электронами и ионами. В работе [17] это стадия упоминается как “небольцмановская релаксация”. Вторая стадия характеризуется экспоненциальным затуханием разности температур  $\Delta T = \Delta T_0 \exp(-t/\tau_B)$ , отраженной на рисунке соответствующими аппроксимациями. Время релаксации  $\tau_B$  для моделируемых систем составило  $55 \pm 3$  фс для МДВП с соотношением масс  $m_i/m_e = 20$ ,  $58 \pm 8$  фс для МДВП-ФП с  $m_i/m_e = 20$  и  $250 \pm 20$  фс for МДВП-ФП с  $m_i/m_e = 100$ .

Полученные результаты показывают, что метод МДВП-ФП даёт приемлемые результаты времён температурной релаксации, но точности получаемых

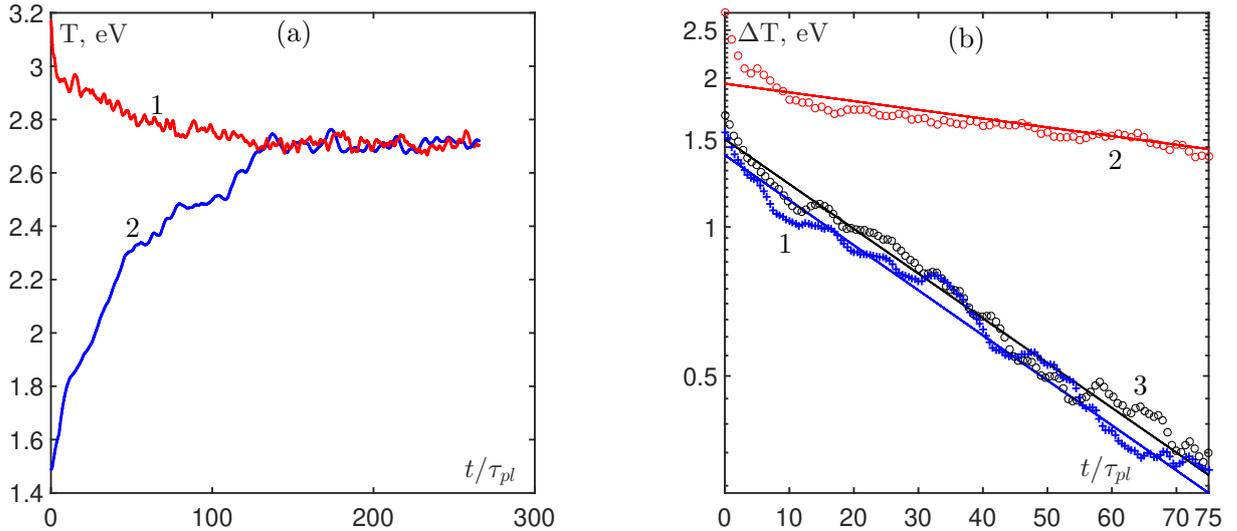


Рис. 5.3. а) Зависимость температуры электронов (1) и ионов (2) от времени, полученной методом МДВП в приближении Хартри, для электронной плотности  $n_e = 10^{22} \text{ см}^{-3}$ , и соотношения масс  $m_i/m_e = 20$ . б) Эволюция разности температур  $\Delta T = T_e - T_i$  от времени: МДВП-ФП моделирование для соотношения масс  $m_i/m_e = 20$  (1) and  $m_i/m_e = 100$  (2), МДВП в приближении Хартри с  $m_i/m_e = 20$  соответствует кривой (3). Сплошные линии отражают экспоненциальную аппроксимацию расчётных кривых.

значений методами МДВП и МДВП-ФП в представленных расчетах пока не позволяют найти между ними статистически существенной разницы. Рассмотрение более плотных систем, а также увеличение объёма усреднений возможно позволит увидеть различия.

Тем не менее, данный расчет наглядно показывает преимущество методов семейства МДВП, так как моделирование процесса электрон-ионной релаксации невозможно в методах, не способных в явном виде учитывать динамику электронной подсистемы, таких как QMD и PIMC. Учитывая более высокую точностью представления состояний плазмы в методе МДВП-ФП по сравнению с МДВП, можно сделать вывод, что МДВП-ФП является практически уникальным методом моделирования, способным исследовать неравновесные процессы в плазме с концентрацией электронов более  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

## Заключение

В результате выполнения работы получены следующие результаты:

1. Предложена модель неидеальной электрон-ионной плазмы МДВП-ФП, основанная на представлении электронов в форме гауссовских волновых пакетов и учете обменно-корреляционного взаимодействия, выраженного через функционал электронной плотности. Показано, что использование отражающих граничных условий позволяет решить проблему расплывания волновых пакетов, а влияние этого типа граничных условий на измеряемые характеристики плазмы можно учесть за счет анализа профиля электронной плотности внутри расчетной ячейки.
2. На базе модели МДВП-ФП разработан метод компьютерного моделирования неидеальной плазмы и плотного разогретого вещества. Показано, что расчет обменно-корреляционного взаимодействия может быть ускорен за счет использования адаптивной пространственной сетки, а также применения графических ускорителей (ГУ). Совокупное применение адаптивных сеток и ГУ позволяет сократить время вычислений на 3 – 4 порядка величины, а интеграция алгоритма МДВП-ФП в пакет LAMMPS позволяет выполнять расчеты на суперкомпьютерных кластерах с ускорением до 40 раз на 128 вычислительных узлах. Асимптотика зависимости времени расчета от числа частиц ограничена квадратичной функцией.
3. С помощью метода МДВП-ФП исследованы равновесные свойства неидеальной плазмы водорода и дейтерия. На примере молекулы водорода показано, что учет обменно-корреляционного взаимодействия улучшает точность моделирования многоэлектронных систем. Расчет уравнения состояния неидеальной плазмы водорода показывает преимущества метода в области концентраций электронов  $10^{22} - 10^{24} \text{ см}^{-3}$  и дает качественное

совпадение с расчетами более высокого уровня методом РМС. Расчет ударной адиабаты дейтерия демонстрирует хорошее согласие с имеющимися экспериментальными данными.

4. На примере расчетов изоэнтропы сжатия плазмы дейтерия и электрон-ионной релаксации в неизотермической неидеальной плазме водорода продемонстрирована способность метода МДВП-ФП моделировать динамические и неравновесные процессы вне адиабатического приближения. Данная способность, в совокупности с удовлетворительным согласием с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными по равновесным свойствам неидеальной плазмы, делает МДВП-ФП уникальным расчетным методом в области высоких плотностей, где подходы классической молекулярной динамики и метода волновых пакетов без учета обменно-корреляционных эффектов оказываются неприменимыми.

## Список литературы

1. Measurement of the electric conductivity of tungsten in a continuous liquid-to-gas transition / VN Korobenko, AD Rakhel, AI Savvatimskiy, VE Fortov // *Plasma Physics Reports*. — 2002. — Vol. 28, no. 12. — Pp. 1008–1016.
2. *Jüttner, Burkhard*. Cathode spots of electric arcs / Burkhard Jüttner // *J. Phys. D*. — 2001. — Vol. 34, no. 17. — P. R103.
3. An experiment to measure the electron–ion thermal equilibration rate in a strongly coupled plasma / JM Taccetti, RP Shurter, JP Roberts et al. // *J. Phys. A*. — 2006. — Vol. 39, no. 17. — P. 4347.
4. Plasmon-Enhanced Electron Acceleration in Intense Laser Metal-Cluster Interactions / Th. Fennel, T. Döppner, J. Passig et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Apr. — Vol. 98. — P. 143401.
5. *Sitnikov, D. S.* Time-resolved interference microscopy for studying nonideal plasma formed by high-power femtosecond laser pulses / D. S. Sitnikov // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2019. — Vol. 1421. — P. 012001.
6. Phase transition in a strongly nonideal deuterium plasma generated by quasi-isentropical compression at megabar pressures / V. E. Fortov, R. I. Ilkaev, V. A. Arinin et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99, no. 18. — P. 185001.
7. *Knudson, M. D.* High-precision shock wave measurements of deuterium: Evaluation of exchange-correlation functionals at the molecular-to-atomic transition / M. D. Knudson, M. P. Desjarlais // *Phys. Rev. Lett.* — 2017. — Vol. 118, no. 3. — P. 035501.
8. Shock compression of liquid deuterium up to 1 TPa / A. Fernandez-Pañella, M. Millot, D. E. Fratanduono et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2019. — Vol. 122, no. 25. — P. 255702.
9. Polarized angular-dependent reflectivity and density-dependent profiles of

- shock-compressed xenon plasmas / Y. Zaporozhets, V. Mintsev, V. Fortov et al. // *Phys. Rev. E*. — 2019. — Apr. — Vol. 99. — P. 043202.
10. Dynamics of supernova bounce in laboratory / S. I. Blinnikov, R. I. Ilkaev, M. A. Mochalov et al. // *Phys. Rev. E*. — 2019. — Vol. 99, no. 3. — P. 033102.
  11. Quasi-Isentropic Compression of a Nonideal Plasma of Deuterium and its Mixture with Helium at Pressures up to 250 GPa / MA Mochalov, RI Il'kaev, VE Fortov et al. // *J. Exp. Theor. Phys.* — 2021. — Vol. 132, no. 6. — Pp. 985–998.
  12. The interaction of laser radiation with strongly coupled plasmas / Yu. B. Zaporozhets, V. B. Mintsev, H. Reinholz, G. Röpke // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2021. — Vol. 1787. — P. 012048.
  13. *Фортов, ВЕ. Физика неидеальной плазмы. Монография / ВЕ Фортов, АГ Храпак, ИТ Якубов. — Физматлит, 2010.*
  14. *Gryaznov, V. K. Thermodynamics of hydrogen and helium plasmas in megabar and multi-megabar pressure range under strong shock and isentropic compression / V. K. Gryaznov, I. L. Iosilevskiy, V. E. Fortov // Plasma Phys. Controlled Fusion. — 2015. — Vol. 58, no. 1. — P. 014012.*
  15. *Gryaznov, V. K. Thermodynamic Properties of Hydrogen Plasma to Megabars / V. K. Gryaznov, I. L. Iosilevskiy // Contrib. Plasma Phys. — 2016. — Vol. 56, no. 3-4. — Pp. 352–360.*
  16. *Hansen, J. P. Microscopic simulation of a strongly coupled hydrogen plasma / J. P. Hansen, I. R. McDonald // Phys. Rev. A. — 1981. — Vol. 23. — Pp. 2041–2059.*
  17. *Morozov, I. V. Collisions and plasma waves in nonideal plasmas / I. V. Morozov, G. E. Norman // J. Exp. Theor. Phys. — 2005. — Vol. 100, no. 2. — Pp. 370–384.*
  18. Molecular Dynamics Simulations of Electron-Ion Temperature Equilibration in an SF<sub>6</sub> Plasma / L. X. Benedict, J. N. Glosli, D. F. Richards et al. // *Phys.*

- Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 205004.
19. *Mayorov, Sergey Alekseevich.* Computation of Temperature and Pressure Fluctuations in the Coulomb System / Sergey Alekseevich Mayorov // *High Temperature.* — 2014. — Vol. 52, no. 4. — Pp. 609–611.
  20. Pressure fluctuations in nonideal nondegenerate plasma / R.G. Bystryi, Ya.S. Lavrinenko, A.V. Lankin et al. // *High Temp.* — 2014. — Vol. 52, no. 4. — Pp. 475–482.
  21. Molecular dynamics calculation of thermal conductivity and shear viscosity in two-component fully ionized strongly coupled plasma / AA Bobrov, SY Bronin, AB Klyarfeld et al. // *Physics of Plasmas.* — 2020. — Vol. 27, no. 1. — P. 010701.
  22. Molecular dynamics simulation of ion binding in aqueous solution of 18-crown-6 ether / IK Bakulin, ND Kondratyuk, AV Lankin, GE Norman // *J. Phys. Conf. Ser.* — 2021. — Vol. 1787, no. 1. — P. 012010.
  23. *Holst, Bastian.* Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations / Bastian Holst, Ronald Redmer, Michael P. Desjarlais // *Phys. Rev. B.* — 2008. — May. — Vol. 77. — P. 184201.
  24. *Norman, Genri E.* Metastable molecular fluid hydrogen at high pressures / Genri E Norman, Ilnur M Saitov, Roman A Sartan // *Contrib. Plasma Phys.* — 2019. — Vol. 59, no. 6. — P. e201800173.
  25. *Minakov, DV.* Thermophysical properties of liquid molybdenum in the near-critical region using quantum molecular dynamics / DV Minakov, MA Paramonov, PR Levashov // *Phys. Rev. B.* — 2021. — Vol. 103, no. 18. — P. 184204.
  26. *Kohn, Walter.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects / Walter Kohn, Lu Jeu Sham // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140, no. 4A. — P. A1133.
  27. Thermodynamics of hot dense H-plasmas: path integral Monte Carlo simulations and analytical approximations / V. S. Filinov, M. Bonitz, W. Ebeling,

- V. E. Fortov // *Plasma Phys. Controlled Fusion*. — 2001. — Vol. 43, no. 6. — P. 743.
28. Militzer, B. Path integral Monte Carlo simulation of the low-density hydrogen plasma / B. Militzer, D. M. Ceperley // *Phys. Rev. E*. — 2001. — Vol. 63, no. 6. — P. 066404.
29. Klakow, D. Semiclassical molecular dynamics for strongly coupled Coulomb systems / D. Klakow, C. Toepffer, P.-G. Reinhard // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101. — Pp. 10766–10774.
30. Wave packet simulation of dense hydrogen / B. Jakob, P.-G. Reinhard, C. Toepffer, G. Zwicknagel // *Phys. Rev. E*. — 2007. — Vol. 76. — P. 036406.
31. Valuev, I A. Extension of the wave packet molecular dynamics method towards the accurate quantum simulations of electron dynamics / I A Valuev, I V Morozov // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2015. — Vol. 653, no. 1. — P. 012153.
32. Su, J. T. Excited Electron Dynamics Modeling of Warm Dense Matter / J. T. Su, W. A. Goddard III // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99. — P. 185003.
33. Fedorov, Ilya D. Nonadiabatic effects and excitonlike states during the insulator-to-metal transition in warm dense hydrogen / Ilya D Fedorov, Nikita D Orekhov, Vladimir V Stegailov // *Phys. Rev. B*. — 2020. — Vol. 101, no. 10. — P. 100101.
34. Биттенкорт, Жозе А. Основы физики плазмы / Жозе А Биттенкорт. — 2009.
35. Голант В.Е. Жилинский А.П., Сахаров И.Е. Основы физики плазмы / Сахаров И.Е. Голант В.Е., Жилинский А.П. — "Лань 2011.
36. Shock-Compression Experiments and Reflectivity Measurements in Deuterium up to 3.5 Mbar using the Nova Laser / GW Collins, PM Celliers, DM Gold et al. // *Contrib. Plasma Phys.* — 1999. — Vol. 39, no. 1-2. — Pp. 13–16.
37. Shock-induced transformation of liquid deuterium into a metallic fluid /

- PM Celliers, GW Collins, LB Da Silva et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 84, no. 24. — P. 5564.
38. Direct observation of an abrupt insulator-to-metal transition in dense liquid deuterium / Marcus D Knudson, Michael P Desjarlais, Andeas Becker et al. // *Science.* — 2015. — Vol. 348, no. 6242. — Pp. 1455–1460.
39. *Mintsev, VB.* Reflectivity of dense plasma / VB Mintsev, Yu B Zaporozhets // *Contrib. Plasma Phys.* — 1989. — Vol. 29, no. 4-5. — Pp. 493–501.
40. Коэффициент отражения плотной плазмы ксенона в красной области спектра (694 нм) / ЮБ Запорожец, ВБ Минцев, ВК Грязнов, ВЕ Фортвов // *В сб. "Физика экстремальных состояний-2002" под ред. Фортвова ВЕ—Черноголовка: Изд. ИПХФ РАН.* — 2002. — Pp. 188–189.
41. *Berkovsky, MA.* Skin effect and reflectivity in strongly coupled plasmas / MA Berkovsky, Yu K Kurilenkov, HM Milchberg // *Physics of Fluids B: Plasma Physics.* — 1992. — Vol. 4, no. 8. — Pp. 2423–2428.
42. On the dense plasma reflectivity and skin depth at strong coupling / Yu K Kurilenkov, MA Berkovsky, S Hocini, MA Skowronek // *J. Phys. B.* — 1995. — Vol. 28, no. 10. — P. 2021.
43. *Desjarlais, Michael Paul.* Density functional calculations of the reflectivity of shocked xenon with ionization based gap corrections / Michael Paul Desjarlais // *Contrib. Plasma Phys.* — 2005. — Vol. 45, no. 3-4. — Pp. 300–304.
44. Atomistic Modeling of Warm Dense Matter in the Two-Temperature State / GE Norman, SV Starikov, VV Stegailov et al. // *Contrib. Plasma Phys.* — 2013. — Vol. 53, no. 2. — Pp. 129–139.
45. Ab initio calculation of shocked xenon reflectivity / G Norman, I Saitov, V Stegailov, P Zhilyaev // *Phys. Rev. E.* — 2015. — Vol. 91, no. 2. — P. 023105.
46. Electron-ion equilibration in a strongly coupled plasma / A Ng, P Celliers, G Xu, A Forsman // *Phys. Rev. E.* — 1995. — Vol. 52, no. 4. — P. 4299.
47. X-ray diffraction from a dense plasma / David Riley, NC Woolsey, D McSherry

- et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 84, no. 8. — P. 1704.
48. Equation-of-state data for molecular hydrogen and deuterium at shock pressures in the range 2–76 GPa (20–760 kbar) a / W. J. Nellis, A. C. Mitchell, M. Van Thiel et al. // *The Journal of chemical physics.* — 1983. — Vol. 79, no. 3. — Pp. 1480–1486.
49. Measurements of the equation of state of deuterium at the fluid insulator-metal transition / G. W. Collins, L. B. Da Silva, P. Celliers et al. // *Science.* — 1998. — Vol. 281, no. 5380. — Pp. 1178–1181.
50. Shock compression of liquid deuterium up to 109 GPa / G. V. Boriskov, A. I. Bykov, R. Il'kaev et al. // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 71, no. 9. — P. 092104.
51. Principal Hugoniot, reverberating wave, and mechanical reshock measurements of liquid deuterium to 400 GPa using plate impact techniques / M. D. Knudson, D. L. Hanson, J. E. Bailey et al. // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 69, no. 14. — P. 144209.
52. Electronic energy gap of molecular hydrogen from electrical conductivity measurements at high shock pressures / W. J. Nellis, A. C. Mitchell, P. C. McCandless et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1992. — Vol. 68, no. 19. — P. 2937.
53. Thermodynamic properties and electrical conductivity of hydrogen under multiple shock compression to 150 GPa / V. Ya. Ternovoi, A. S. Filimonov, V. E. Fortov et al. // *Physica B: Condensed Matter.* — 1999. — Vol. 265, no. 1-4. — Pp. 6–11.
54. Direct observation of an abrupt insulator-to-metal transition in dense liquid deuterium / Marcus D. Knudson, Michael P. Desjarlais, Andeas Becker et al. // *Science.* — 2015. — Vol. 348, no. 6242. — Pp. 1455–1460.
55. *Dias, Ranga P.* Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen / Ranga P. Dias, Isaac F. Silvera // *Science.* — 2017. — Vol. 355, no. 6326. — Pp. 715–718.

56. Insulator-metal transition in dense fluid deuterium / Peter M. Celliers, Marius Millot, Stephanie Brygoo et al. // *Science*. — 2018. — Vol. 361, no. 6403. — Pp. 677–682.
57. Измерение сжимаемости дейтериевой плазмы при давлении 1800 ГПа / М.А. Мочалов, Р.И. Илькаев, В.Е. Фортов et al. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2010. — Vol. 92, no. 5. — Pp. 336–340.
58. Conductivity and permittivity of hydrogen under isentropic magnetic compression up to 3 Mbar / G. V. Boriskov, S. I. Belov, A. I. Bykov et al. // *Journal of Low Temperature Physics*. — 2010. — Vol. 159, no. 1. — Pp. 307–310.
59. Квазиизэнтропическая сжимаемость дейтерия в области давлений около 12 ТПа / М.А. Мочалов, Р.И. Илькаев, В.Е. Фортов et al. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. — 2018. — Vol. 107, no. 3. — Pp. 173–179.
60. Analysis of Zero-Point Isotherm of Hydrogen Isotopes in the Ultrahigh Pressure Range / G. V. Boriskov, A. I. Bykov, N. I. Egorov et al. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2020. — Vol. 130, no. 2. — Pp. 183–197.
61. *Van Thiel, M.* Shock compression of liquid hydrogen / M Van Thiel, BJ Alder // *Molecular Physics*. — 1966. — Vol. 10, no. 5. — Pp. 427–435.
62. Shock-wave compression of liquid deuterium to 0.9 Mbar / M Van Thiel, M Ross, BL Hord et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 1973. — Vol. 31, no. 16. — P. 979.
63. *Frenkel, Daan.* Understanding molecular simulation: from algorithms to applications / Daan Frenkel, Berend Smit. — Elsevier, 2001. — Vol. 1.
64. *Norman, GE.* Electrical conductivity of nonideal plasma / GE Norman, AA Valuev // *Plasma Physics*. — 1979. — Vol. 21, no. 6. — P. 531.
65. *Валуев, Александр Афанасьевич.* Метод молекулярной динамики в теории электронных коэффициентов переноса неидеальной плазмы /

- Александр Афанасьевич Валуев, Генри Эдгарович Норман // *Теплофизика высоких температур*. — 1977. — Vol. 15, no. 4. — Pp. 689–694.
66. *Matthey, Thierry*. Framework design, parallelization and force computation in molecular dynamics / Thierry Matthey. — Citeseer, 2002.
67. *Filinov, A. V.* Improved Kelbg potential for correlated Coulomb systems / A. V. Filinov, M. Bonitz, W. Ebeling // *J. Phys. A*. — 2003. — Vol. 36, no. 22. — P. 5957.
68. *Lavrinenko, Y. S.* Reflecting Boundary Conditions for Classical and Quantum Molecular Dynamics Simulations of Nonideal Plasmas / Y. S. Lavrinenko, I. V. Morozov, I. A. Valuev // *Contrib. Plasma Phys.* — 2016. — Vol. 56, no. 5. — Pp. 448–458.
69. *Lavrinenko, Ya. S.* Reflecting boundary conditions for classical molecular dynamics simulations of nonideal plasmas / Ya. S. Lavrinenko, I. V. Morozov, I. A. Valuev // *J. Phys. Conf. Ser.* — 2016. — Vol. 774, no. 1. — P. 012148.
70. *Bystryi, Roman G.* Electronic oscillations in ionized sodium nanoclusters / Roman G Bystryi, Igor V Morozov // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. — 2014. — Vol. 48, no. 1. — P. 015401.
71. Spatially resolved dynamic structure factor of finite systems from molecular dynamics simulations / T. Raitza, G. Röpke, H. Reinholz, I. Morozov // *Phys. Rev. E*. — 2011. — Vol. 84. — P. 036406.
72. *Winkel, M.* Spatially Resolved Electronic Correlations in Nanoclusters / M. Winkel, P. Gibbon // *Contrib. Plasma Phys.* — 2013. — Vol. 53, no. 4-5. — Pp. 254–262.
73. Relaxation and collective excitations of cluster nano-plasmas / Heidi Reinholz, Gerd Röpke, Ingrid Broda et al. // *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*. — 2017. — Vol. 51, no. 1. — P. 014001.
74. *Майоров, Сергей Алексеевич*. Метастабильная переохлажденная плазма / Сергей Алексеевич Майоров, Алексей Николаевич Ткачев,

- Сергей Иванович Яковленко // *Успехи физических наук*. — 1994. — Vol. 164, no. 3. — Pp. 297–307.
75. Майоров, Сергей Алексеевич. О вычислении флуктуации температуры и давления в кулоновской системе / Сергей Алексеевич Майоров // *Теплофизика высоких температур*. — 2014. — Vol. 52, no. 4. — Pp. 640–642.
76. Валуев, Александр Афанасьевич. Тормозной электрон-ионный континуум излучения в неидеальной плазме / Александр Афанасьевич Валуев, Юрий Константинович Куриленков // *Теплофизика высоких температур*. — 1980. — Vol. 18, no. 5. — Pp. 897–905.
77. Deutsch, C. Classical modelization of symmetry effects in the dense high-temperature electron gas / C. Deutsch, M. M. Gombert, H. Minoо // *Physics Letters A*. — 1978. — Vol. 66, no. 5. — Pp. 381–382.
78. Zwicknagel, G. Dynamic response of two-component model plasmas / G. Zwicknagel, Th. Pschiwul // *Contrib. Plasma Phys.* — 2003. — Vol. 43, no. 5-6. — Pp. 393–397.
79. Lavrinenko, Yaroslav S. Wave packet molecular dynamics–density functional theory method for non-ideal plasma and warm dense matter simulations / Yaroslav S Lavrinenko, Igor V Morozov, Ilya A Valuev // *Contrib. Plasma Phys.* — 2019. — Vol. 59, no. 4-5. — P. e201800179.
80. Laser excited expanding small clusters: Single time distribution functions / T. Raitza, H. Reinholz, G. Röpke et al. // *Contrib. Plasma Phys.* — 2009. — Vol. 49. — Pp. 496–506.
81. Bystryi, Roman G. Electronic oscillations in ionized sodium nanoclusters / Roman G Bystryi, Igor V Morozov // *J. Phys. B*. — 2015. — Vol. 48, no. 1. — P. 015401.
82. Optical and Transport Properties in Dense Plasmas Collision frequency from bulk to cluster / H. Reinholz, T. Raitza, G. Röpke, I. V. Morozov // *Int. J. Mod. Phys. B*. — 2008. — Vol. 22. — Pp. 4627–4641.

83. *Zwicky, G.* Molecular dynamics simulations of the dynamics of correlations and relaxation in an OCP / G Zwicky // *Contributions to Plasma Physics*. — 1999. — Vol. 39, no. 1-2. — Pp. 155–158.
84. *Hansen, JP.* Thermal relaxation in a strongly coupled two-temperature plasma / JP Hansen, IR McDonald // *Physics Letters A*. — 1983. — Vol. 97, no. 1-2. — Pp. 42–44.
85. *Kuzmin, SG.* Numerical simulation of ultracold plasmas: How rapid intrinsic heating limits the development of correlation / SG Kuzmin, TM O’Neil // *Phys. Rev. letters*. — 2002. — Vol. 88, no. 6. — P. 065003.
86. *Grabowski, Paul E.* A review of wave packet molecular dynamics / Paul E Grabowski // *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter*. — 2014. — Pp. 265–282.
87. *Wang, Haobin.* Multilayer formulation of the multiconfiguration time-dependent Hartree theory / Haobin Wang, Michael Thoss // *The Journal of chemical physics*. — 2003. — Vol. 119, no. 3. — Pp. 1289–1299.
88. *Manthe, Uwe.* A multilayer multiconfigurational time-dependent Hartree approach for quantum dynamics on general potential energy surfaces / Uwe Manthe // *The Journal of chemical physics*. — 2008. — Vol. 128, no. 16. — P. 164116.
89. *Militzer, B.* Path integral Monte Carlo calculation of the deuterium Hugoniot / B. Militzer, D. M. Ceperley // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85, no. 9. — P. 1890.
90. Calculation of the shock Hugoniot of deuterium at pressures above 1 Mbar by the path-integral Monte Carlo method / V. S. Filinov, P. R. Levashov, M. Bonitz, V. E. Fortov // *Plasma physics reports*. — 2005. — Vol. 31, no. 8. — Pp. 700–704.
91. *Sjostrom, Travis.* Fast and Accurate Quantum Molecular Dynamics of Dense Plasmas Across Temperature Regimes / Travis Sjostrom, Jérôme Daligault //

- Phys. Rev. Lett.* — 2014. — Oct. — Vol. 113. — P. 155006.
92. *Magyar, R. J.* Stopping of Deuterium in Warm Dense Deuterium from Ehrenfest Time-Dependent Density Functional Theory / R. J. Magyar, L. Shulenburg, A. D. Baczewski // *Contrib. Plasma Phys.* — 2016. — Vol. 56, no. 5. — Pp. 459–466.
93. Time-dependent orbital-free density functional theory for electronic stopping power: Comparison to the Mermin-Kohn-Sham theory at high temperatures / Alexander J. White, Ondrej Certik, Y. H. Ding et al. // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Oct. — Vol. 98. — P. 144302.
94. *Runge, Erich.* Density-functional theory for time-dependent systems / Erich Runge, Eberhard KU Gross // *Phys. Rev. Letters.* — 1984. — Vol. 52, no. 12. — P. 997.
95. Wave packet molecular dynamics simulations of warm dense hydrogen / M. Knaup, P.-G. Reinhard, C. Toepffer, G. Zwicknagel // *J. Phys. A.* — 2003. — Vol. 36. — Pp. 6165–6171.
96. *Morozov, I. V.* Localization constraints in Gaussian wave packet molecular dynamics of nonideal plasmas / I. V. Morozov, I. A. Valuev // *J. Phys. A.* — 2009. — Vol. 42. — P. 214044.
97. Wave packet simulations for the insulator-metal transition in dense hydrogen / B. Jakob, P.-G. Reinhard, C. Toepffer, G. Zwicknagel // *J. Phys. A.* — 2009. — Vol. 42. — P. 214055.
98. Large-scale, long-term nonadiabatic electron molecular dynamics for describing material properties and phenomena in extreme environments / Andres Jaramillo-Botero, Julius Su, An Qi, William A Goddard III // *Journal of computational chemistry.* — 2011. — Vol. 32, no. 3. — Pp. 497–512.
99. *Littlejohn, Robert G.* The semiclassical evolution of wave packets / Robert G Littlejohn // *Physics reports.* — 1986. — Vol. 138, no. 4-5. — Pp. 193–291.

100. *Lenglet, Andrian*. Wave Packet Molecular Dynamics to study atom electrons in strong fields / Andrian Lenglet, Gilles Maynard // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. — 2007. — Vol. 577, no. 1-2. — Pp. 343–348.
101. *Murillo, M. S*. Self-similar wavepackets for describing warm dense matter / M. S. Murillo, E. Timmermans // *Contrib. Plasma Phys.* — 2003. — Vol. 43. — Pp. 333–337.
102. *Morozov, I. V*. Improvement of Wave Packet Molecular Dynamics using Packet Splitting / I. V. Morozov, I. A. Valuev // *Contrib. Plasma Phys.* — 2012. — Vol. 52, no. 2. — Pp. 140–144.
103. *Feldmeier, Hans*. Molecular dynamics for fermions / Hans Feldmeier, Jürgen Schnack // *Rev. Mod. Phys.* — 2000. — Vol. 72, no. 3. — Pp. 655–688.
104. *Knaup, Michael*. Wave Packet Molecular Dynamics Simulations of Deuterium in the Region of Laser Shock-Wave Experiments / Michael Knaup, P-G Reinhard, Christian Toepffer // *Contributions to plasma physics*. — 2001. — Vol. 41, no. 2-3. — Pp. 159–162.
105. Wave packet spreading and localization in electron-nuclear scattering / P. E. Grabowski, A. Markmann, I. V. Morozov et al. // *Phys. Rev. E*. — 2013. — Vol. 87. — P. 063104.
106. *Hohenberg, Pierre*. Inhomogeneous electron gas / Pierre Hohenberg, Walter Kohn // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136, no. 3B. — P. B864.
107. *Car, Richard*. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory / Richard Car, Mark Parrinello // *Phys. Rev. letters*. — 1985. — Vol. 55, no. 22. — P. 2471.
108. Density-functional calculation of the Hugoniot of shocked liquid deuterium / Thomas J Lenosky, Scott R Bickham, Joel D Kress, Lee A Collins // *Phys. Rev. B*. — 2000. — Vol. 61, no. 1. — P. 1.
109. *Bonev, Stanimir A*. Ab initio simulations of dense liquid deuterium: Compari-

- son with gas-gun shock-wave experiments / Stanimir A. Boney, Burkhard Militzer, Giulia Galli // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 69, no. 1. — P. 014101.
110. Calculation of a deuterium double shock Hugoniot from ab initio simulations / B Militzer, DM Ceperley, JD Kress et al. // *Phys. Rev. letters.* — 2001. — Vol. 87, no. 27. — P. 275502.
111. *Зеленер, Б.В.* Теория возмущений и псевдопотенциал в статистической термодинамике / Б.В. Зеленер, Г.Э. Норман, В.С. Филинов. — Наука, 1981. — С. 186.
112. *Замалин, ВМ.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике / ВМ Замалин, ГЭ Норман, ВС Филинов. — М.: Наука, 1977.
113. *Hill, Terrell L.* An introduction to statistical thermodynamics / Terrell L Hill. — Courier Corporation, 1960.
114. *Фейнман, Р.* Квантовая механика и интегралы по траекториям / Р Фейнман. — Рипол Классик, 2013.
115. *Филинов, Владимир Сергеевич.* Псевдопотенциальная модель неидеальной вырожденной плазмы / Владимир Сергеевич Филинов // *Теплофизика высоких температур.* — 1975. — Vol. 13, no. 2. — Pp. 251–263.
116. *Замалин, В М.* Метод Монте-Карло в фейнмановской формулировке квантовой статистики / В М Замалин, Генри Эдгарович Норман // *Журнал вычислительной математики и математической физики.* — 1973. — Vol. 13, no. 2. — Pp. 408–420.
117. *Филинов, ВС.* Учет вырождения электронов в псевдопотенциальной модели неидеальной плазмы / ВС Филинов // *Теплофизика высоких температур.* — 1973. — Vol. 11, no. 4. — Pp. 871–874.
118. *Binder, Kurt.* Monte Carlo and molecular dynamics of condensed matter systems / Kurt Binder, Giovanni Ciccotti. — Compositori, 1996. — Vol. 49.
119. Strongly coupled Coulomb systems / Gabor J Kalman, J Martin Rommel, Krastan Blagoev, Kastan Blagoev. — Springer Science & Business Media,

- 1998.
120. *Berne, Bruce J.* Classical and quantum dynamics in condensed phase simulations / Bruce J Berne, Giovanni Ciccotti, David F Coker. — World Scientific, 1998.
  121. Plasma phase transition in dense hydrogen and electron-hole plasmas / VS Filinov, M Bonitz, P Levashov et al. // *Journal of Physics A: Mathematical and General*. — 2003. — Vol. 36, no. 22. — P. 6069.
  122. Thermodynamic properties and plasma phase transition in dense hydrogen / V. S. Filinov, M. Bonitz, V. E. Fortov et al. // *Contrib. Plasma Phys.* — 2004. — Vol. 44, no. 5-6. — Pp. 388–394.
  123. *Filinov, VS.* Influence of plasma imperfection on electron degeneration / VS Filinov // *Teplofizika Vysokikh Temperatur*. — 1976. — Vol. 14. — Pp. 245–253.
  124. *Ceperley, David M.* Path integrals in the theory of condensed helium / David M. Ceperley // *Rev. Mod. Phys.* — 1995. — Vol. 67, no. 2. — P. 279.
  125. *Militzer, B.* Variational density matrix method for warm, condensed matter: Application to dense hydrogen / B. Militzer, E. L. Pollock // *Phys. Rev. E*. — 2000. — Vol. 61. — Pp. 3470–3482.
  126. *Militzer, Burkhard.* Path integral Monte Carlo calculation of the deuterium Hugoniot / Burkhard Militzer, D. M. Ceperley // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85, no. 9. — P. 1890.
  127. *Marx, Dominik.* Ab initio path integral molecular dynamics: Basic ideas / Dominik Marx, Michele Parrinello // *The Journal of chemical physics*. — 1996. — Vol. 104, no. 11. — Pp. 4077–4082.
  128. *Cao, J.* Adiabatic path integral molecular dynamics methods. II. Algorithms / J Cao, GJ Martyna // *The Journal of chemical physics*. — 1996. — Vol. 104, no. 5. — Pp. 2028–2035.
  129. *Perdew, John P.* Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / John P. Perdew, Alex Zunger // *Phys. Rev.*

- B.* — 1981. — Vol. 23, no. 10. — P. 5048.
130. *Dornheim, Tobias.* The uniform electron gas at warm dense matter conditions / Tobias Dornheim, Simon Groth, Michael Bonitz // *Physics Reports.* — 2018.
131. *Zwicky, G.* WPMD simulations of a two-component plasma / G. Zwicky, T. Pschiwul // *J. Phys. A.* — 2006. — Vol. 39. — Pp. 4359–4364.
132. *Каклюгин, АС.* Термодинамические функции невырожденной частично ионизованной плазмы для области параметров от газовой до сильно неидеальной / АС Каклюгин, ГЭ Норман. — 2004. — Vol. 1. — Pp. 247–276.
133. Constant entropy sampling and release waves of shock compressions / Jean-Bernard Maillet, Emeric Bourasseau, Laurent Souillard et al. // *Phys. Rev. E.* — 2009. — Aug. — Vol. 80. — P. 021135.
134. *Minakov, D. V.* Consistent interpretation of experimental data for expanded liquid tungsten near the liquid-gas coexistence curve / D. V. Minakov, M. A. Paramonov, Pavel R. Levashov // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Vol. 97, no. 2. — P. 024205.
135. *Plimpton, S. J.* Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. J. Plimpton // *J. Comput. Phys.* — 1995. — Vol. 117. — Pp. 1–19.
136. *Kresse, Georg.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals / Georg Kresse, Jürgen Hafner // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47, no. 1. — P. 558.
137. Molecular-atomic transition along the deuterium Hugoniot curve with coupled electron-ion Monte Carlo simulations / Norm M. Tubman, Elisa Liberatore, Carlo Pierleoni et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2015. — Vol. 115, no. 4. — P. 045301.
138. Термодинамические параметры гелия при ударно-волновом и квазиизэнтропическом сжатиях в области давлений до 4800 ГПа и степенях сжатий до 900 / МА Мочалов, РИ Илькаев, ВЕ Фортон et al. // *Журнал экспериментальной и теоретической физики.* — 2017. — Vol. 152, no. 5. — Pp. 1113–1130.