

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

На правах рукописи

УДК 538.9

Левашов Павел Ремирович

**Квантово–статистический расчет теплофизических  
свойств веществ для интерпретации  
ударно-волновых экспериментов и численного  
моделирования воздействия лазерных импульсов на  
вещество**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва – 2022

## Список сокращений и условных обозначений

- FP-LMTO — full-potential linear muffin-tin orbitals, полнопотенциальный метод  
линеаризованных маффин-тин орбиталей
- GGA — обобщенно-градиентное приближение
- LDA — приближение локальной плотности
- PAW — псевдопотенциал проекционно-присоединённых волн
- PBE — обменно-корреляционный функционал Пердю, Бурке и Эрнцерхофа
- QEOS — quotidian equation of state
- TFmix — программный код для расчёта термодинамических свойств по модели  
ТФСЭ
- VASP — Vienna ab initio simulation package, венский пакет для первопринципного  
моделирования
- БОМД — безорбитальная молекулярная динамика
- ГИП — графический интерфейс пользователя
- ИБГ — идеальный больцмановский газ
- ИФГ — идеальный ферми-газ
- КГП — квазигармоническое приближение
- КМД — квантовая молекулярная динамика
- МД — молекулярная динамика
- МКИТ — (метод) Монте-Карло с интегралами по траекториям
- МКРС — Монте-Карло для реагирующих смесей
- МФП — метод функционала плотности
- МФУРС — многофазное уравнение состояния
- НДП — нагрев до плавления
- ПКФ — парная корреляционная функция
- СШВХ — (модель) Саумона, Шабриэ и Ван Хорна
- ТФКТ — (модель) Томаса-Ферми при конечной температуре
- ТФСЭ — (модель) Томаса-Ферми для смеси элементов

УВ — ударно-волновой

УРС — уравнение состояния

ФПЖЖ — фазовый переход типа жидкость-жидкость

ФПС — фононная плотность состояний

ХФС — (модель) Хартри-Фока-Слэтера

ЭПС — электронная плотность состояний

гпу — гексагональная плотноупакованная кристаллическая решётка

гцк — гранецентрированная кристаллическая решётка

оцк — объемно-центрированная кристаллическая решётка

# Оглавление

<b>Список сокращений и условных обозначений</b> . . . . .	2
<b>Введение</b> . . . . .	8
<b>Глава 1. Квантово–статистические методы расчёта теплофизических свойств веществ</b> . . . . .	20
1.1. Постулаты квантовой статистической механики . . . . .	21
1.2. Квантово–статистические методы . . . . .	23
1.3. Идеальный газ . . . . .	24
1.4. Модель атома в сферической ячейке . . . . .	25
1.5. Многочастичные методы, основанные на МФП . . . . .	29
1.6. Метод Монте–Карло с интегралами по траекториям . . . . .	32
1.7. Выводы к первой главе . . . . .	33
<b>Глава 2. Конечно–температурная модель Томаса–Ферми для расчёта термодинамических свойств электронов</b> . . . . .	34
2.1. Модель ТФКТ . . . . .	35
2.2. Термодинамические функции модели ТФКТ для одного атома . . . . .	36
2.3. Вычисление вторых производных термодинамического потенциала модели ТФКТ для одного атома . . . . .	38
2.4. Термодинамические функции в пределе низких температур . . . . .	41
2.5. Примеры расчётов . . . . .	46
2.6. Модель ТФКТ для смеси элементов . . . . .	47
2.7. Выводы ко второй главе . . . . .	58
<b>Глава 3. Модель широкодиапазонного полуэмпирического уравнения состояния с тепловой частью модели Томаса–Ферми для электронов</b> . . . . .	59
3.1. Формулировка модели уравнения состояния . . . . .	60

3.2.	Модель уравнения состояния с тепловым вкладом электронов по модели ТФКТ . . . . .	60
3.3.	Модель уравнения состояния с постоянной ионной теплоемкостью при низких температурах . . . . .	63
3.4.	Результаты для алюминия и меди . . . . .	64
3.5.	Результаты для магния, вольфрама и золота . . . . .	71
3.6.	Область применимости построенных уравнений состояния . . . . .	74
3.7.	Выводы к третьей главе . . . . .	74
<b>Глава 4.</b>	<b>Метод Монте-Карло с интегралами по траекториям и моделирование смеси водорода с гелием . . . . .</b>	<b>75</b>
4.1.	Формулировка метода МКИТ . . . . .	76
4.2.	Метод расчёта термодинамических функций и сравнение с химической моделью плазмы . . . . .	79
4.3.	Расчёты изотерм смеси водорода с гелием . . . . .	80
4.4.	Обсуждение областей плохой сходимости к равновесному состоянию при температурах ниже 20 кК . . . . .	83
4.5.	Выводы к четвёртой главе . . . . .	87
<b>Глава 5.</b>	<b>Метод функционала плотности и квантовой молекулярной динамики. Расчет температуры плавления и фононного спектра . . . . .</b>	<b>88</b>
5.1.	Метод функционала плотности . . . . .	88
5.2.	Метод квантовой молекулярной динамики . . . . .	96
5.3.	Исследование области применимости псевдопотенциалов . . . . .	97
5.4.	Расчет температуры плавления в равновесном случае . . . . .	106
5.5.	Расчет температуры плавления для кристаллов с нагретыми электронами . . . . .	109
5.6.	КГП и расчёты ФПС . . . . .	110
5.7.	Температура плавления кристаллов с нагретыми электронами . . . . .	116

5.8. Выводы к пятой главе . . . . .	120
<b>Глава 6. Моделирование ударно-волновых экспериментов . . . . .</b>	<b>123</b>
6.1. Моделирование ударно-волновых экспериментов для алюминия . . . . .	126
6.2. Моделирование квазиизоэнтропы сжатия дейтерия . . . . .	143
6.3. Моделирование ударно-волновых экспериментов для LiD . . . . .	148
6.4. Обсуждение результатов для LiD . . . . .	160
6.5. Выводы к шестой главе . . . . .	165
<b>Глава 7. Расчет транспортных свойств . . . . .</b>	<b>166</b>
7.1. Формула Кубо–Гринвуда . . . . .	169
7.2. Результаты для алюминия . . . . .	174
7.3. Электропроводность и электронная теплопроводность плазмы эффективного состава $\text{CH}_2$ . . . . .	179
7.4. Результаты для алюминия для двухтемпературного случая . . . . .	183
7.5. Выводы к седьмой главе . . . . .	192
<b>Глава 8. Континуальное моделирование воздействия лазерного излучения на вещество . . . . .</b>	<b>193</b>
8.1. Континуальная модель . . . . .	194
8.2. Постановка задачи и результаты моделирования . . . . .	196
8.3. Радиационный поток на мишень . . . . .	198
8.4. Выводы к восьмой главе . . . . .	201
<b>Заключение . . . . .</b>	<b>203</b>
<b>Список литературы . . . . .</b>	<b>206</b>
<b>Приложение А. Описание программы Tfmix . . . . .</b>	<b>258</b>
A.1. Вводные замечания . . . . .	258
A.2. Графический интерфейс пользователя . . . . .	262

<b>Приложение Б. Коэффициенты уравнений состояния . . . . .</b>	<b>267</b>
<b>Приложение В. Данные КМД-моделирования для Al и LiD . . . . .</b>	<b>269</b>

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Решение многочисленных фундаментальных и прикладных проблем в области физики, химии, геологии, астрономии и медицины, создание новых энергетических установок и устройств, авиационных и космических двигателей, современных образцов вооружения невозможны без знания теплофизических свойств широкого круга материалов. Стоящие перед человечеством задачи освоения околоземного космического пространства, борьбы с загрязнением окружающей среды, создания новых материалов и технологий на их основе предъявляют все более жёсткие требования как к точности информации о свойствах вещества, так и к диапазону температур и давлений, в котором эти свойства должны быть измерены или рассчитаны. В традиционном стационарном теплофизическом эксперименте надёжные измерения можно производить при температурах до 2500 К и давлениях до нескольких килобар. С использованием алмазных наковален сегодня можно достичь давлений свыше 5 Мбар при температурах вблизи комнатной. Существенно расширить этот диапазон позволяют импульсные эксперименты, однако получаемая в них информация либо не обладает полнотой, либо точность измерений оказывается невысокой. В частности, в ударно-волновых экспериментах температуру внутри образца можно оценить только для прозрачных веществ по электромагнитному излучению, а в экспериментах по электровзрыву проводников достаточно сложно контролировать однородность образцов. Наибольшую проблему составляет, однако, тот факт, что в импульсных экспериментах измерения можно проводить только вдоль определённых линий на фазовой диаграмме: ударных адиабат сплошных и пористых образцов, изоэнтроп сжатия и расширения, повторных ударных адиабат и некоторых других. Подобные разрозненные данные затрудняют построение широкодиапазонных моделей теплофизических свойств, внося значительную неопределённость при численном моделировании. В последние десятилетия в связи с бурным развитием компьютерной техники и численных методов появились под-



ходы, позволяющие непосредственно вычислять такие теплофизические свойства, как теплоёмкость, коэффициент теплового расширения, электронную теплопроводность и некоторые другие без привлечения эмпирической информации. Эти подходы, несмотря на их приближённый характер, обеспечивают хорошее согласие с экспериментом и обладают убедительными предсказательными свойствами. В частности, отличные результаты показывает метод квантовой молекулярной динамики, с помощью которого впервые удалось описать ударно-волновых эксперименты в конденсированных веществах. Таким образом, актуальность данной работы состоит в использовании современных подходов для вычисления теплофизических свойств веществ в широком диапазоне температур и плотностей, в теоретической интерпретации экспериментальных данных для конденсированного вещества, в использовании результатов расчётов для создания полуэмпирических моделей теплофизических свойств и в применении подобных моделей для численного моделирования процессов при высоких плотностях энергии.

**Степень разработанности темы исследования.** Тема исследования разработана в достаточной степени: выполнен краткий обзор квантово-статистических методов, применяющихся для практических расчётов; проведено моделирование теплофизических свойств по моделям среднего атома, методу Монте–Карло с интегралами по траекториям, методу функционала плотности и методу квантовой молекулярной динамики; выполнена интерпретация ударно-волновых экспериментов для ряда веществ; созданы компьютерные коды для проведения вычислений термодинамических функций по конечно–температурной модели Томаса–Ферми, а также электронных транспортных свойств по формуле Кубо–Гринвуда; созданы широкодиапазонные уравнения состояния металлов на основе модели Томаса–Ферми; с использованием разработанных моделей выполнено континуальное двухтемпературное моделирование воздействия лазерного излучения на различные мишени с учётом переноса излучения. Следует отметить, что в диссертации представлен полный цикл многомасштабного моделирования: от квантовых расчётов с участием нескольких сотен частиц до макроскопического континуального

моделирования методами механики сплошной среды.

**Цели и задачи диссертационной работы:**

1. Расчёт тепловой части термодинамических функций по моделям Томаса–Ферми при конечной температуре и Томаса–Ферми для смеси элементов с заданной точностью, включая вторые производные термодинамического потенциала.
2. Построение полуэмпирических широкодиапазонных уравнений состояния металлов с тепловым вкладом электронной подсистемы по модели Томаса–Ферми при конечной температуре.
3. Расчёт термодинамических функций смеси водорода с гелием методом Монте–Карло с интегралами по траекториям.
4. Расчёт кривых плавления металлов на основе метода функционала плотности, квазигармонического приближения и критерия Линдемана.
5. Расчёт кривых плавления металлических кристаллов в зависимости от электронной температуры методом функционала плотности.
6. Исследование пределов применимости псевдопотенциалов в методе функционала плотности и квантовой молекулярной динамики.
7. Моделирование ударно-волновых экспериментов для металлов, дейтерия и LiD.
8. Расчет транспортных и оптических свойств плотной плазмы с помощью метода квантовой молекулярной динамики и формулы Кубо–Гринвуда, в том числе в двухтемпературном приближении.
9. Проведение континуального численного моделирования воздействия мощных лазерных импульсов на различные мишени.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Разработана методика вычисления тепловой части термодинамических функций с заданной точностью по моделям Томаса–Ферми при конечной температуре и Томаса–Ферми для смеси элементов, в том числе для вторых производных термодинамического потенциала.
2. Разработан программный код для вычисления тепловой части термодинамических функций для моделей Томаса–Ферми при конечной температуре и Томаса–Ферми для смеси элементов, разработан графический интерфейс для вычисления таблиц термодинамических функций.
3. Разработаны полуэмпирические широкодиапазонные уравнения состояния для ряда металлов, в которых в качестве теплового вклада электронов используется модель ТФКТ.
4. Проведены расчёты термодинамических функций смеси водорода с гелием при температурах выше 10 кК с помощью метода Монте-Карло с интегралами по траекториям.
5. Проведены расчёты кривых плавления алюминия, меди и никеля с помощью метода функционала плотности, квазигармонического приближения и критерия Линдемана.
6. С помощью метода функционала плотности, квазигармонического приближения и критерия Линдемана проведены расчеты температуры плавления в зависимости от электронной температуры для металлических кристаллов различной плотности с нагретыми электронами.
7. Проведено сравнение результатов вычисления холодных кривых, теплового давления и электронной теплоёмкости для металлов с помощью псевдопотенциального и полноэлектронного методов функционала плотности.

8. Проведено моделирование ударно-волновых экспериментов для алюминия, дейтерия и LiD.
9. Проведены расчёты транспортных и оптических свойств плотной плазмы алюминия и пластика эффективного состава  $\text{CH}_2$  с помощью метода квантовой молекулярной динамики и формулы Кубо–Гринвуда, в том числе в двухтемпературном приближении.
10. Проведено одномерное гидродинамическое моделирование воздействия мощного лазерного импульса на тонкую плёнку, установленную перед мишенью, с учётом переноса излучения.

### **Научная новизна.**

1. Впервые разработан метод расчёта тепловой части термодинамических функций моделей Томаса–Ферми при конечной температуре и Томаса–Ферми для смеси элементов, включая вторые производные термодинамического потенциала.
2. Впервые построены полуэмпирические широкодиапазонные уравнения состояния металлов с тепловым вкладом электронной подсистемы по модели Томаса–Ферми при конечной температуре, для которых продемонстрировано описание экспериментальных данных для пористых образцов, изоэнтроп расширения и данных по скорости звука.
3. Впервые с помощью метода функционала плотности, квазигармонического приближения и критерия Линдемана выполнен расчёт кривых плавления металлических кристаллов различной плотности с нагретой электронной подсистемой; продемонстрирована немонотонность зависимости температуры плавления от электронной температуры.
4. Впервые проведено количественное исследование области применимости псевдопотенциалов в методе функционала плотности на основе сравнения

псевдопотенциального и полноэлектронного подходов.

5. Впервые на примере LiD сформулирован критерий применимости псевдопотенциалов в методе квантовой молекулярной динамики.
6. Впервые продемонстрировано, что метод квантовой молекулярной динамики способен описать все типы ударно-волновых экспериментов для алюминия.
7. Для плотной плазмы эффективного состава  $\text{CH}_2$  на основе первопринципных расчётов впервые выявлены особенности электронных транспортных свойств в диапазоне температур от 5 до 100 кК.
8. Для плотной плазмы алюминия на основе первопринципных расчётов впервые выявлены особенности электронной статической электропроводности и теплопроводности в двухтемпературном приближении в диапазоне температур от 3 до 20 кК.

**Теоретическая и практическая значимость.** Результаты, представленные в диссертации, вносят существенный вклад в область изучения и применения теплофизических свойств веществ. В частности, были разработаны новые теоретические подходы для вычисления теплового вклада в термодинамические функции конечно-температурной модели Томаса–Ферми для смеси веществ, включая вторые производные термодинамического потенциала; был предложен метод исследования области применимости псевдопотенциалов для метода функционала плотности, метод расчёта кривых плавления кристаллов с нагретыми электронами, методы расчёта изоэнтроп сжатия и разгрузки по результатам атомистического моделирования; выполнена теоретическая интерпретация всех типов ударно-волновых экспериментов. Диссертация также обладает и практической значимостью: был разработан компьютерный код с графическим интерфейсом для расчёта теплового вклада электронов для смеси веществ по конечно-температурной модели Томаса–Ферми, а также параллельный код для вычисления транспортных свойств

по формуле Кубо–Гринвуда; были рассчитаны подробные таблицы термодинамических свойств электронов и создан новый класс широкодиапазонных полуэмпирических уравнений состояния металлов без коррекции электронного вклада; были рассчитаны кривые плавления металлов в широком диапазоне давлений; была рассчитана температура и другие термодинамические параметры при моделировании ударно-волновых экспериментов для ряда веществ; были рассчитаны электронные транспортные свойства для плотной плазмы алюминия и пластика эффективного состава  $\text{CH}_2$ ; численно была изучена проблема подавления лазерного предимпульса с помощью тонкой плёнки, устанавливаемой перед мишенью.

**Методология и методы исследования.** Методология исследований, выполненных в диссертационной работе, основана на принципах квантовой статистической физики и компьютерном моделировании. Были использованы различные расчётно-теоретические методы: конечно–температурная модель Томаса–Ферми для смеси веществ, метод Монте-Карло с интегралами по траекториям, метод функционала плотности, метод квантовой молекулярной динамики, формула Кубо–Гринвуда для вычисления электронных транспортных свойств, двухтемпературная континуальная модель для описания воздействия лазерного излучения на вещество с учётом переноса излучения. Для достижения отдельных целей диссертации привлекались асимптотические разложения для термодинамических функций модели Томаса–Ферми, метод Ферми–Зельдовича для расчёта изоэнтроп, квазигармоническое приближение для вычисления фононного вклада в термодинамические функции кристалла, результаты расчётов по химической модели плазмы для смеси водорода с гелием; полуэмпирические аппроксимации для описания холодных кривых и ионного вклада в широкодиапазонные уравнения состояния металлов.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Метод расчёта тепловой части термодинамических функций, включая вторые производные термодинамического потенциала, для модели Томаса–Ферми для смеси веществ.

2. Модель уравнения состояния металлов с тепловым вкладом электронов по модели Томаса-Ферми.
3. Результаты моделирования кривых плавления металлических кристаллов различной плотности методом функционала плотности в зависимости от температуры электронов.
4. Критерий применимости псевдопотенциалов в методе квантовой молекулярной динамики.
5. Результаты моделирования ударно-волновых экспериментов для алюминия и LiD методом квантовой молекулярной динамики.
6. Транспортные свойства плотной плазмы алюминия, вычисленные с помощью метода квантовой молекулярной динамики и формулы Кубо-Гринвуда, в двухтемпературном приближении.

**Соответствие паспорту специальности** Содержание диссертационной работы соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.3.14 — «Теплофизика и теоретическая теплотехника» для физико-математических наук:

- фундаментальные, теоретические и экспериментальные исследования молекулярных и макросвойств веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии для более глубокого понимания явлений, протекающих при тепловых процессах и агрегатных изменениях в физических системах (п. 1).

**Степень достоверности и апробация результатов.** Степень достоверности результатов, изложенных в диссертации, высокая. Все результаты, полученные в диссертации, основаны на принципах квантовой статистической физики и методе функционала плотности, имеющих строгое теоретическое обоснование. Результаты численного моделирования исследовались на сходимость и сравнивались с альтернативными моделями и экспериментом.

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях:

- Международная конференция «Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество», пос. Эльбрус, Россия, 1–6 марта 2001, 2003, 2005, 2007 гг.;
- International Conference “Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter”, Elbrus, Russia, March 1–6, 2009, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021 гг.;
- Международная конференция «Уравнения состояния вещества», пос. Эльбрус, Россия, 1–6 марта 2002, 2004, 2006, 2008 гг.;
- International Conference “Equations of State for Matter”, Elbrus, Russia, March 1–6, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020 гг.;
- Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, г. Звенигород, Россия, 16–20 февраля 2004 г., 14–18 февраля 2005 г., 13–17 февраля 2006 г., 11–15 февраля 2008 г., 9–13 февраля 2009 г., 10–14 февраля 2014 г.; 15–19 марта 2021 г.
- Международная конференция «Харитоновские тематические научные чтения», г. Саров, Россия, 17–21 марта 2003 г., 14–18 марта 2005 г., 12–16 марта 2007 г., 11–14 марта 2008 г., 16–20 марта 2009 г., 18–22 марта 2013 г., 21–25 апреля 2014 г., 19–22 апреля 2016 г.;
- Международная конференция «Забабахинские научные чтения», г. Снежинск, Россия, 5–10 сентября 2005 г., 10–14 сентября 2007 г., 15–19 марта 2010 г., 16–20 апреля 2012 г., 2–6 июля 2014 г., 20–24 марта 2017 г.;
- Joint 19th AIRAPT — 41st EHPRG International Conference “High Pressure Science and Technology”, Bordeaux, France, July 7–11, 2003;
- 42nd EHPRG International Conference “High Pressure Science and Technology”, Lausanne, Switzerland, September 1–4, 2004;
- Joint 20th AIRAPT — 43th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology, Karlsruhe, Germany, June 27 – July 1 2005;
- Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG International Conference on High Pressure Science and Technology, Catania, Italy, September 17–21, 2007;
- 46th EHPRG International Conference, Valencia, Spain, September 7–12, 2008;
- 48th EHPRG International Conference, Uppsala, Sweden, July 25–29, 2010;



- International Conference on High Pressure Science and Technology “Joint AIRAPT-22 & HPCJ-50”, Tokio, Japan, July 26–31, 2009;
- 49th EHPRG International Conference, Budapest, Hungary, 28 Aug – 2 Sep 2011;
- International Conference on High Pressure Science and Technology AIRAPT-23, Mumbai, India, September 25–30, 2011;
- International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Moscow, Russia, June 20–25, 2005;
- International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Camerino, Italy, 29 July – 2 August 2008;
- International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, Budapest, Hungary, July 24-29, 2011;
- 31st European Physical Society Conference on Plasma Physics, London, UK, 28 June – 2 July 2004;
- 33rd European Physical Society Conference on Plasma Physics, Roma, Italy, June 19–23, 2006;
- 35th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Hersonissos, Crete, Greece, 9—13 June, 2008;
- 37th European Physical Society Conference on Plasma Physics, Dublin, Ireland, 20–25 June, 2010;
- V Международная научная школа–семинар «Импульсные процессы в физике сплошных сред», Николаев, Украина, 19–23 августа 2003 г., 22–26 августа 2005 г., 21–25 августа 2007 г., 17–21 августа 2009 г.;
- International Conference “Shock Waves in Condensed Matter”, St. Petersburg, Russia, 18–23 July 2004;
- International Conference “New Models and Hydrocodes for Shock Wave Processes in Condensed Matter”, Dijon, France, April 9–14, 2006;
- International Meeting on New Models and Hydrocodes for Shock Waves Processes in Condensed Matter, Estoril, Portugal, May 18–23, 2008;
- International Conference on New Models and Hydrocodes for Shock Wave Processes

in Condensed Matter, Paris, France, May 24—28, 2010;

- 10th Seminar on New Models and Hydrocodes for Shock Wave Processes in Condensed Matter, Pardubice, Czech Republic, July 27 – August 1, 2014;

- 13th International conference on Liquid and Amorphous Metals, Ekaterinburg, Russia, July 9–13, 2007;

- XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, Rome, Italy, July 11—16, 2010;

- 16th International Conference on Liquid and Amorphous Metals (LAM-16), Bonn – Bad Godesberg, Germany, September 4–9, 2016;

- XIII International Conference on Physics of Non-Ideal Plasmas, Chernogolovka, Russia, September 13–28, 2009;

- 16th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas, Saint-Malo, France, September 24–28, 2018;

- 18th Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, USA, June 24–29, 2012;

- APS-SCCM & AIRAPT-24 Joint Conference, Seattle, USA, July 7–12 2013;

- Hirschegg Workshop on High Energy Density Physics with Intense Ion and Laser Beams, Waldemar-Petersen-Haus, Hirschegg, Austria, February 1–5 2010, January 30 – February 4 2011, January 29 – February 3 2012, January 13–18 2013;

- 8th International Workshop on Subsecond Thermophysics, Moscow, Russia, September 26–28, 2007;

- Научно-координационное совещание-симпозиум «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах», пос. Новый Афон, Республика Абхазия, Россия, 22 июля – 2 августа 2005 г., 23 июля – 1 августа 2007 г., 23 июля – 1 августа 2008 г., 23 июля – 1 августа 2009 г., 23 июля – 1 августа 2010 г., 2–11 августа 2012 г., 1–12 августа 2013 г.;

- Научно-координационная сессия «Исследования неидеальной плазмы», Москва, Россия, 3–4 декабря 2013 г., 2–3 декабря 2014 г., 7–8 декабря 2016 г., 29–30 ноября 2017 г., 15–19 октября 2018 г.

**Публикации.** Материалы диссертации опубликованы в 25 печатных работах, из них 25 статей в рецензируемых журналах [1–25].

**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.

**Благодарности.** Я выражаю глубокую благодарность академику В. Е. Фортову за обсуждение многих вопросов, нашедших отражение в диссертации и постоянный интерес к работе. Я благодарен научному руководителю моей кандидатской диссертации профессору И. В. Ломоносову за стимулирующие дискуссии и постановку задач, часть из которых были решены в диссертации. Мне приятно также поблагодарить моих коллег по ОИВТ РАН, защитивших кандидатские диссертации под моим руководством и внесших существенный вклад в диссертационную работу: Шемякина О. П., Минакова Д. В., Пугачёва Л. П., Князева Д. В., Фокина В. Б. и Дьячкова С. А. Наконец, я выражаю благодарность всем коллегам ОИВТ РАН, создававшим благожелательную и творческую атмосферу при работе над диссертацией.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 8 глав, заключения, библиографии и 3-х приложений. Общий объем диссертации 271 страница, включая 88 рисунков и 7 таблиц. Библиография включает 469 наименований на 52 страницах.

## Глава 1

# Квантово–статистические методы расчёта теплофизических свойств веществ

Многие современные методы расчёта теплофизических свойств веществ основываются на квантовой статистической механике. Это объясняется важностью учета эффектов взаимодействия между частицами, составляющими вещество (атомы, электроны и ионы), а также эффектов вырождения (в первую очередь для электронов, но при низких температурах и высоких плотностях и для тяжелых частиц). Эффекты статистики традиционно учитываются с помощью статистических ансамблей с фиксированными макроскопическими величинами (температурой, давлением, химическим потенциалом и т.п.) В классических подходах взаимодействие между частицами описывается межчастичным потенциалом, который не учитывает в явном виде квантовые эффекты от электронной подсистемы. Кроме того, классический межчастичный потенциал может весьма существенно зависеть от параметров состояния системы, находящейся в термодинамическом равновесии, в частности, от температуры и плотности. Наиболее последовательный путь разрешения всех этих проблем состоит в уходе от классических представлений, однако возникающие при этом сложности не преодолены в полной мере и в настоящее время. Методы теории возмущений, метод Хартри, Хартри–Фока и Хартри–Фока–Слэтера (ХФС) для сферически симметричного атома дают лишь приближенное решение многочастичной задачи, зависящее от граничных условий, причем точность этого приближения трудно оценить. К тому же во всех практически важных случаях эти методы требуют большого объема вычислений, который можно проделать только с помощью компьютера. Методы, в которых участвуют несколько атомов, еще более трудоемки, а практические вычисления с их использованием стали возможны лишь в последние десятилетия. Сегодня, наконец, можно сказать, что теплофизические свойства веществ могут быть вычислены с

достаточно высокой точностью с помощью квантово–статистических моделей без привлечения эмпирических данных. Это стало возможным как благодаря развитию компьютерной техники и программирования, так и в силу разработки новых численных методов.

## 1.1. Постулаты квантовой статистической механики

Квантовая статистическая физика изучает системы, находящиеся в равновесии с окружающей средой. Рассмотрим систему с числом частиц  $N$  в объёме  $V$  и с гамильтонианом  $\hat{H}$ , слабо взаимодействующую с внешним окружением, так что её энергию можно приближённо считать постоянной. Пусть значение энергии рассматриваемой системы лежит в диапазоне между  $E$  и  $E + \Delta$ , при этом  $\Delta \ll E$ . Для такой системы можно выбрать стандартную полную ортонормированную систему волновых функций  $\{\Phi_n\}$ , в которой каждая функция  $\Phi_n$  является собственной функцией оператора  $\hat{H}$ , соответствующей собственному значению  $E_n$  [26]:

$$\hat{H}\Phi_n = E_n\Phi_n.$$

В каждый момент времени волновая функция всей системы  $\Psi$  (рассматриваемая плюс внешнее окружение) может быть формально представлена в виде разложения по полной системе ортонормированных стационарных функций рассматриваемой системы:

$$\Psi = \sum_n c_n \Phi_n,$$

где коэффициенты разложения  $c_n$  зависят от совокупности координат внешнего окружения, а также от времени.

Если  $\hat{A}$  — некоторый оператор наблюдаемой величины  $A$ , то его среднее

значение в каждый момент времени определяется математическим ожиданием:

$$\frac{(\Psi, \hat{A}\Psi)}{(\Psi, \Psi)} = \frac{\sum_n \sum_m (c_n, c_m) (\Phi_n, \hat{A}\Phi_m)}{\sum_n (c_n, c_n)}.$$

При реальном измерении величины  $A$  определяется её среднее значение по времени:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_n \sum_m \overline{(c_n, c_m)} (\Phi_n, \hat{A}\Phi_m)}{\sum_n \overline{(c_n, c_n)}}.$$

Таким образом, в квантовой статистической механике производится два усреднения: квантовомеханическое и усреднение по времени. Для вычисления средних значений величин системы, находящейся в термодинамическом равновесии, в квантовой статистической механике вводятся два постулата:

### 1. Постулат равной априорной вероятности

$$\overline{(c_n, c_n)} = \begin{cases} 1 & (E < E_n < E + \Delta), \\ 0 & (\text{в остальных случаях}). \end{cases}$$

### 2. Постулат случайных фаз

$$\overline{(c_m, c_n)} = 0 \quad (n \neq m).$$

Тогда квантостатистическое среднее значение наблюдаемой  $A$  можно записать в виде:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_n |b_n|^2 (\Phi_n, \hat{A}\Phi_n)}{\sum_n |b_n|^2},$$

где

$$|b_n|^2 = \begin{cases} 1 & (E < E_n < E + \Delta), \\ 0 & (\text{в остальных случаях}) \end{cases}$$

и где фазы комплексных чисел  $\{b_n\}$  являются случайными величинами. Постулат случайных фаз означает, что состояние системы, находящейся в термодинамическом равновесии, можно рассматривать как некогерентную суперпозицию собственных состояний системы. Таким образом, можно ввести представление о бесконечно большой совокупности или ансамбле систем, каждая из которых находится в некотором собственном состоянии, описываемом волновой функцией  $\Phi_n$ . Сформулированные выше постулаты, например, определяют микроканонический ансамбль. Следует отметить, что строгий вывод этих постулатов в настоящее время отсутствует, однако результаты, полученные в рамках квантовой статистической механики, хорошо согласуются с экспериментом.

Если ввести матрицу плотности  $\hat{\rho}$  согласно определению

$$\rho_{mn} \equiv (\Phi_m, \hat{\rho} \Phi_n) \equiv \delta_{mn} |b_n|^2,$$

то квантостатистическое среднее значение наблюдаемой  $A$  можно записать следующим образом:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_n (\Phi_n, \hat{A} \hat{\rho} \Phi_n)}{\sum_n (\Phi_n, \hat{\rho} \Phi_n)} = \frac{\text{Tr}(\hat{A} \hat{\rho})}{\text{Tr} \hat{\rho}}.$$

## 1.2. Квантово–статистические методы

Квантово–статистические методы основаны на принципах квантовой статистической механики и рассматривают квантовые системы, находящиеся в термодинамическом равновесии. Методы, изучающие неограниченные в пространстве квантовые системы при нулевой температуре, обычно относят к квантово–химическим. Существуют также подходы, в которых системы при нулевой температуре рассматривают в ограниченной области пространства. В качестве примера можно привести атом в сферической ячейке, а также элементарную ячейку идеального кристалла. Подобные системы можно считать замкнутыми, и к ним применимы традиционные подходы квантовой механики.

Все квантово–статистические методы могут быть получены из вариационного принципа, который, в общем случае, сводится к принципу максимума энтропии системы. Из этого принципа, в частности, следуют и другие, основанные на минимуме свободной энергии Гельмгольца или большого термодинамического потенциала [27].

Современные квантово–статистические методы часто называют первопринципными в силу сложившихся традиций. Название «первопринципный», в частности, закреплено за методом функционала плотности в формулировке Леви–Либа (глава 5), в основе которого лежат уравнения Кона–Шэма. В диссертации термин «первопринципный» будет использоваться в более широком смысле (эта трактовка была предложена Г. В. Синько). Метод считается первопринципным, если в нём не используются эмпирические данные, за исключением фундаментальных физических констант, а также масс и зарядов ядер элементов, составляющих исследуемое вещество. В этой терминологии модели идеального газа, модели Томаса–Ферми и Хартри–Фока, метод функционала плотности с неэмпирическими обменно–корреляционными функционалами, а также квантовые методы Монте–Карло являются первопринципными.

### 1.3. Идеальный газ

Модель идеального Ферми–газа (ИФГ) является самой простой квантово–статистической моделью, которая хорошо описывает реальное вещество в пределах высоких плотностей и низких температур, а также низких плотностей и высоких температур. Термодинамические функции ИФГ выражаются через так называемые интегралы Ферми–Дирака [26; 28; 29], в которые входит температура. Модель ИФГ (а также ее асимптотические разложения) широко используется для описания электронной подсистемы в полуэмпирических уравнениях состояния металлов и других веществ [30—34]. Для вычисления Ферми–интегралов используются различные аппроксимации [35; 36].



## 1.4. Модель атома в сферической ячейке

Так как модель ИФГ описывает однородный электронный газ, то её применимость для описания свойств реальных веществ ограничена. В частности, модель ИФГ не учитывает взаимодействие между электронами, в ней также не учитывается ионная подсистема. Наличие ионов в электронном газе приводит к тому, что последний становится неоднородным. Для учёта ионов в веществе обычно рассматривают сферическую ячейку, в центр которой помещён точечный ион, а пространство внутри ячейки заполняет электронный газ. Объем ячейки соответствует среднему объёму, приходящемуся на один ион. Такой подход оправдан для разупорядоченного некоррелированного вещества (плазмы), в которой распределение остальных ионов можно приближённо считать изотропным и учитывать их влияние через граничные условия. Если электроны рассматриваются в рамках квазиклассического приближения, то граничные условия обычно налагаются на самосогласованный потенциал электронов. В рамках квантово–механического рассмотрения граничные условия записываются непосредственно для волновой функции электронов. В разреженной плазме разумно считать, что волновая функция электронов в ячейке обращается в ноль на границе сферы. В плотной плазме, напротив, волновая функция должна быть непрерывна при переходе через границу сферы. Применяются и сферически–симметричные бловские граничные условия для учёта периодической структуры вещества по любому выделенному направлению [27].

### 1.4.1. Модель Томаса–Ферми в сферической ячейке

Квазиклассическое рассмотрение электронного газа в сферической ячейке при ненулевой температуре приводит к хорошо известной квантово–статистической модели Томаса–Ферми (ТФКТ) [27; 37—39]. В этой модели температура учитывается в распределении Ферми–Дирака, а взаимодействие электронов между собой определяет самосогласованный электростатический потенциал, равный ну-

лю на границе ячейки и переходящий в кулоновский вблизи иона. Важное свойство модели ТФКТ — автомодельность по заряду ядра, что сильно упрощает вычисления [40]. Однако в силу квазиклассического характера модель Томаса–Ферми имеет приближенный характер и справедлива для слабонеидеальной плазмы при высоких давлениях и температурах; подробно вопрос об области применимости модели ТФКТ обсуждался в работах [38; 41]. Последовательный учёт квантовых и обменных эффектов в модели ТФКТ с помощью градиентного разложения по степеням постоянной Планка был предложен Д. А. Киржницем и развит в работах [42–44]. Были рассчитаны подробные таблицы термодинамических функций с квантовыми и обменными поправками к ним в диапазоне, охватывающем 15 порядков по плотности и 8 по температуре [40], при этом автомодельность удалось сохранить и для поправок. Были предложены и другие улучшения модели ТФКТ, в частности, оболочечные поправки [45–47], корреляционные поправки [48], исправление электронной плотности вблизи ядра [49; 50] и обобщение на релятивистский случай [51]. Существуют варианты модели и для смеси веществ ([27; 52], см. также главу 2 диссертации).

Модель ТФКТ обладает существенным преимуществом по сравнению с более сложными ячеечными моделями — она является широкодиапазонной моделью, расчёты для которой технически можно проводить в диапазоне температур от  $10^{-2}$  до  $10^9$  К и в диапазоне концентраций электронов от  $10^{-15}$  до  $10^{30}$  см<sup>-3</sup>, при этом модель обладает правильными идеально–газовыми асимптотиками [40]. Поправки к модели ТФКТ могут улучшить её качество лишь в ограниченном диапазоне параметров, так как в областях фазовой диаграммы, где поправки становятся немалыми, результаты получаются хуже, чем без использования поправок. В силу широкодиапазонного характера модели ТФКТ различные её варианты используются при построении полуэмпирических уравнений состояния, в частности, широко известного уравнения состояния QEOS [53]. Для компенсации больших положительных давлений электронов в условиях, близких к нормальным, в модели [53] используется специальный коррекционный член. Другой, более последовательный

способ, состоит в выделении тепловой части термодинамических функций модели ТФКТ путём вычитания вклада при  $T = 0$ . Такой подход использовался многими авторами [54—57], более подробно этот вопрос освещается в главе 3 диссертации.

#### 1.4.2. Модели атома в сферической ячейке с дискретным спектром электронов

Модель ТФКТ для описания свойств электронной подсистемы в плазме имеет ограниченную область применимости [38; 41], поэтому было предпринято множество попыток улучшить эту ситуацию. В частности, для этой цели привлекалась широко используемая в квантовой химии модель Хартри–Фока [58], квантово–статистическое обобщение которой было выполнено Т. Мацубарой [59]. В этой модели используется одночастичное приближение, в котором каждый электрон описывается своей волновой функцией, а электроны движутся в самосогласованном потенциале. Для каждого электрона численно решается сферически–симметричное стационарное уравнение Шрёдингера, что эквивалентно задаче Штурма–Лиувилля. Числа заполнения электронов и, следовательно, электронная плотность, определяются распределением Ферми–Дирака, в которое входит температура. При численной реализации квантово–статистической модели Хартри–Фока возникают существенные трудности при вычислении так называемого обменного члена. Отбрасывание этого члена приводит к квантово–статистической модели Хартри [60]. В квазиклассическом приближении при  $T = 0$  можно получить выражение для обменного взаимодействия, явно зависящее от электронной плотности [61; 62]; обобщение этого выражения на конечные температуры было получено в работах [63; 64]. Учёт обменного взаимодействия в квазиклассическом приближении приводит к квантово–статистической модели ХФС. Существует множество реализаций последней модели, каждая из которых имеет свои особенности. Так, в работе [51] используется релятивистская модель ХФС с приближенным учётом зонной структуры (оценка ширины зон производится из решения одночастичного

уравнения Шрёдингера с различными граничными условиями для волновых функций). Предполагается, что зоны возникают из условия трансляционной симметрии сферической ячейки по любому направлению. Точный учёт зонной структуры требует постановки сферически–симметричных граничных условий Блоха; такая модель была развита в работах [27; 63; 65]. Для упрощения вычислений в модели [27; 63] использовалось формальное разбиение спектра электронов на дискретный и непрерывный. Позднее выяснилось [66], что для обеспечения термодинамической согласованности модели необходимо выбирать энергетическую границу между дискретным и непрерывным спектром путём решения специального уравнения. Эти вопросы подробно разобраны в книге [27]. В настоящее время более распространён другой подход к ячеечной модели, развитый Д. Либерманом [67]: рассматривается только одна сферическая электронейтральная ячейка, в центре которой находится точечный ион, при этом электронная плотность внутри ячейки имеет вид, характерный для атома, а снаружи ячейки постоянна. Для компенсации отрицательного заряда вне ячейки снаружи ячейки вводится положительная постоянная зарядовая плотность. Таким образом, в модели [67] естественным образом возникает непрерывный спектр, а электронная плотность на границе ячейки испытывает скачок. Дополнительные вычислительные проблемы в модели [67; 68] создаются резонансами — дискретными уровнями, которые «выдавливаются» в непрерывный спектр при сжатии ячейки, существуют также особенности при вычислении термодинамических функций [69]. Модель Д. Либермана получила достаточно широкое распространение и реализована многими авторами [69–75].

Как и модель ТФКТ, квантово–статистическая модель ХФС используется для описания электронной подсистемы в полуэмпирических уравнениях состояния [56; 73; 74], однако таких примеров сравнительно мало. Это объясняется тем фактом, что модель атома в сферической ячейке разумно применять для плазмы, в которой обычно отсутствуют корреляции в положениях ионов, тогда как в жидкости, а тем более в твёрдом теле такие корреляции очевидны. По этой причине модель среднего атома плохо описывает нормальные условия и требует введения

подгоночных параметров (так называемое  $X-\alpha$ -приближение [76]). Выделение тепловой части термодинамических функций в модели ХФС также представляет трудности: в силу низкой точности расчётов при умеренных и низких температурах возникает большая погрешность. Наконец, численная реализация модели сталкивается с серьёзными проблемами при низких температурах и/или плотностях в силу плохой сходимости итерационного процесса при поиске самосогласованного потенциала.

## 1.5. Многочастичные методы, основанные на МФП

### 1.5.1. Метод функционала плотности при конечной температуре и метод квантовой молекулярной динамики

Идея метода функционала плотности (МФП) была высказана в пионерских работах [62; 77; 78] и подробно описана в главе 5. Все квантово-статистические подходы, приведённые выше, могут быть выведены из вариационного принципа МФП для функционала большого термодинамического потенциала. Обычно МФП используется для расчёта термодинамических свойств идеальных кристаллов, при этом рассматривается только элементарная ячейка кристалла, в которой может находиться более одного атома. В силу отсутствия сферической симметрии для элементарной ячейки кристалла необходимо проводить расчёт в декартовом трёхмерном пространстве. В отличие от модели атома в сферической ячейке, в МФП в трёхмерном случае решаются уравнения Кона-Шэма путём разложения волновых функций по базисным. В качестве последних в современных кодах чаще всего используются плоские волны. Количество учитываемых базисных функций определяет точность расчёта, максимальная энергия плоской волны является параметром моделирования. Для ускорения расчётов в МФП активно используют псевдопотенциалы и псевдоорбитали, при этом часть электронов вблизи ядра включается в так называемый «замороженный» кор, а разложение по базисным функциям осуществляется лишь для внешних остальных электронов, называемых

валентными. Температура в МФП входит в числа заполнения электронов, поэтому формально при конечной температуре в расчёте участвует бесконечное число энергетических уровней (зон) электронов. По этой причине число уровней также является параметром моделирования, и необходимо следить за тем, чтобы числа заполнения верхних уровней в расчёте были малы. Выполнение этого условия становится затруднительным при высоких температурах (более 10 эВ), и это является техническим ограничением применимости МФП. Псевдопотенциалы также имеют ограниченную область применимости по температуре из-за возбуждения электронов кора. Что касается ограничений по плотности, то в псевдопотенциальных методах плотность ограничена сверху областью применимости псевдопотенциала из-за перестройки электронной структуры кора. Для полноэлектронных методов формальных ограничений по плотности сверху не существует. Расчёты при низких плотностях (больших объёмах элементарной ячейки), хотя и весьма трудоёмки из-за медленной сходимости, но вполне возможны [79]. Точность таких расчётов, однако, сильно зависит от выбранного приближения для обменно-корреляционного функционала.

На орбитальном МФП основан так называемый метод квантовой молекулярной динамики (КМД, в англоязычной литературе этот подход часто называют *ab initio* molecular dynamics) [80; 81]. В этом методе в качестве элементарной ячейки рассматривается кубическая суперячейка с несколькими сотнями атомов. Используется приближение Борна–Оппенгеймера, согласно которому электроны мгновенно подстраиваются под текущее пространственное расположение ионов. Распределение электронной плотности в суперячейке ищется с помощью МФП, а далее с помощью теоремы Фейнмана–Гельмана рассчитываются силы, действующие на ионы со стороны других ионов и электронов. Ионы меняют своё положение согласно стандартному алгоритму молекулярной динамики (в соответствии с законами Ньютона), и процедура повторяется. Несмотря на то, что суперячейка в методе КМД формально является элементарной ячейкой некоторого кристалла, фактически для большого числа атомов (несколько сотен) её можно считать эле-

ментом неупорядоченной среды (жидкости, плазмы или твёрдого тела с подвижными атомами), как это обычно делается в классическом методе молекулярной динамики. Метод КМД практически невозможно реализовать без использования псевдопотенциалов, так как именно псевдопотенциал обеспечивает сходимость для системы, состоящей из многих атомов с произвольным их расположением. Благодаря появлению метода КМД удалось обеспечить теоретическое описание ударно-волновых и других экспериментов в жидкой фазе и в плотной плазме. Метод КМД имеет те же ограничения по температуре и плотности, что и МФП.

### 1.5.2. Безорбитальные подходы

Формулировка МФП, вообще говоря, не требует наличия волновых функций в функционале энергии, свободной энергии или большого термодинамического потенциала в зависимости от электронной плотности. Для кулоновских систем это прямо следует из теоремы Като о сингулярностях [82]. Основная проблема на пути построения функционала энергии — нахождение функционала кинетической энергии в зависимости от электронной плотности. На сегодняшний день эта проблема не решена, однако разработаны приближённые подходы, которые носят название безорбитальный МФП или безорбитальная молекулярная динамика (БОМД) [83]. Чаще всего в качестве функционала кинетической энергии используют выражение для модели Томаса–Ферми [84] с поправками Дирака и Вайцзеккера [85]. Распределение электронной плотности по ячейке вычисляется затем путём прямой минимизации функционала. Расходимость электронной плотности вблизи ядер устраняется введением псевдопотенциалов для ионов [86; 87]. Ошибки в функционале энергии приводят к тому, что безорбитальные подходы применимы лишь при достаточно высоких температурах, при которых справедливо квазиклассическое приближение [88; 89].



## 1.6. Метод Монте–Карло с интегралами по траекториям

Наиболее последовательный подход к построению квантово–статистических методов расчёта термодинамических свойств веществ состоит в непосредственном вычислении матрицы плотности и квантовой статсуммы. Именно такой подход был развит в работах [90; 91] на основе группового свойства матрицы плотности (подробнее этот формализм описан в главе 4). В результате термодинамические величины представляются в виде континуальных интегралов, которые приближённо вычисляются методом Монте–Карло. Одна из наиболее серьёзных проблем метода — так называемая проблема знаков для ферми–систем, возникающая при антисимметризации матрицы плотности: при вычислении континуальных интегралов в подынтегральном выражении возникает сумма по перестановкам частиц с большим числом слагаемых, причём количество положительных и отрицательных слагаемых одинаково. В результате возникает разность больших чисел, приводящая к большим погрешностям в вычислениях. В настоящее время используются как точные весьма трудоёмкие подходы [91–93], так и приближение фиксированных узлов (*fixed-node approximation*) [94; 95]. Во втором случае в сумме по перестановкам учитываются только положительные слагаемые (чётные перестановки), но при этом интеграл берётся только по тем областям пространства, в которых подынтегральное выражение положительно. Эти области определяются непосредственно перед моделированием путём приближённого вычисления узлов волновых функций, и в дальнейшем не меняются. Метод Монте–Карло с интегралами по траекториям (МКИТ), являясь формально точным, имеет существенные ограничения для моделирования. Во-первых, существуют технические проблемы расчётов при относительно низких температурах (менее 1 эВ): число сомножителей в представлении матрицы плотности в виде произведения высокотемпературных сомножителей обратно пропорционально квадрату температуры. Во-вторых, в силу большого объёма вычислений метод может быть применен только для лёгких элементов первого периода: водорода [96; 97] и гелия [98]. Расчёты для более



тяжелых элементов (углерода, азота, кислорода, неона, кремния [99] и алюминия [100]) проводятся обычно для нескольких десятков или даже единиц частиц при весьма высоких температурах (выше 10 эВ) с использованием различных упрощающих предположений.

## 1.7. Выводы к первой главе

Квантово–статистические модели способны с высокой точностью описывать теплофизические свойства веществ, однако для проведения практических расчётов необходимы упрощающие предположения: приближение Борна–Оппенгеймера, использование сферической ячейки, использование приближений для аппроксимации обменного и корреляционного взаимодействия, использование псевдопотенциалов и псевдоорбиталей и т. п. Наиболее перспективным для практики является метод КМД. Без использования приближений, как в методе МКИТ, расчёты сталкиваются с существенными вычислительными трудностями.

## Глава 2

# Конечно–температурная модель Томаса–Ферми для расчёта термодинамических свойств электронов

Модель Томаса–Ферми при конечной температуре (ТФКТ) [37] была сформулирована более полувека назад и является одной из наиболее простых моделей среднего атома. Электроны в атоме учитываются в рамках квазиклассического приближения; это означает, что спектр атома является непрерывным и не содержит дискретных уровней и запрещенных зон. По этим причинам модель ТФКТ применяется при очень высоких давлениях, сравнимых с атомной единицей давления [38]. Термодинамические функции электронов в модели ТФКТ удовлетворяют асимптотикам идеального больцмановского газа (ИБГ) (при высоких температурах и удельных объёмах) и ИФГ (при низких температурах и удельных объёмах) [40]. В рамках терминологии, применяемой в диссертации, модель ТФКТ может считаться превопринципной и широкодиапазонной. Однако вне пределов своей области применимости модель ТФКТ даёт существенные расхождения по сравнению с более точными моделями [27]. Квантовые, обменные, корреляционные и оболочечные [38; 39] поправки уточняют модель ТФКТ в областях фазовой диаграммы, где эти поправки относительно малы. Существенность поправок к термодинамическим параметрам по сравнению с самими этими параметрами определяют границу области применимости модели ТФКТ [41]. В частности, квантовые и обменные поправки преобладают при нулевой температуре, поэтому описание холодных кривых (нулевых изотерм) элементов по модели ТФКТ является неудовлетворительным при умеренных давлениях. Тем не менее, значение термина «средний атом» предполагает, что тепловой вклад в термодинамические функции определяется средними числами заполнения, пропорциональными функции Ферми–Дирака [51]. Таким образом, если вычесть холодную составляющую из термодинамических функций, можно ожидать разумного согласия со значительно более сложным

МФП и экспериментальными данными при низких и умеренных температурах. Этот подход использовался и ранее [54–57; 73], в частности, для расчётов основной ударной адиабаты металлов [73; 74]. Наибольшее расхождение получено в области сильного влияния оболочечных эффектов при высоких давлениях и температурах, где модель ТФКТ демонстрирует неосциллирующее поведение термодинамических функций [101]. В этой главе исследуется метод расчёта теплового вклада в термодинамические функции модели ТФКТ в широком диапазоне температур и плотностей как для одного элемента, так и для смесей. Приводятся уравнения для расчёта первых и вторых производных свободной энергии модели ТФКТ, в том числе асимптотические выражения при нулевой температуре. Также предлагается быстрый алгоритм расчёта термодинамических функций модели ТФКТ с заданной точностью, а результаты сравниваются с моделями ИБГ и ИФГ.

## 2.1. Модель ТФКТ

В отличие от модели Томаса–Ферми для неограниченного атома, модель ТФКТ рассматривает вещество при заданном удельном объёме  $V$  и температуре  $T$ . Для этого атом помещается в сферическую ячейку, объём которой соответствует среднему объёму, приходящемуся на атом, а температура учитывается с помощью распределения Ферми–Дирака для электронов. С учетом сферической симметрии, уравнение Пуассона для самосогласованного электростатического атомного потенциала  $\mathcal{V}$  может быть записано следующим образом [27]:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r\mathcal{V}) = \frac{2}{\pi} (2\theta)^{1/2} I_{1/2} \left( \frac{\mathcal{V} + \mu}{\theta} \right); \\ r\mathcal{V}(r) |_{r=0} = Z, \mathcal{V}(r_0) = 0, \frac{d\mathcal{V}(r)}{dr} |_{r=r_0} = 0. \end{cases} \quad (2.1)$$

Здесь использована атомная система единиц ( $e = 1, m_e = 1, \hbar = 1$ ),  $\theta$  — температура,  $\mu$  — химический потенциал,  $I_{1/2}(x)$  — функция Ферми–Дирака, определяемая

в общем случае как

$$I_k(x) = \int_0^{\infty} \frac{y^k dy}{1 + \exp(y - x)},$$

$Z$  — заряд ядра,  $r_0$  — радиус сферической ячейки, который определяется из условия

$$r_0 = \left( \frac{3}{4\pi n_i} \right)^{1/3},$$

$0 < r \leq r_0$ ,  $n_i$  — концентрация ионов.

Модель (2.1) может быть сведена к краевой задаче:

$$\begin{cases} W'_u = 2uV; \\ V'_u = 2au^3\theta^{3/2}I_{1/2}\left(\frac{W+u^2\mu}{\theta u^2}\right); \\ W|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, W|_{u=1} = W'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.2)$$

Здесь  $W = \varphi - u^2\mu$ ,  $\varphi$  — безразмерный самосогласованный потенциал Томаса–Ферми,  $\varphi(x)/x = \mathcal{V}(r) + \mu$ ,  $0 < x \leq 1$ ,  $x = u^2 = r/r_0$ ,  $\phi = \varphi/(u^2\theta)$ ,  $a = 4\sqrt{2}r_0^2/\pi$ ,  $v = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ ,  $v$  — объём атомной ячейки. Функция  $W$  является монотонной и выпуклой по радиусу ячейки, поэтому она более предпочтительна для численных расчётов по сравнению с  $\varphi$ . В этой формулировке модели ТФКТ пренебрегается квантовыми, обменными, корреляционными и оболочечными эффектами [38]. В разделе 5.3 будет показано, что тепловая часть этой модели дает хорошее согласие со значительно более сложными и трудоемкими моделями, основанными на методе функционала плотности.

## 2.2. Термодинамические функции модели ТФКТ для одного атома

Давление, энергия и энтропия электронов в модели ТФКТ, описанной в разделе 2.1, могут быть вычислены из физических соображений [27; 37; 38]. Например,

давление  $P$  может быть рассчитано как плотность потока импульса, который переносят электроны через поверхность сферической ячейки; энергия  $E$  является суммой кинетической и потенциальной энергий; энтропия  $S$  может быть получена из ее статистического определения. Для  $P$ ,  $E$  и  $S$  могут быть записаны следующие выражения [27]:

$$P(v, \theta) = \frac{(2\theta)^{5/2}}{6\pi^2} I_{3/2}(\mu/\theta), \quad (2.3)$$

$$E(v, \theta) = \frac{2\sqrt{2}v\theta^{5/2}}{\pi^2} \left[ I_{3/2}(\mu/\theta) - 3 \int_0^1 u^5 I_{3/2}(\phi) du \right], \quad (2.4)$$

$$S(v, \theta) = \frac{2\sqrt{2}v\theta}{\pi^2} \int_0^1 u^3 \theta^{1/2} \left[ 5u^2 I_{3/2}(\phi) - 3 \frac{\varphi}{\theta} I_{1/2}(\phi) \right] du. \quad (2.5)$$

Тогда свободная энергия Гельмгольца  $F$  модели ТФКТ может быть записана следующим образом [102]:

$$\begin{aligned} F(v, \theta) &= E - \theta S = \\ &= \frac{2\sqrt{2}v\theta^{5/2}}{\pi^2} \left[ I_{3/2}\left(\frac{\mu}{\theta}\right) - 8 \int_0^1 u^5 I_{3/2}(\phi) du + 3 \int_0^1 u^5 \phi I_{1/2}(\phi) du \right]. \end{aligned} \quad (2.6)$$

При известной свободной энергии все термодинамические параметры могут быть рассчитаны дифференцированием выражения (2.6) в каноническом ансамбле. К примеру,

$$\begin{aligned} P &= -F'_v, & E &= F - \theta F'_\theta, & S &= -F'_\theta, \\ C_v &= -\theta F''_{\theta\theta}, & C_P &= -\theta F''_{\theta\theta} + \frac{\theta(F''_{v\theta})^2}{F''_{vv}}, & & (2.7) \\ C_\theta^2 &= v^2 F''_{vv}, & C_S^2 &= v^2 F''_{vv} - \frac{v^2(F''_{v\theta})^2}{F''_{\theta\theta}}, \dots \end{aligned}$$

Здесь  $P$  — давление,  $C_v$  и  $C_P$  — теплоемкость при постоянных объёме и давлении,  $C_\theta$  и  $C_S$  — изотермическая и адиабатическая скорости звука, соответственно.

### 2.3. Вычисление вторых производных термодинамического потенциала модели ТФКТ для одного атома

Вторые производные термодинамического потенциала (2.6) можно рассчитать путем численного дифференцирования. Этот подход, однако, требует высокой точности при вычислении первых производных, что в ряде случаев сложно обеспечить. С другой стороны, существует и прямой способ вычисления вторых производных термодинамического потенциала  $F''_{vv}$ ,  $F''_{v\theta}$ ,  $F''_{\theta\theta}$ . Дифференцируя выражения для давления (2.3) и энтропии (2.5), можно получить

$$S'_\theta = -F'_{\theta\theta} = \frac{3\sqrt{2}v}{\pi^2} \int_0^1 \frac{1}{\theta^{3/2}} \left\{ 5\theta^2 u^5 I_{3/2}(\phi) + 3u^3 [(\varphi'_\theta)_{N,v}\theta^2 - 2\varphi\theta] I_{1/2}(\phi) - u\varphi [(\varphi'_\theta)_{N,v}\theta - \varphi] I_{-1/2}(\phi) \right\} du, \quad (2.8)$$

$$P'_\theta = -F'_{v\theta} = \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} \left[ I_{1/2}(\mu/\theta)(\mu'_\theta)_{N,v} + \frac{5}{3}I_{3/2}(\mu/\theta) - \frac{\mu}{\theta}I_{1/2}(\mu/\theta) \right], \quad (2.9)$$

$$P'_v = -F'_{vv} = \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}(\mu/\theta)(\mu'_v)_{N,\theta}. \quad (2.10)$$

Для вычисления этих производных необходимо каким-либо образом определить производные потенциала Томаса–Ферми и, в частности, химического потенциала, по объёму и температуре в каноническом ансамбле при постоянном числе частиц (электронов),  $(\varphi'_\theta)_{N,v}$ ,  $(\mu'_\theta)_{N,v}$ ,  $(\mu'_v)_{N,\theta}$ . Для того, чтобы это сделать, нужно выразить эти производные через аналогичные в большом каноническом ансамбле.

Рассмотрим формально число частиц как сложную функцию, которая зависит от переменных большого канонического ансамбля  $\mu$ ,  $v$ ,  $\theta$ ; эти переменные, в свою очередь, зависят от переменных канонического ансамбля  $N$ ,  $v$ ,  $\theta$ :

$$N = N[\mu(N, v, \theta), v(N, v, \theta), \theta(N, v, \theta)]. \quad (2.11)$$

Теперь можно записать производную  $N$  по  $\theta$  в каноническом ансамбле:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \theta}\right)_{N,v} = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{v,\theta} \left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{N,v} + \left(\frac{\partial N}{\partial v}\right)_{\mu,\theta} \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_{N,v} + \left(\frac{\partial N}{\partial \theta}\right)_{\mu,v} \left(\frac{\partial \theta}{\partial \theta}\right)_{N,v}. \quad (2.12)$$

В каноническом ансамбле  $N = \text{const}$ ,  $(\partial v/\partial \theta)_{N,v} \equiv 0$ ,  $(\partial \theta/\partial \theta)_{v,\theta} \equiv 1$ , тогда

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \theta}\right)_{N,v} = -\frac{(\partial N/\partial \theta)_{\mu,v}}{(\partial N/\partial \mu)_{v,\theta}}. \quad (2.13)$$

Сходным образом, можно формально записать  $\varphi$  как

$$\varphi[\mu(N, v, \theta), v(N, v, \theta), \theta(N, v, \theta)].$$

Затем путем дифференцирования  $\varphi$  по  $\theta$  при постоянных  $v$ ,  $N$ , можно получить

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \theta}\right)_{N,v} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \theta}\right)_{\mu,v} - \frac{(\partial N/\partial \theta)_{\mu,v}}{(\partial N/\partial \mu)_{v,\theta}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu}\right)_{v,\theta}, \quad (2.14)$$

где производная  $(\partial \mu/\partial \theta)_{N,v}$  заменена выражением (2.13). Наконец, дифференцируя (2.11) по  $v$  при постоянных  $\theta$ ,  $N$ , получается выражение

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_{N,\theta} = -\frac{(\partial N/\partial v)_{\mu,\theta}}{(\partial N/\partial \mu)_{v,\theta}}. \quad (2.15)$$

Теперь, чтобы вычислить вторые производные свободной энергии, необходимо рассчитать шесть производных  $(\varphi'_v)_{\mu,\theta}$ ,  $(\varphi'_\theta)_{\mu,v}$ ,  $(\varphi'_\mu)_{v,\theta}$ ,  $(N'_\mu)_{v,\theta}$ ,  $(N'_v)_{\mu,\theta}$ , и  $(N'_\theta)_{\mu,v}$ . Производная  $(\varphi'_\mu)_{v,\theta}$  безразмерного потенциала Томаса–Ферми получается дифференцированием уравнения (2.2) по  $\mu$  при постоянных  $v$ ,  $\theta$  и решением

уравнения Пуассона для модифицированного потенциала  $\Phi = (\varphi'_\mu)_{v,\theta} - u^2$ :

$$\begin{cases} \Phi'_u = 2u\Psi; \\ \Psi'_u = au\theta^{1/2}(\Phi + u^2)I_{-1/2}(\phi); \\ \Phi|_{u=1} = \Phi'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.16)$$

При дифференцировании граничного условия (2.2) в центре ячейки получается производная:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{v,\theta} = r_0\Phi|_{u=0}. \quad (2.17)$$

Сходным образом, для вычисления производной  $(N'_v)_{\mu,\theta} = r_0(\varphi'_v)_{\mu,\theta} + N/(3v)$ , решается следующее уравнение Пуассона для функции  $L = (\varphi'_v)_{\mu,\theta}$ :

$$\begin{cases} L'_u = 2uM; \\ M'_u = \frac{4au^3\theta^{3/2}}{3v}I_{1/2}(\phi) + au\theta^{1/2}I_{-1/2}(\phi)L; \\ L|_{u=1} = L'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.18)$$

Наконец,  $(N'_\theta)_{\mu,v} = r_0(\varphi'_\theta)_{\mu,v}|_{r=0}$ ; если обозначить  $(\varphi'_\theta)_{\mu,v} = Q$ , то получится следующая система уравнений:

$$\begin{cases} Q'_u = 2uR; \\ R'_u = au^3\theta^{1/2}\left[3I_{1/2}(\phi) - \phi I_{-1/2}(\phi)\right] + au\theta^{1/2}QI_{-1/2}(\phi); \\ Q|_{u=1} = Q'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.19)$$

Тепловой вклад термодинамических функций при относительно высоких температурах можно вычислить путем вычитания соответствующих величин при  $\theta = 0$ , например,  $P_T(v, \theta) = P(v, \theta) - P(v, 0)$ . Выражения для производных свободной энергии при  $\theta = 0$  приведены в разделе 2.4. При низких температурах, однако, необходимо использовать асимптотические формулы, чтобы избежать ошибок



округления.

## 2.4. Термодинамические функции в пределе низких температур

Используя следующие асимптотические выражения для функций Ферми–Дирака при  $y \gg 1$

$$I_{-1/2}(y) \approx 2y^{1/2} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{24y^2} - \frac{7\pi^4}{384y^4} + \dots \right], \quad (2.20)$$

$$I_{1/2}(y) \approx \frac{2y^{3/2}}{3} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8y^2} + \frac{7\pi^4}{640y^4} + \dots \right], \quad (2.21)$$

$$I_{3/2}(y) \approx \frac{2y^{5/2}}{5} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8y^2} - \frac{7\pi^4}{384y^4} + \dots \right], \quad (2.22)$$

можно получить следующие выражения для термодинамических функций при низких температурах

$$S = \frac{\sqrt{2}v\theta}{\pi^2} \int_0^1 2u^4 \left[ \pi^2 \varphi^{1/2} - \frac{7}{120} \frac{\pi^4 \theta^2 u^4}{\varphi^{3/2}} \right] du, \quad (2.23)$$

$$S'_\theta = \sqrt{2}v \int_0^1 2u^4 \left( \varphi^{1/2} + \frac{(\varphi'_\theta)_{N,v} \theta}{2\varphi^{1/2}} - \frac{7\pi^2 \theta^2 u^4}{40\varphi^{3/2}} + \frac{7\pi^2 \theta^3 u^4 (\varphi'_\theta)_{N,v}}{80\varphi^{5/2}} \right) du, \quad (2.24)$$

$$P'_\theta = \frac{(2\mu)^{3/2}}{3\pi^2} \left[ 1 + \frac{1}{8} \left( \frac{\pi\theta}{\mu} \right)^2 + \frac{7}{640} \left( \frac{\pi\theta}{\mu} \right)^4 \right] (\mu'_\theta)_{N,v} + (2\mu)^{1/2} \theta \left[ \frac{1}{3} - \frac{7\pi^2 \theta^2}{360\mu^2} \right]. \quad (2.25)$$

В формулах (2.23), (2.24), (2.25) нужно знать потенциал Томаса–Ферми  $\varphi$  и производные  $(\varphi'_\theta)_{N,v}$ ,  $(\mu'_\theta)_{N,v}$  при низких температурах. Для потенциала  $\varphi$  полу-

чается следующая система уравнений при  $\mu/(u^2\theta) \gg 1$  вместо (2.2):

$$\begin{cases} W'_u = 2uV; \\ V'_u = \frac{4a}{3} (W + u^2\mu)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2\theta^2 u^4}{8(W+u^2\mu)^2} + \frac{7\pi^4\theta^4 u^8}{640(W+u^2\mu)^4} \right]; \\ W|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, W|_{u=1} = W'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.26)$$

Для расчёта производной  $(\partial N/\partial\mu)_{v,\theta}$  при  $\mu/(u^2\theta) \gg 1$  нужно решать следующую систему вместо (2.16):

$$\begin{cases} \Phi'_u = 2u\Psi; \\ \Psi'_u = 2a (\Phi + u^2) \varphi^{1/2} \times \left( 1 - \frac{\pi^2 u^4 \theta^2}{24\varphi^2} - \frac{7\pi^4 u^8 \theta^4}{384\varphi^4} \right); \\ \Phi|_{u=1} = \Phi'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.27)$$

Сходным образом, для вычисления производной  $(\partial N/\partial v)_{\mu,\theta}$  нужно решать низкотемпературный аналог системы (2.18):

$$\begin{cases} L'_u = 2uM; \\ M'_u = \frac{8a\varphi^{3/2}}{9v} \left[ 1 + \frac{\pi^2 u^4 \theta^2}{8\varphi^2} + \frac{7\pi^4 u^8 \theta^4}{640\varphi^4} \right] + 2a\varphi^{1/2} \left[ 1 - \frac{\pi^2 u^4 \theta^2}{24\varphi^2} - \frac{7\pi^4 u^8 \theta^4}{384\varphi^4} \right] L; \\ L|_{u=1} = L'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.28)$$

Наконец, для вычисления производной  $(\partial N/\partial\theta)_{\mu,v}$  при  $\mu/(u^2\theta) \gg 1$  нужно решать следующую систему вместо (2.19):

$$\begin{cases} Q'_u = 2uR; \\ R'_u = au^2\varphi^{1/2} \left( \frac{\pi^2 u^2 \theta}{3\varphi} + \frac{7\pi^4 u^6 \theta^3}{160\varphi^3} \right) + 2aQ\varphi^{1/2} \left( 1 - \frac{\pi^2 u^4 \theta^2}{24\varphi^2} - \frac{7\pi^4 u^8 \theta^4}{384\varphi^4} \right); \\ Q|_{u=1} = Q'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.29)$$

При  $\theta = 0$  уравнение Томаса–Ферми (2.2) преобразуется к виду:

$$\begin{cases} W'_u = 2uV; \\ V'_u = \frac{4a}{3} (W + u^2\mu)^{3/2}; \\ W|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, W|_{u=1} = W'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.30)$$

При подстановке  $\theta = 0$  в (2.23), (2.24), (2.25), получаются следующие выражения для термодинамических функций и их производных:  $S(v, \theta = 0) = 0$ ,  $P'_\theta(v, \theta = 0) = 0$ ,

$$S'_\theta(v, \theta = 0) = -F''_{\theta\theta} = \sqrt{2}v \int_0^1 2u^4 \varphi^{1/2} du. \quad (2.31)$$

В пределе  $\theta \rightarrow 0$  выражения (2.3) и (2.4) переходят в следующие:

$$P(v, \theta = 0) = -F'_v = \frac{(2\mu)^{5/2}}{15\pi^2}, \quad (2.32)$$

$$E(v, \theta = 0) = F - \theta F'_\theta = \frac{4\sqrt{2}v}{5\pi^2} \left[ \mu^{5/2} - 3 \int_0^1 \varphi^{5/2} du \right]. \quad (2.33)$$

Наконец, предел при  $\theta \rightarrow 0$  в (2.10) дает

$$P'_v(v, \theta = 0) = \frac{(2\mu)^{3/2}}{3\pi^2} (\mu'_v)_{N,\theta} |_{\theta=0}. \quad (2.34)$$

Значение для  $(\mu'_v)_{N,\theta} |_{\theta=0}$  может быть получено из (2.15) при  $\theta = 0$ . Для этого нужно решить (2.27) и (2.28) при  $\theta = 0$ . Таким образом, низкотемпературный аналог системы (2.27) при  $\theta = 0$  выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \Phi'_u = 2u\Psi; \\ \Psi'_u = 2a (\Phi + u^2) \varphi^{1/2}; \\ \Phi|_{u=1} = \Phi'_u|_{u=1} = 0; \end{cases} \quad (2.35)$$

а для (2.28) при  $\theta = 0$  получается следующая система:

$$\begin{cases} L'_u = 2uM; \\ M'_u = \frac{8a\varphi^{3/2}}{9v} + 2a\varphi^{1/2}L; \\ L|_{u=1} = L'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.36)$$

К сожалению, не удалось получить явное выражение для  $F$ ,  $F'_v$ , и  $F''_{vv}$  при  $\theta \rightarrow 0$  из-за неизвестного разложения в ряд при низких температурах для  $\varphi$ ,  $\mu$ , и  $(\mu'_v)_{N,\theta}$  при  $\theta \rightarrow 0$ . С другой стороны, можно показать [103], что температурная зависимость решения системы (2.26) представляет собой следующий ряд

$$W = C_0(v) + C_1(v)\theta^2 + C_2(v)\theta^4 + \dots \quad (2.37)$$

Соответственно,  $P$ ,  $P'_v$ ,  $E$  и другие величины, зависящие от  $F$ ,  $F'_v$ , и  $F''_{vv}$ , стремятся к

$$\tilde{C}_0(v) + \tilde{C}_1(v)\theta^2 \quad (2.38)$$

при малых  $\theta$ . Коэффициенты  $\tilde{C}_1(v)$  в этих зависимостях можно определить путем сравнения с соответствующими формулами при каком-нибудь значении приведённой температуры, например,  $\mu/\theta = 1000$ . Таким образом, тепловой вклад в термодинамические функции при низких  $\theta$  определяется зависящими от температуры членами ряда (2.38).

При низких температурах возможна также ситуация, когда вычитание «холодного» вклада (при  $\theta = 0$ ) в термодинамические функции дает существенные вычислительные ошибки даже при  $\mu/T \sim 1$ . Анализ показывает, что такая ситуация возможна для энергии  $E$ . В таком случае можно воспользоваться следующим термодинамическим тождеством:

$$E(v, \theta) - E(v, \theta = 0) = E_T(\theta) = \int_0^\theta \theta_1 S'_\theta(v, \theta_1) d\theta_1. \quad (2.39)$$

Таким образом, предложенный подход позволяет определить все необходимые термодинамические параметры с заданной точностью. Это можно сделать преобразованием интегралов выражениях (2.4), (2.5), (2.23), (2.24), (2.31), (2.33) к системе обыкновенных дифференциальных уравнений совместно с уравнением Томаса–Ферми (2.2) [40]. Так, интеграл  $\int_a^b f(x) dx$  заменяется задачей Коши  $dg/dx = f(x)$ ,  $g(a) = 0$ , при этом значение интеграла равно  $g(b)$ . Такой способ расчёта является вычислительно устойчивым и позволяет использовать методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений с автоматическим выбором шага. Наиболее трудоемкой с вычислительной точки зрения является операция вычисления интеграла (2.39), который содержит производную  $S'_\theta$ . Расчет по формуле (2.39), однако, должен применяться только при относительно малых значениях  $\theta$  и больших  $\nu$  и, следовательно, на практике будет привлекаться сравнительно редко.

Таким образом, для вычисления теплового вклада в термодинамические функции модели ТФКТ можно использовать следующий алгоритм.

1. Решить краевую задачу (2.2) для определения  $\mu$ .
2. а. Если  $\mu/\theta < 10^3$ , то решить систему уравнений, состоящую из (2.2), (2.16), (2.18), (2.19), (2.30), (2.35) и (2.36) для определения  $\varphi$ ,  $(\varphi'_\theta)_{N,\nu}$ ,  $(\mu'_\theta)_{N,\nu}$ ,  $(\mu'_\nu)_{N,\theta}$ . К этой системе необходимо добавить еще три дифференциальных уравнения для вычисления интегралов в выражениях (2.4), (2.5), (2.8). Тепловой вклад в термодинамические функции (кроме  $E$ ) определяется вычитанием из этих функций их значений при том же  $\nu$  и  $\theta = 0$ .
- б. Иначе, решить систему уравнений, состоящую из (2.26), (2.27), (2.28), (2.29), (2.30), (2.35) и (2.36). К этой системе необходимо добавить еще три дифференциальных уравнения для вычисления интегралов в выражениях (2.23), (2.24). Тепловой вклад в термодинамические функции (кроме  $E$ ) определяется зависящими от температуры членами ряда (2.38).

3. Если  $E(v, \theta) \gg E(v, \theta = 0)$  то  $E_T(v, \theta) = E(v, \theta) - E(v, \theta = 0)$ . Иначе, вычислить интеграл в выражении (2.39) путем решения соответствующего дифференциального уравнения. Подынтегральное выражение в (2.39) должно вычисляться одновременно с интегрированием уравнения (2.2) и интегралами в (2.8), (2.26) при заданном значении  $\theta_1$ .

## 2.5. Примеры расчётов

Для численного решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений с автоматическим выбором шага, а также для аппроксимаций функций Ферми–Дирака использовалась библиотека GSL (GNU Scientific Library) [104]. На рис. 2.1 показана тепловая часть энергии, отнесённая к энергии ИБГ  $3\theta/2$ , в широком диапазоне объёмов вдоль шести изотерм от  $\theta = 10^{-4}$  до 10. На рис. 2.2 демонстрируется изоэнтропическая скорость звука по отношению к скорости звука ИБГ  $\sqrt{5\theta/3}$  на тех же изотермах. Необходимо отметить, что диапазон температур и плотностей, в котором проводились расчёты, намного шире, чем это проиллюстрировано на рис. 2.1 и 2.2. Результаты сравниваются с аналитической моделью ИФГ. Легко заметить, что модель ТФКТ асимптотически стремится к модели ИФГ при низких удельных объёмах и к модели ИБГ при высоких объёмах. Различие между моделью ТФКТ и идеальными газами определяется параметром неидеальности  $\Gamma = e^2/\bar{r}\theta$  ( $\bar{r}$  — среднее расстояние между электронами), который обратно пропорционален температуре, поэтому различие больше при низких температурах. Следует упомянуть, что модель ТФКТ учитывает взаимодействие электронов и изменение числа свободных электронов при нагреве и сжатии (ионизация температурой и давлением). Поэтому включение тепловой части модели ТФКТ в широкодиапазонное уравнение состояния может существенно улучшить теоретическое описание различных явлений, включая, в первую очередь, взаимодействие лазерных импульсов с веществом.

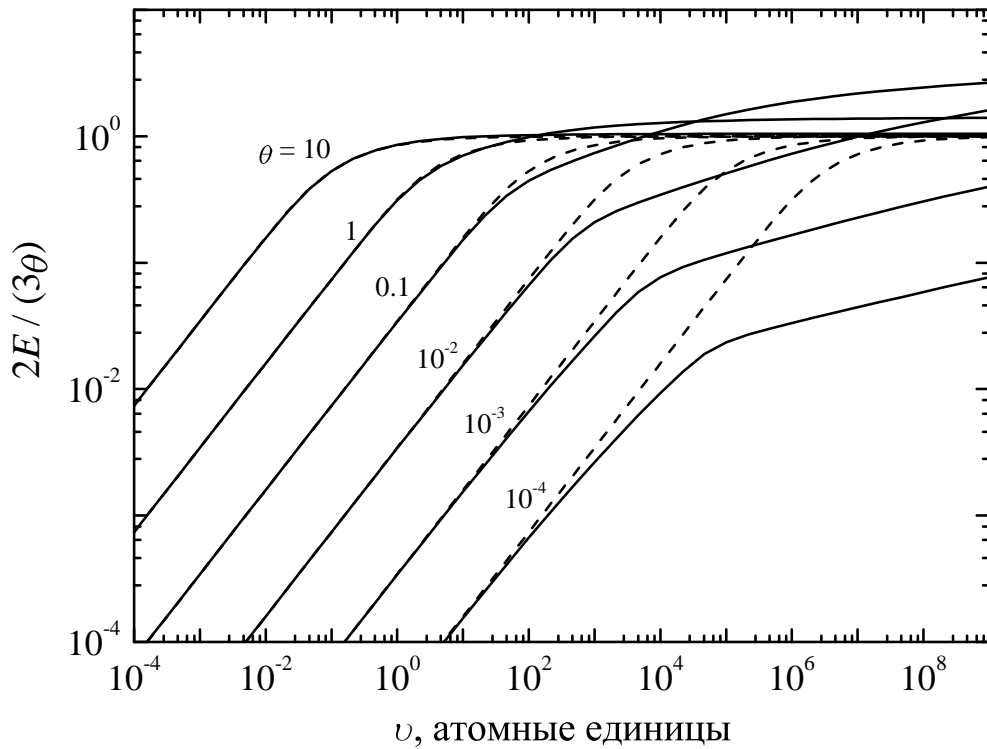


Рис. 2.1. Тепловая энергия модели ТФКТ (—) и ИФГ (----) по отношению к энергии ИБГ в зависимости от объёма вдоль изотерм  $\theta = 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 0.1, 1, 10$ .

## 2.6. Модель ТФКТ для смеси элементов

В этом разделе описывается модель Томаса–Ферми при конечной температуре для смеси элементов (ТФСЭ) [27; 52]. Рассмотрим вещество, состоящее из смеси  $N$  атомов. Предполагается, что смесь состоит из  $n$  компонентов, а в каждом компоненте содержится  $N_i$  атомов одного и того же типа,  $i = 1, \dots, n$ , при этом выполняется следующее условие:

$$N = \sum_{i=1}^n N_i.$$

Также удобно ввести термин «молекула», характеризующий группу атомов; тогда в смеси содержится целое число  $N_m$  одинаковых молекул. Представляется разумным использовать традиционные химические формулы для молекул: числа в таких формулах характеризуют долю атомов каждого типа в смеси. Например, смесь с формулой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  содержит 3 компонента со следующими концентрациями атомов:  $n_1 = N_1/N_m = 2$  (для водорода),  $n_2 = 1$  (для серы),  $n_3 = 4$  (для кислорода).

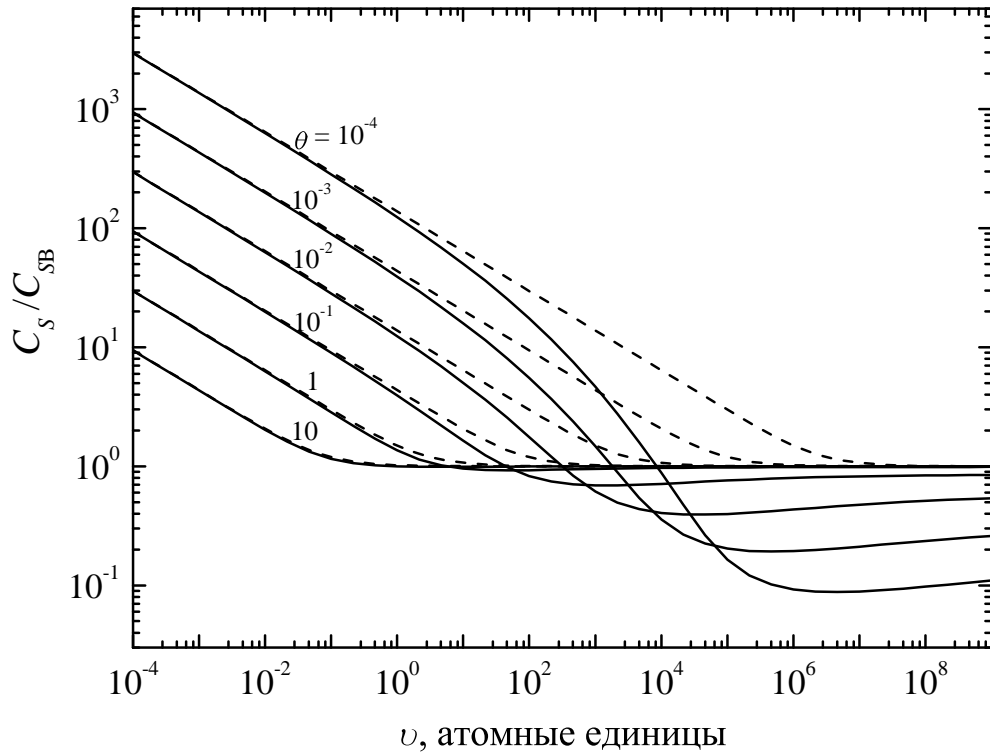


Рис. 2.2. Адиабатическая скорость звука модели ТФКТ (—) и ИФГ (-----) по отношению к адиабатической скорости звука ИБГ  $C_{SB} = \sqrt{5\theta/3}$  в зависимости от объёма вдоль изотерм  $\theta = 10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ , 0.1, 1, 10.

Очевидно, число атомов в молекуле выражается следующей формулой:

$$\sum_{i=1}^n n_i,$$

а полное число атомов равно

$$N = N_m \sum_{i=1}^n n_i.$$

Каждый атом компонента смеси окружен сферической ячейкой с объёмом  $V_i$ , температурой  $T_i$  и химическим потенциалом  $\mu_i$ . В условиях термодинамического и химического равновесия справедливы следующие условия:

$$\begin{cases} T = T_1 = T_2 = \dots = T_n, \\ \mu = \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_n. \end{cases} \quad (2.40)$$

Свободная энергия смеси в расчёте на одну молекулу  $F$  представляет собой взвешенную сумму свободных энергий каждого компонента  $F_i$ ; то же самое справед-



ливо и для объёма молекулы  $V$ :

$$F = \sum_{i=1}^n n_i F_i; \quad V = \sum_{i=1}^n n_i V_i, \quad (2.41)$$

здесь  $n_i = N_i/N_m$ .

Для каждой сферической ячейки с объёмом  $V_i$ , температурой  $T$  и химическим потенциалом  $\mu$  применяется модель ТФКТ из раздела 2.1:

$$\begin{cases} W'_u = 2uY; \\ Y'_u = 2au^3 T^{3/2} I_{1/2} \left( \frac{W+u^2\mu}{Tu^2} \right); \\ W|_{u=0} = \frac{Z_i}{r_{i0}}, \quad W|_{u=1} = W'_u|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (2.42)$$

Здесь  $W = \varphi - u^2\mu$ ,  $\varphi$  — безразмерный самосогласованный электростатический потенциал Томаса–Ферми,  $u = \sqrt{r/r_{i0}}$ ,  $0 < u \leq 1$ ,  $r$  — безразмерная координата,  $r_{i0}$  — радиус  $i$ -й ячейки. Безразмерный потенциал  $\varphi$  связан с электростатическим потенциалом Томаса–Ферми  $U(r)$  следующим соотношением:  $\varphi(u^2)/u^2 = U(r) + \mu$ . Далее,  $Z_i$  — заряд ядра  $i$ -го компонента,  $a = 4\sqrt{2}r_{i0}^2/\pi$ ,  $V_i = \frac{4}{3}\pi r_{i0}^3$ .

### 2.6.1. Механическое равновесие и первые производные модели ТФСЭ

Из условий (2.40) можно получить условие равенства давлений для всех компонентов. Для этой цели формально представим свободную энергию  $i$ -го компонента как функцию  $N$ ,  $V$  и  $T$ :

$$F_i = F_i(N_i(N, V, T), V_i(N, V, T), T_i(N, V, T)).$$

Тогда давление  $P$  смеси равно

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} = -\sum_i n_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial V}\right)_{N,T} = -\sum_i n_i \left\{ \left(\frac{\partial F_i}{\partial N_i}\right)_{V_i,T_i} \left(\frac{\partial N_i}{\partial V}\right)_{N,T} + \left(\frac{\partial F_i}{\partial V_i}\right)_{N_i,T_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial V}\right)_{N,T} + \left(\frac{\partial F_i}{\partial T_i}\right)_{N_i,V_i} \left(\frac{\partial T_i}{\partial V}\right)_{N,T} \right\}.$$

Так как  $N_i = \text{const}$ , то  $(\partial N_i/\partial V)_{N,T} = 0$ ; сходным образом  $T = T_i$ , тогда

$$(\partial T_i/\partial V)_{N,T} = 0.$$

Поэтому

$$P = -\sum_i n_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial V_i}\right)_{N_i,T_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial V}\right)_{N,T} = P_i \sum_i n_i \left(\frac{\partial V_i}{\partial V}\right)_{N,T} = P_i = \frac{(2T)^{5/2}}{6\pi^2} I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T}\right). \quad (2.43)$$

Последняя формула совпадает с выражением для давления в модели ТФКТ (2.3).

Из (2.41) и (2.43) следует:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{N,T} &= -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{N,T} = -\left(\frac{\partial P_i}{\partial V}\right)_{N_i,T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F_i}{\partial V_i}\right)_{N_i,T} = \\ &= \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial F_i}{\partial V} \cdot \frac{\partial V}{\partial V_i}\right)_{N_i,T} = n_i \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial V^2}\right)_{N_i,T}, \end{aligned} \quad (2.44)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{N,V} = -\left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{N_i,V} = n_i \left(\frac{\partial^2 F_i}{\partial V \partial T}\right). \quad (2.45)$$

Аналогично, для температурных производных свободной энергии можно получить выражение для энтропии:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} = -\sum_i n_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial T}\right)_{N_i,V} = -\sum_i n_i \left(\frac{\partial F_i}{\partial T_i}\right)_{N_i,V_i} = \sum_i n_i S_i; \quad (2.46)$$

для теплоемкости при постоянном объеме:

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N,V} = T \sum_i n_i \left( \frac{\partial S_i}{\partial T} \right) = \sum_i n_i C_{V_i}; \quad (2.47)$$

для энергии:

$$E = F + TS = \sum_i n_i F_i + T \sum_i n_i S_i = \sum_i n_i (F_i + TS_i) = \sum_i n_i E_i. \quad (2.48)$$

### 2.6.2. Вторые производные модели ТФСЭ

Для вычисления производной  $(\partial^2 F / \partial V^2)_{N,T}$  используется та же процедура, что и в разделе 2.3: формально рассмотрим давление как функцию переменных большого канонического ансамбля  $\mu_i, V_i, T_i$ , которые, в свою очередь, являются функциями переменных канонического ансамбля  $N, V, T$ :

$$P = P_i = P_i(\mu_i(N, V, T), V_i(N, V, T), T_i(N, V, T)). \quad (2.49)$$

Тогда

$$-\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{N,T} = \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial V} \right)_{N,T} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial \mu_i} \right)_{V_i, T_i} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{N,T} + \left( \frac{\partial P_i}{\partial V_i} \right)_{\mu_i, T_i} \left( \frac{\partial V_i}{\partial V} \right)_{N,T} + \left( \frac{\partial P_i}{\partial T_i} \right)_{\mu_i, V_i} \left( \frac{\partial T_i}{\partial V} \right)_{N,T}.$$

Так как  $(\partial T_i / \partial V)_{N,T} = (\partial T / \partial V)_{N,T} = 0$ , давление в (2.43) не зависит от  $V_i$  и, следовательно,  $(\partial P_i / \partial V_i)_{\mu_i, T_i} = 0$ . Поэтому

$$-\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_{N,T} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial V} \right)_{N,T} = \left( \frac{\partial P_i}{\partial \mu_i} \right)_{V_i, T_i} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{N,T}.$$

Сходным образом, для смешанной производной свободной энергии получа-

ем:

$$\begin{aligned}
 -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right) &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T}\right)_{N,V} = \\
 &= \left(\frac{\partial P_i}{\partial \mu_i}\right)_{V_i, T_i} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial P_i}{\partial V_i}\right)_{\mu_i, T_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_{N,V} + \\
 &\quad + \left(\frac{\partial P_i}{\partial T_i}\right)_{\mu_i, V_i} \left(\frac{\partial T_i}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \mu_i}\right)_{V_i, T_i} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial P_i}{\partial T_i}\right)_{\mu_i, V_i}.
 \end{aligned}$$

Снова используя независимость давления от  $V_i$ , можно получить:

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial \mu_i}\right)_{V_i, T_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = \frac{2^{1/2} T^{3/2}}{\pi^2} I_{1/2} \left(\frac{\mu}{T}\right), \quad (2.50)$$

$$\left(\frac{\partial P_i}{\partial T_i}\right)_{\mu_i, V_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu, V} = \frac{2^{1/2} T^{3/2}}{3\pi^2} \left[ 5 I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T}\right) - 3 \frac{\mu}{T} I_{1/2} \left(\frac{\mu}{T}\right) \right]. \quad (2.51)$$

Для нахождения оставшихся производных

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}, \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V}\right)_{N,T} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{N,T}$$

используются следующие производные для каждого компонента:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V_i}\right)_{N_i, T_i} = -\frac{(\partial N_i / \partial V_i)_{\mu_i, T_i}}{(\partial N_i / \partial \mu_i)_{V_i, T_i}}, \quad (2.52)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T_i}\right)_{N_i, V_i} = -\frac{(\partial N_i / \partial T_i)_{\mu_i, V_i}}{(\partial N_i / \partial \mu_i)_{V_i, T_i}}. \quad (2.53)$$

Выражения (2.52) и (2.53) являются следствием следующих тривиальных тождеств:

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial V_i}\right)_{\mu_i, T_i} \cdot \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{V_i, T_i} \cdot \left(\frac{\partial V_i}{\partial \mu_i}\right)_{N_i, T_i} = -1, \quad (2.54)$$

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial T_i}\right)_{\mu_i, V_i} \cdot \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T_i, V_i} \cdot \left(\frac{\partial T_i}{\partial \mu_i}\right)_{N_i, V_i} = -1. \quad (2.55)$$

Производные в правой части (2.52) и (2.53) могут быть найдены из условия постоянства чисел частиц для каждого компонента:

$$N_i = N_i(\mu_i(N, V, T), V_i(N, V, T), T_i(N, V, T)) = \text{const.}$$

Таким образом, температурная производная равна:

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial T}\right)_{N,V} = 0 = \left(\frac{\partial N_i}{\partial \mu_i}\right)_{V_i, T_i} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial N_i}{\partial V_i}\right)_{\mu_i, T_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial N_i}{\partial T_i}\right)_{\mu_i, V_i}. \quad (2.56)$$

Теперь можно поделить (2.56) на производную  $(\partial N_i / \partial \mu_i)_{V_i, T_i}$  и, учитывая (2.54)–(2.55), получить:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{N,V} - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V_i}\right)_{N_i, T_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_{N,V} - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T_i}\right)_{N_i, V_i} = 0. \quad (2.57)$$

Решая уравнение 2.57 относительно  $(\partial V_i / \partial T)_{N,V}$ , получаем:

$$\left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{(\partial \mu_i / \partial T)_{N,V} - (\partial \mu_i / \partial T_i)_{N_i, V_i}}{(\partial \mu_i / \partial V_i)_{N_i, T_i}}. \quad (2.58)$$

Суммируя (2.58) по всем компонентам с учетом (2.40) и (2.41), получаем:

$$0 = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} \sum_{i=1}^n \frac{1}{(\partial \mu_i / \partial V_i)_{N_i, T_i}} - \sum_{i=1}^n \frac{(\partial \mu_i / \partial T_i)_{N_i, V_i}}{(\partial \mu_i / \partial V_i)_{N_i, T_i}}. \quad (2.59)$$

Наконец,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{(\partial \mu_i / \partial T_i)_{N_i, V_i}}{(\partial \mu_i / \partial V_i)_{N_i, T_i}}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\partial \mu_i / \partial V_i)_{N_i, T_i}}}. \quad (2.60)$$

Сходная процедура для производной  $(\partial\mu/\partial V)_{N,T}$  даёт:

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{(\partial\mu_i/\partial V_i)_{N_i,T_i}}}. \quad (2.61)$$

Производные  $(\partial\mu_i/\partial V_i)_{N_i,T_i}$  и  $(\partial\mu_i/\partial T_i)_{N_i,V_i}$  можно оценить с помощью (2.52) и (2.53), соответственно. Производные

$$(\partial N_i/\partial\mu_i)_{V_i,T_i}, (\partial N_i/\partial V_i)_{\mu_i,T_i}, (\partial N_i/\partial T_i)_{\mu_i,V_i},$$

в свою очередь, вычисляются по формулам модели ТФКТ для каждого компонента (раздел 2.3).

### 2.6.3. Алгоритм расчёта по модели ТФСЭ

Для модели ТФКТ для одного элемента процедура решения краевой задачи (2.2) весьма проста: радиус сферической ячейки определяется заданной плотностью вещества, химический потенциал выбирается таким образом, чтобы удовлетворить граничным условиям на электростатический потенциал  $W$ .

В случае смеси элементов сумма объёмов для каждого компонента должна быть равна заданному объёму смеси. Определение химического потенциала и объёма каждого компонента становится двухстадийной процедурой. Во-первых, выбирается пробное значение химического потенциала, и для этого значения определяются объёмы ячеек для каждого компонента. Во-вторых, суммарный объём всех ячеек  $V_s$  сравнивается с заданным объёмом  $V$ . Если  $V_s > V$ , то пробное значение химического потенциала слишком мало, и его нужно увеличить. В обратном случае, если  $V_s < V$ , то пробное значение химического потенциала слишком велико. Процедура изменения химического потенциала повторяется итеративно для того, чтобы достичь требуемой точности.

Необходимо обратить внимание на следующее соображение. Если пробное значение химического потенциала слишком мало, то радиус одного или несколь-

ких компонентов смеси нужно положить равным нулю для удовлетворения условию (2.41). Чтобы избежать такой ситуации, для каждого компонента сначала выбирается радиус ячейки  $r_0$ , соответствующий заданному объёму смеси, и уравнение (2.42) интегрируется для каждого компонента от границы ячейки до центра. Если значение электростатического потенциала в центре ячейки для  $i$ -го компонента меньше, чем требуемое значение ( $Z_i/r_0$ ), тогда пробное значение химического потенциала необходимо увеличить.

Если найден химический потенциал смеси при заданных температуре и объёме, то остальные термодинамические функции вычисляются с использованием двухстадийной процедуры. Во-первых, производные химического и электростатического потенциала по температуре и объёму для каждого компонента вычисляются с помощью системы обыкновенных дифференциальных уравнений [1]. Во-вторых, интегралы по электростатическому потенциалу в некоторых термодинамических функциях (например, в энергии) вычисляются путем решения специальной системы дифференциальных уравнений, содержащей (2.42) с предварительно найденным химическим потенциалом (см. раздел 2.3). Стоит отметить, что интегрирование дифференциального уравнения с автоматическим выбором шага вместо прямого вычисления интеграла на второй стадии позволяет достичь очень высокой точности вычислений.

Тепловая часть термодинамических функций ищется путём вычитания холодного вклада, например,

$$E_{\text{therm}}(N, V, T) = E(N, V, T) - E(N, V, 0) \quad (2.62)$$

для энергии. Прямой расчёт теплового вклада, однако, может дать существенную ошибку при низких температурах из-за разности очень близких величин. По этой причине при  $\mu/T > 10^3$  используются асимптотические выражения для уравнения (2.42), его производных и термодинамических функций (раздел 2.3). Для энергии, однако, этот простой критерий для граничной температуры не работает, поэтому

используется более трудоемкий способ интегрирования теплоемкости:

$$\begin{aligned} E(N, V, T) - E(N, V, T = 0) &= E_{\text{therm}}(N, V, T) = \\ &= \int_0^T T_1 \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, V} (N, V, T_1) dT_1. \end{aligned} \quad (2.63)$$

При заданном объёме смеси ищется некоторая температура  $T_b$ , для которой оба метода (прямое вычитание и интегрирование) вычисляют энергию с заданной точностью. При температурах ниже  $T_b$  используется формула (2.63), при более высокой температуре применяется прямой расчёт (2.62).

#### 2.6.4. Термодинамическая согласованность модели ТФСЭ

Для проверки термодинамической согласованности модели ТФСЭ численно проверялись следующие тождества:

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{N, V} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, T}; \quad (2.64)$$

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N, V} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, V}. \quad (2.65)$$

В обоих случаях совпадали минимум 11 значащих цифр при различных температурах и объёмах. Прямой расчёт производной  $(\partial E/\partial T)_{N, V}$  весьма сложен, применялась специальная процедура с двумя дополнительными численными интегрированиями. По этой причине производная  $T(\partial S/\partial T)_{N, V}$  предпочтительнее, чем  $(\partial E/\partial T)_{N, V}$  при генерации таблиц термодинамических функций.

Для демонстрации высокой точности кода проверялась термодинамическая согласованность с помощью первого начала термодинамики. Для этой цели численно рассчитывалось выражение:

$$\varepsilon = \left| P - T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T + \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right| \quad (2.66)$$



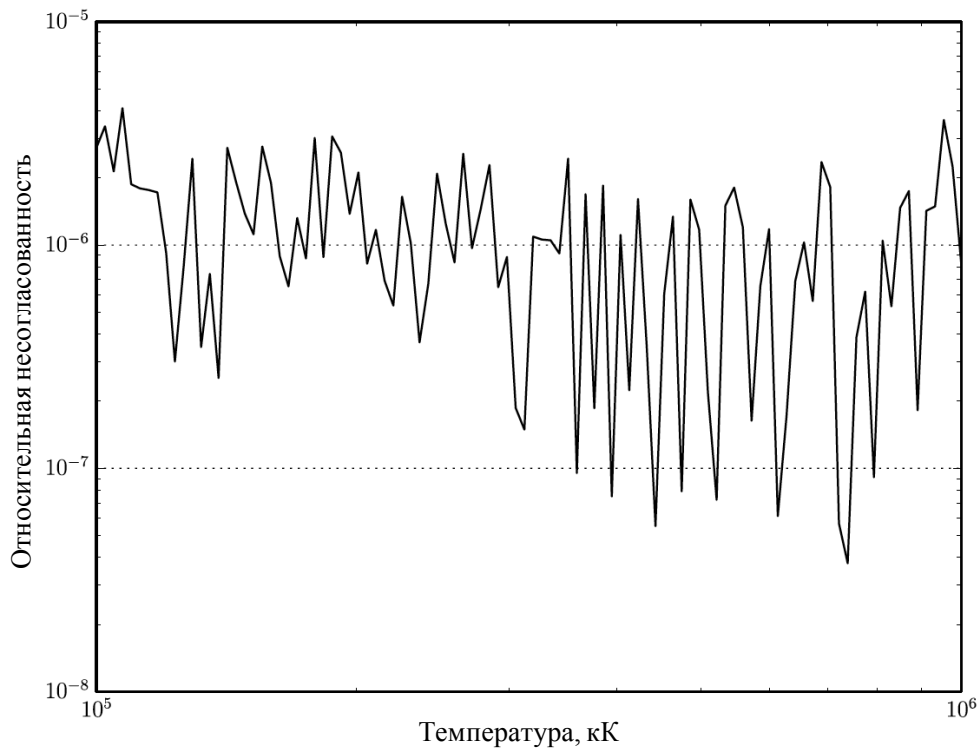


Рис. 2.3. Относительная несогласованность  $\varepsilon/P$  для смеси  $C_2H_6O$  на изохоре  $1 \text{ м}^3/\text{кг}$  от температуры.

для  $C_2H_6O$  при постоянном объёме  $1 \text{ м}^3/\text{кг}$  в диапазоне температур  $10^5$ – $10^6$  К. Величины  $P$ ,  $S$  и  $E$  вычислялись с использованием кода TFmix. Производные в формуле (2.66) для энтропии и энергии рассчитывались численно при очень близких значениях объёма ( $1 \text{ м}^3/\text{кг}$  и  $1.000001 \text{ м}^3/\text{кг}$ ). Результаты для относительной несогласованности  $\varepsilon/P$  показаны на рис. 2.3; значения этой величины не превышают  $10^{-5}$ .

### 2.6.5. Пример расчёта по программе TFmix

Для проведения расчётов термодинамических функций по модели ТФСЭ был разработан программный код TFmix с графическим интерфейсом, описание которого приведено в приложении А. С помощью этого кода можно вычислить таблицу термодинамических функций в заданном интервале температур и плотностей как для всей смеси, так и для отдельных её компонент, включая первые и вторые производные свободной энергии, а также средний заряд иона. В качестве примера на рис. 2.4 показано тепловое давление электронов плазмы эффективного состава

$\text{CH}_2$  на трёх изотермах 100, 200 и 300 кК.

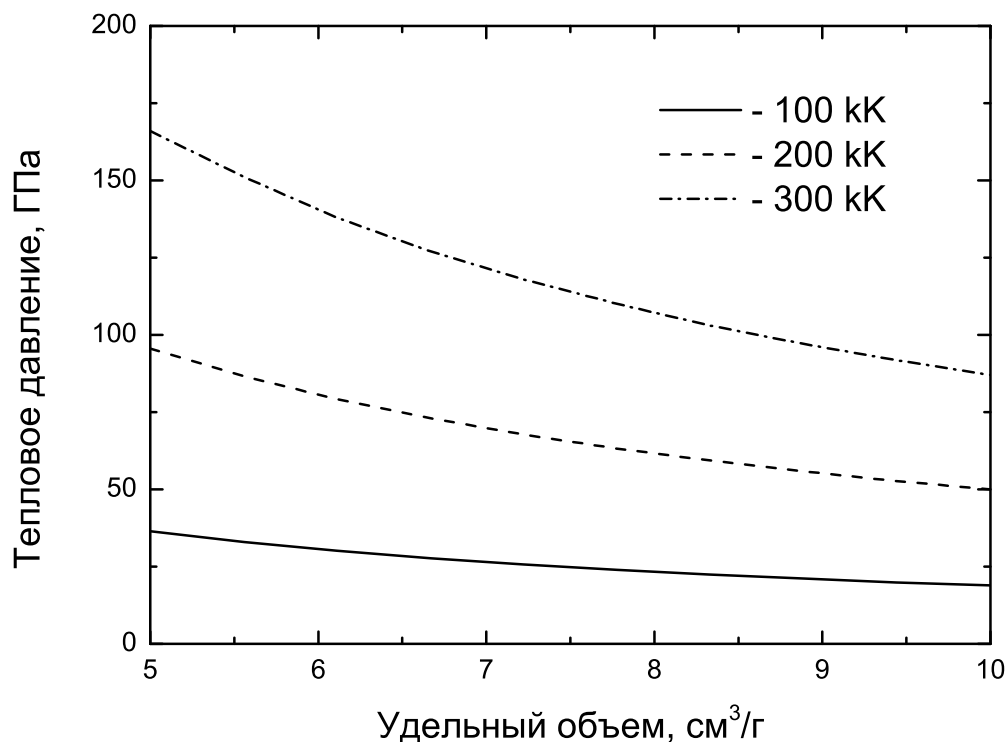


Рис. 2.4. Тепловое давление электронов на изотермах плазмы эффективного состава  $\text{CH}_2$  в зависимости от удельного объема, рассчитанное с помощью модели ТФСЭ. —  $T = 100$  кК, - - - -  $T = 200$  кК, - · - · -  $T = 300$  кК.

## 2.7. Выводы ко второй главе

Предложен аналитический метод расчёта вторых производных для модели ТФКТ. Метод основан на решении системы обыкновенных дифференциальных уравнений, включающих в себя производные уравнения Томаса–Ферми. Исследовано асимптотическое поведение модели ТФКТ при низких температурах, а также разработан способ вычисления теплового вклада в термодинамические функции. Предложена модель Томаса–Ферми для смеси элементов (ТФСЭ) и разработан алгоритм расчёта первых и вторых производных термодинамического потенциала. Разработан программный код Tfmix с графическим интерфейсом для проведения расчётов термодинамических свойств электронной подсистемы для моделей ТФКТ и ТФСЭ.

Результаты, приведенные в главе 2, опубликованы в работах [1; 2].

## Глава 3

# Модель широкодиапазонного полуэмпирического уравнения состояния с тепловой частью модели Томаса–Ферми для электронов

Уравнение состояния (УРС) в широком диапазоне термодинамических параметров необходимо для решения многих физических задач, в том числе связанных с воздействием мощных потоков энергии на вещество. Сегодня для построения широкодиапазонных уравнений состояния наиболее распространенным является полуэмпирический подход, в котором используются различные теоретические модели в областях их применимости, а согласие с экспериментальными данными достигается подбором численных параметров, введенных в полуэмпирическое УРС [33; 57; 105—109]. Важным свойством полуэмпирических УРС является удовлетворение асимптотикам идеальных газов в пределе высоких температур и удельных объёмов, а также низких температур и удельных объёмов. Весьма сложной проблемой в теории полуэмпирических УРС является описание электронной подсистемы. Традиционно для этой цели используют модель ИФГ с фиксированным числом электронов. Существуют также более сложные варианты, в которых число свободных электронов меняется с температурой и плотностью по некоторому закону, который, однако, в общем случае неизвестен. Более того, не существует однозначного определения понятия степени ионизации для плазмы высокой плотности. По этой причине для обеспечения согласованности числа свободных электронов с термодинамическими свойствами часто привлекают модель ТФКТ или другие модели среднего атома [53–56; 73; 74; 108] для электронной подсистемы. Известно, однако, что модель ТФКТ неприменима при нормальных условиях [41], поэтому используются различные поправки: теоретические [38; 40; 110] или эмпирические [53]. Эти подходы, однако, менее удобны для практики, так

как поправки могут принимать слишком большие значения в некоторых областях фазовой диаграммы и приводить к нефизическим результатам.

### 3.1. Формулировка модели уравнения состояния

Для описания термодинамических свойств металлов использовалась свободная энергия  $F$ , которая в адиабатическом приближении представляется суммой трех слагаемых, отвечающих за холодное взаимодействие при  $T = 0$  К ( $F_c$ ) и тепловой вклад ядерной ( $F_a$ ) и электронной ( $F_e$ ) компонент [30],

$$F(V, T) = F_c(V) + F_a(V, T) + F_e(V, T), \quad (3.1)$$

при этом  $F_a(V, T = 0) = 0$ ,  $F_e(V, T = 0) = 0$ . Такое представление позволяет использовать высокоточные аппроксимации для холодной кривой  $F_c(V)$ , а также различные модели для теплового вклада электронов  $F_e$ . На основе этого выражения были построены две модели, в которых первые два слагаемых заданы в виде интерполяционных выражений, а учет последнего осуществляется по модели ТФКТ (глава 2).

### 3.2. Модель уравнения состояния с тепловым вкладом электронов по модели ТФКТ

В модели УРС1 объёмная зависимость энергии упругого взаимодействия при сжатии  $\sigma_c \geq 1$  (где  $\sigma_c = V_{0c}/V$ ,  $V_{0c}$  — удельный объём при  $P = 0$  и  $T = 0$  К) задается в виде [111]

$$F_c(V) = a_0 V_{0c} \ln \sigma_c - 3V_{0c} \sum_{i=1}^3 \frac{a_i}{i} \left( \sigma_c^{-i/3} - 1 \right) + 3V_{0c} \sum_{i=1}^2 \frac{b_i}{i} \left( \sigma_c^{i/3} - 1 \right), \quad (3.2)$$

обеспечивающем нормировку

$$F_c(V_{0c}) = 0. \quad (3.3)$$

Дифференцирование свободной энергии (3.2) по объёму даёт для давления  $P_c(V)$  выражение, аналогичное предложенному ранее в работе [112] как некоторое разложение модели Томаса–Ферми по степеням радиуса атомной ячейки  $r_c \sim (\sigma_c)^{-1/3}$ .

Значение коэффициента  $b_2$  в формуле (3.2) определяется из условия совпадения с моделью ИФГ нерелятивистских электронов [28] в области сжатий больше  $\sigma_c \sim 10^3\text{--}10^4$ ,

$$b_2 = Z^{5/3} \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} a_B^2 E_H (Am_u V_{0c})^{-5/3}, \quad (3.4)$$

где  $E_H$  — энергия Хартри,  $a_B$  — радиус Бора,  $m_u$  — атомная единица массы (а. е. м.),  $A$  — средняя масса атома в а. е. м.,  $Z$  — атомный номер.

Для определения коэффициентов  $b_1$  и  $a_i$  ставится задача минимизации среднеквадратичного относительного отклонения давления в некоторых точках  $V_n$ ,  $n = 1, \dots, N$  из интервала  $\sigma_c = 50\text{--}10^3$  от результатов расчётов по модели Томаса–Ферми с квантовой и обменной поправками [40] при выполнении условий для давления, модуля объёмного сжатия и его производной по давлению при  $\sigma_c = 1$ ,

$$P_c(V_{0c}) = -dF_c/dV = 0, \quad (3.5)$$

$$B_c(V_{0c}) = -VdP_c/dV = B_{0c}, \quad (3.6)$$

$$B'_c(V_{0c}) = dB_c/dP_c = B'_{0c}. \quad (3.7)$$

Задача условной минимизации решается с помощью введения множителей Лагранжа [113]. Параметры  $V_{0c}$ ,  $B_{0c}$  и  $B'_{0c}$  подбираются итерациями так, чтобы при нормальных условиях удовлетворялись табличная величина удельного объёма  $V_0$  и

значения модуля изоэнтропического сжатия  $B_S = -V(\partial P/\partial V)_S = B_{S0}$  и его производной по давлению  $B'_S = (\partial B_S/\partial P)_S = B'_{S0}$ .

Энергия на холодной кривой в области разрежения  $\sigma_c < 1$  задается полиномом [113]

$$F_c(V) = V_{0c} \left[ A\sigma_c^m/m + B\sigma_c^n/n + C\sigma_c^l/l \right] + E_{sub}, \quad (3.8)$$

позволяющим обеспечить выбранное значение энергии сублимации  $F_c = E_{sub}$  при  $V \rightarrow \infty$  и равенство (3.5). Выполнение условий (3.3), (3.6) и (3.7) оставляет в выражении (3.8) лишь два свободных параметра —  $l$  и  $n$ .

Вклад теплового движения ядерной компоненты в свободную энергию задается следующим образом:

$$F_a(V, T) = 3RT \ln \left( 1 - \exp \left( -\theta(V)/T - \sqrt{T_a \sigma^{2/3}/T} \right) \right), \quad (3.9)$$

$$\theta(V) = \theta_0 \sigma^{2/3} \exp \left( \left( \gamma_0 - 2/3 \right) \frac{B^2 + D^2}{B} \operatorname{arctg} \frac{B \ln \sigma}{B^2 + D (\ln \sigma + D)} \right), \quad (3.10)$$

где  $\sigma = V_0/V$ ,  $\gamma_0$  — значение коэффициента Грюнайзена при нормальных условиях.

Тепловой вклад электронной компоненты в уравнение состояния вычислялся по модели ТФКТ [37]; подробное описание выделения тепловой части в этой модели и метод расчёта вторых производных термодинамического потенциала приведен в главе 2.

Неизвестные коэффициенты модели УРС1 для алюминия и меди  $\theta_0$ ,  $T_a$ ,  $B$  и  $D$ , входящие в  $F_a$ , определялись сравнением с имеющимися термодинамическими данными при высоких давлениях и приведены в Приложении Б.

### 3.3. Модель уравнения состояния с постоянной ионной теплоемкостью при низких температурах

Вторая модель уравнения состояния УРС2 строилась сходным образом. Свободная энергия определялась выражением (3.1). Для зависимости холодной энергии  $F_c(V)$  от удельного объёма в области сжатия использовалось выражение, аналогичное (3.2) и отличающееся от него числом коэффициентов  $a_i$ :

$$F_c(V) = a_0 V_{0c} \ln \sigma_c - 3V_{0c} \sum_{i=1}^6 \frac{a_i}{i} \left( \sigma_c^{-i/3} - 1 \right) + 3V_{0c} \sum_{i=1}^2 \frac{b_i}{i} \left( \sigma_c^{i/3} - 1 \right). \quad (3.11)$$

Неизвестные коэффициенты  $a_i$  и  $b_i$  в этой формуле определялись аналогично модели УРС1. Для  $F_c$  в области разрежения использовалась формула (3.8). В качестве  $F_a(V, T)$  использовалось упрощенное по сравнению с (3.9) выражение [34]:

$$F_a(V, T) = \frac{3T}{2m_a} \ln \left( \frac{\theta^2(V)}{T^2} + \frac{T_a \sigma^{2/3}}{T} \right), \quad (3.12)$$

где  $\sigma = V_0/V$ ,  $m_a$  — масса атома. Для зависимости характеристической температуры от плотности  $\theta(V)$  бралась интерполяционная формула (3.10). В качестве выражения для теплового вклада электронов  $F_e(V, T)$ , как в предыдущем разделе, использовалась тепловая часть модели ТФКТ.

Следует отметить, что, в отличие от формулы (3.9), энтропия ядер, получаемая дифференцированием выражения (3.12), не стремится к нулю при низких температурах, а теплоемкость ядер остается постоянной; другими словами, это означает, что для модели УРС2 не выполняется теорема Нернста. Поэтому модель УРС2 следует применять при температурах выше нормальной.

По модели УРС2 были построены уравнения состояния для магния, вольфрама и золота. Неизвестные параметры модели  $\theta_0$ ,  $T_a$ ,  $B$ ,  $D$  в тепловом вкладе ионов  $F_a$  являются подгоночными и определяются из условия наилучшего соответствия ударно-волновым экспериментальным данным. Коэффициенты модели УРС2 для трех металлов приведены в Приложении Б.

### 3.4. Результаты для алюминия и меди

На рис. 3.1 приведена ударная адиабата алюминия нормальной плотности во всем исследованном диапазоне давлений в сравнении с экспериментальными данными. Видно, что модель УРС1 в пределах погрешности согласуется с данными [114], что свидетельствует об адекватном описании электронной подсистемы на основе модели ТФКТ. На рис. 3.1 также показана ударная адиабата, рассчитанная без учета электронов (штрих-пунктирная линия) и с тепловыми электронами по модели ИФГ с концентрацией 13 электронов на атом (пунктирная линия). Видно, что влияние электронов при давлениях выше  $10^3$  ГПа весьма значительно; кроме того, пренебрежение взаимодействием электронов с ионами и между собой приводит к существенному расхождению с экспериментальными данными. Модель УРС1 не содержит оболочечных эффектов для электронов; тем не менее, из рис. 3.1 нельзя однозначно сделать вывод о влиянии этих эффектов на поведение ударной адиабаты при сверхвысоких давлениях. Более сложные модели [57; 99], показывают существенный вклад оболочечных эффектов на ударной адиабате при давлениях  $P \sim 10^4\text{--}10^5$  ГПа.

На рис. 3.2 показаны ударные адиабаты алюминия различной начальной плотности в сравнении с экспериментальными данными. Кривые рассчитаны по модели УРС1 (сплошные линии); также на рисунок нанесены ударные адиабаты, построенные по уравнению состояния УРС1, в котором в качестве теплового вклада электронов использовалась модель ИФГ с концентрацией 13 электронов на атом (пунктирные линии). Начальная плотность образцов алюминия характеризуется пористостью  $m = V_{00}/V_0$ , где  $V_{00}$  — начальный удельный объем пористого образца,  $V_0$  — нормальный удельный объем. Из рисунка видно, что достигнуто хорошее описание экспериментальных данных для пористостей до  $m = 8$ ; кроме того, тепловой вклад электронной подсистемы вполне может быть описан моделью ИФГ при давлениях, реализованных в экспериментах по ударному сжатию пористых образцов. Тем не менее, для ещё более высоких давлений взаимодействием элек-



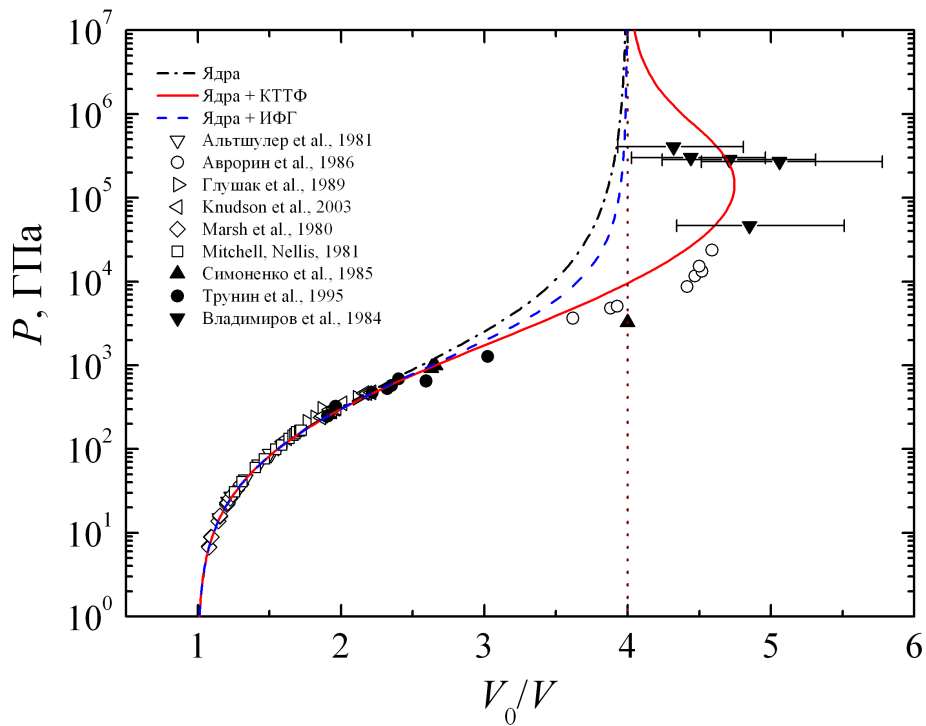


Рис. 3.1. Ударная адиабата алюминия в координатах давление–степень сжатия. — расчёт по модели УРС1, — расчёт по модели, в которой вклад ионной подсистемы брался из УРС1, а в качестве теплового вклада электронов использовалась модель ИФГ с концентрацией частиц 13 электронов на атом, — вклад ядер без учета теплового вклада электронов. — предельная степень сжатия для идеального газа атомов и электронов. Точки — экспериментальные данные:  $\nabla$  — [115],  $\circ$  — [116],  $\triangleright$  — [117],  $\triangleleft$  — [118],  $\diamond$  — [119],  $\square$  — [120],  $\blacktriangle$  — [121],  $\bullet$  — [122—124],  $\blacktriangledown$  — [114].

тронов пренебрегать нельзя, как это продемонстрировано на рис. 3.1, 3.2.

На рис. 3.3 показаны изоэнтропы разгрузки образцов алюминия нормальной начальной плотности в воздух в координатах давление–массовая скорость. Видно, что до давлений  $\sim 10^2$  ГПа наблюдается хорошее согласие рассчитанных по модели УРС1 изоэнтроп с экспериментальными данными. При более высоких давлениях наблюдается занижение рассчитанной массовой скорости по сравнению с измеренной. Такое различие можно объяснить тем, что вклад ионов в модель УРС1 строился для твердой фазы без учета плавления, а свойства жидкого алюминия оказывают значительное влияние на изоэнтропы разгрузки при плотностях, пониженных относительно нормальных. Аналогичная ситуация наблюдается для меди (см. рис. 3.7). Кроме того, экспериментальные точки из работы [117] для начальных массовых скоростей на изоэнтропах  $U_0 = 6.9, 7.2$  и  $8.9$  км/с не описываются ни одним из известных уравнений состояния. Такая ситуация может быть связана с

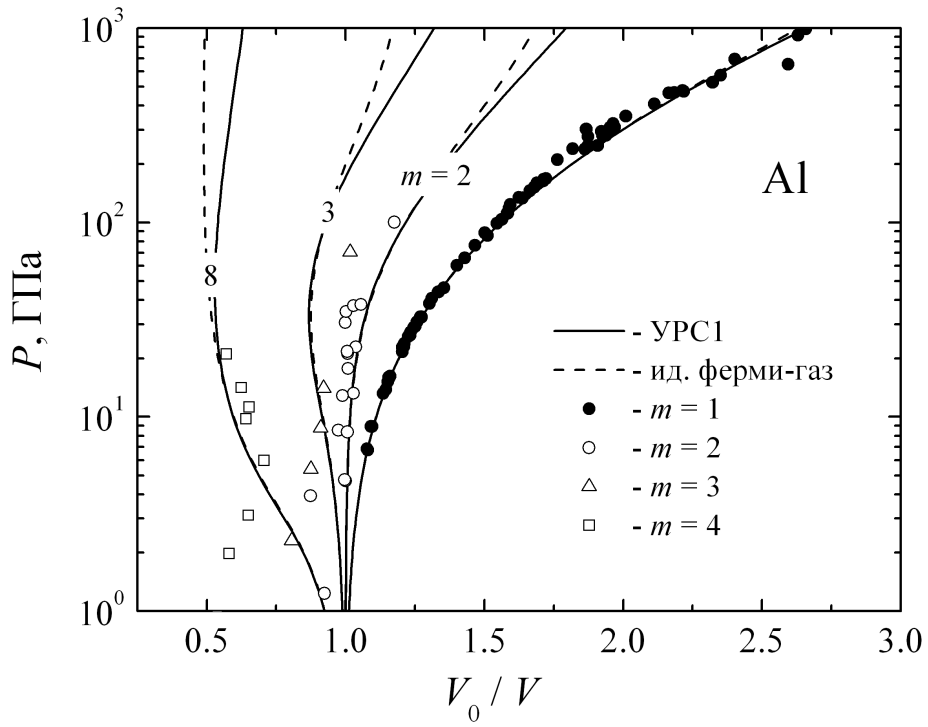


Рис. 3.2. Ударные адиабаты алюминия различной начальной плотности в координатах давление–степень сжатия. — расчёт по модели UPC1, - - - - расчёт по модели, в которой вклад ионной подсистемы брался из UPC1, а в качестве теплового вклада электронов использовалась модель ИФГ с концентрацией частиц 13 электронов на атом. Точки — экспериментальные данные: ● — [114—124],  $m = 1$ ; ○ — [125—127],  $m = 2$ ; △ — [125; 126],  $m = 3$ ; □ — [128],  $m = 8$ .

неоднородным расширением алюминия в воздух при проведении экспериментов.

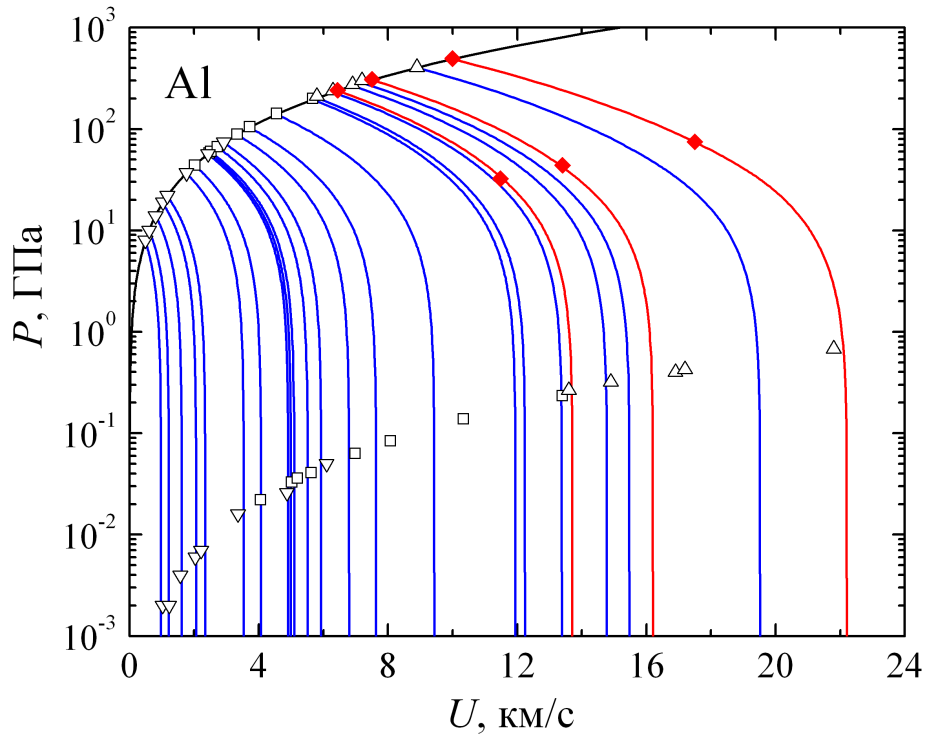


Рис. 3.3. Изоэнтропы разгрузки алюминия. —, — расчёт по модели UPC1. Точки — экспериментальные данные: ▽ — [129], □ — [130], △ — [117], ◆ — [131].

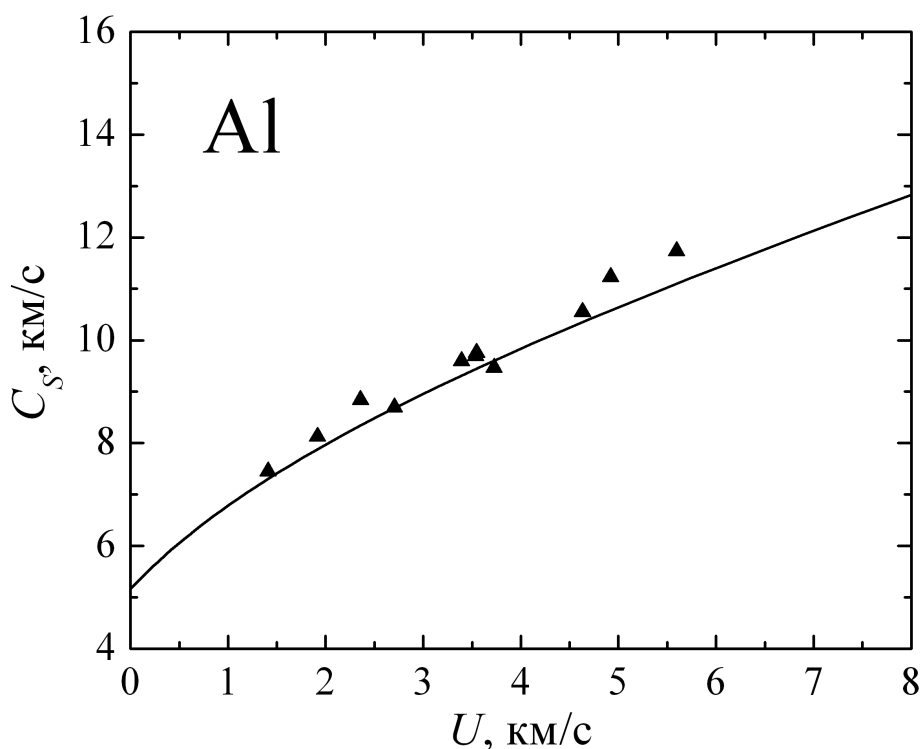


Рис. 3.4. Скорость звука на ударной адиабате алюминия в зависимости от массовой скорости. — — расчёт по модели УРС1. Точки — экспериментальные данные:  $\blacktriangle$  — [132–134].

На рис. 3.4 показана скорость звука за фронтом ударной волны в образцах алюминия нормальной начальной плотности в сравнении с экспериментальными данными. Видно, что уравнение состояния УРС1 хорошо описывает этот параметр.

На рис. 3.5 показаны степень сжатия (сплошная линия), коэффициент Грюнайзена (пунктирная линия) и степень ионизации (штрих-пунктирные линии), рассчитанные по модели УРС1 на ударной адиабате алюминия, в зависимости от давления. Хорошо видно, что в области максимума степени сжатия на ударной адиабате коэффициент Грюнайзена имеет минимум. Качественно это объясняется влиянием ионизации в этой области: при заданном приросте теплового давления в ударной волне  $\Delta P$  приращение тепловой энергии  $\Delta E$  в области ионизации возрастает, что приводит к уменьшению коэффициента Грюнайзена  $\gamma \approx V \Delta P / \Delta E$  и увеличению сжимаемости вещества. Такой вывод подтверждается ростом степени ионизации в области максимума степени сжатия на ударной адиабате. Степень ионизации в модели УРС1 вычислялась двумя способами.  $\alpha$  соответствует простой оценке, при которой считается, что средний заряд иона равен произведению

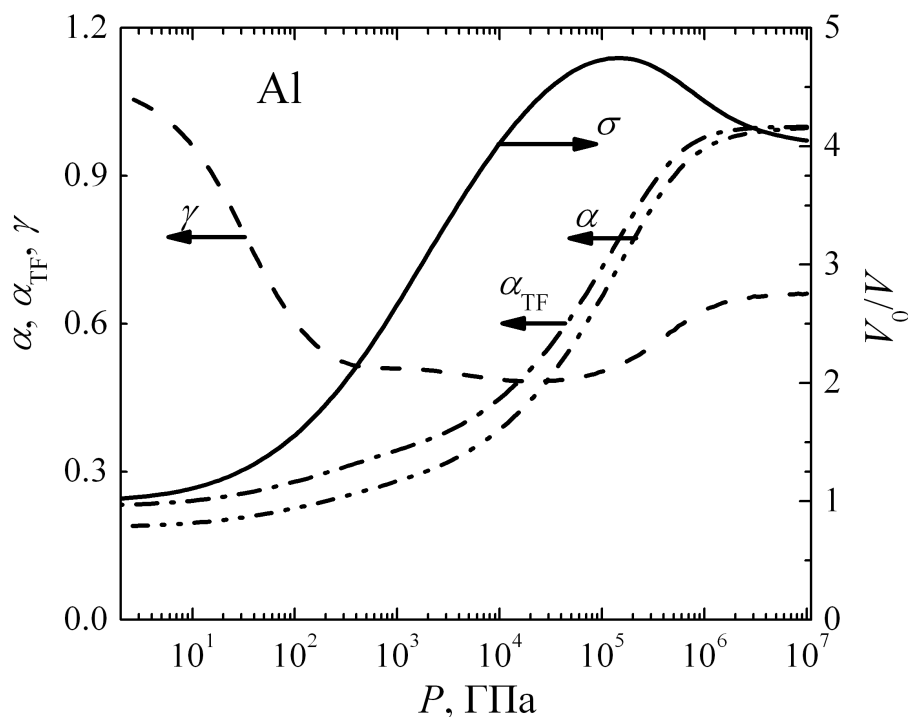


Рис. 3.5. Степень сжатия  $\sigma$  (—, правая ось), коэффициент Грюнайзена  $\gamma$  (----) и средний заряд иона  $\alpha$ ,  $\alpha_{TF}$  (-·-·-, ·····) на ударной адиабате алюминия в зависимости от давления.  $\alpha$  — оценка среднего заряда по значению электронной плотности на границе сферической ячейки Томаса–Ферми,  $\alpha_{TF}$  — оценка среднего заряда с использованием потенциала Томаса–Ферми [27].

электронной плотности на границе ячейки на объём ячейки,  $\alpha = \rho_e(r_0)v/Z$ , где  $\rho_e(r)$  — электронная плотность модели ТФКТ,  $v$  — объём ячейки,  $Z$  — заряд ядра. В работе [135] показано, что определенная таким образом степень ионизации согласуется с известной формулой Саха–Райзера [30] для невырожденной слабо-неидеальной плазмы.  $\alpha_{TF}$  оценивалась по более сложной формуле ([27], стр. 52), в которую входит потенциал Томаса–Ферми. Как видно из рис. 3.5, две оценки для степени ионизации плазмы практически совпадают для полностью ионизованной плазмы; при низких давлениях  $\alpha_{TF}$  несколько выше  $\alpha$ . Следует, однако, отметить, что степень ионизации в области вырожденной неидеальной плазмы не может быть однозначно определена [136].

На рис. 3.6 показаны ударные адиабаты меди для пористостей  $m = 1$  и  $m = 3$ . Рисунок демонстрирует хорошее согласие для ударных адиабат, рассчитанных по модели УРС1, с экспериментальными данными во всем исследованном диапазоне давлений.

На рис. 3.7 приведены изоэнтропы разгрузки меди для пористости  $m = 1$ .

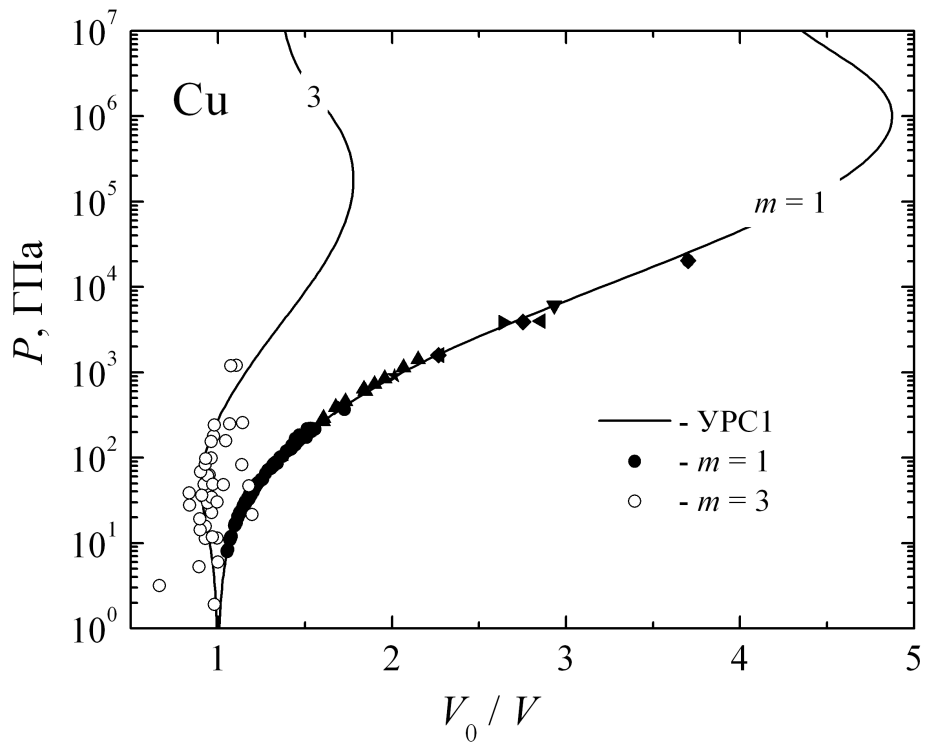


Рис. 3.6. Ударные адиабаты меди в координатах давление–степень сжатия. — — расчёт по модели УРС1. Точки — экспериментальные данные: ● — [127], ▲ — [117], ◆ — [137], ■ — [138], ▼ — [139], ◇ — [140], ► — [141], ◀ — [142],  $m = 1$ ; ○ — [119; 125; 126; 137; 143—147],  $m = 3$ .

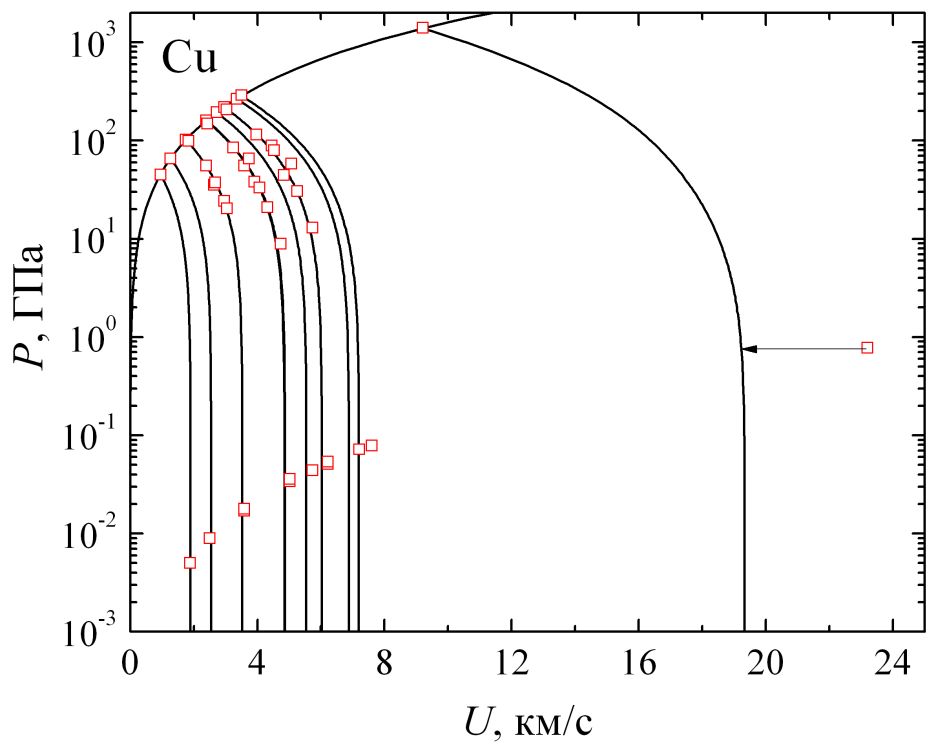


Рис. 3.7. Изоэнтропы разгрузки образцов меди нормальной плотности. — — расчёт по модели УРС1. Точки — экспериментальные данные: □ — [117; 130; 148; 149].

Как и для алюминия, изоэнтропы при сравнительно низких давлениях описываются хорошо, однако при высоких давлениях модель УРС1 дает более низкие значения массовой скорости, чем в эксперименте. На рис. 3.7 показаны изоэнтропы до начальной массовой скорости  $U_0 = 3.5$  км/с; различие между расчётом и экспериментом для  $U_0 = 9.2$  км/с может достигать  $\sim 5$  км/с (правая изоэнтропа на рис. 3.7). Такая ситуация связана с неучетом плавления и свойств жидкой фазы в модели УРС1; для описания экспериментальных данных по изоэнтропическому расширению при высоких скоростях расширения эти эффекты необходимо принимать во внимание.

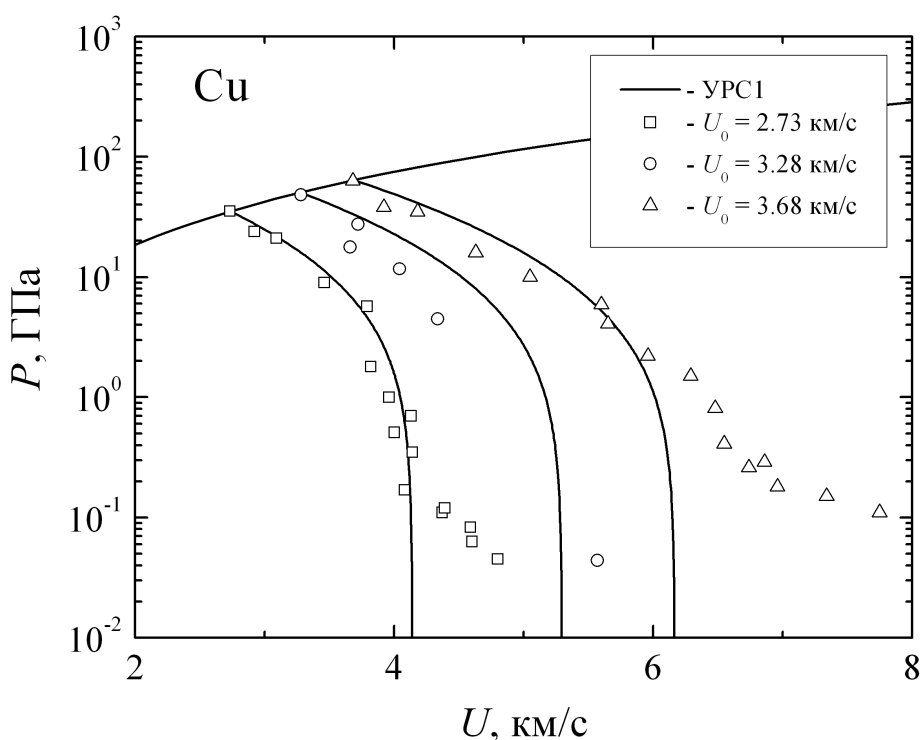


Рис. 3.8. Изоэнтропы разгрузки образцов пористой меди,  $m = 3$ . — — расчёт по модели УРС1. Точки — экспериментальные данные:  $\square$  — [147],  $U_0 = 2.73$  км/с;  $\circ$  — [144],  $U_0 = 3.28$  км/с;  $\triangle$  — [147],  $U_0 = 3.68$  км/с.

На рис. 3.8 показаны изоэнтропы разгрузки меди с начальной пористостью  $m = 3$ . Видно, что начальные участки изоэнтроп неплохо описываются моделью УРС1, однако при понижении давления расчётные зависимости начинают отклоняться от экспериментальных изоэнтроп. Это связано с началом испарения меди в волне разгрузки и входом изоэнтропы в двухфазную область жидкость-пар. Испарение, как и плавление, не учитывалось в модели УРС1, поэтому описать такое

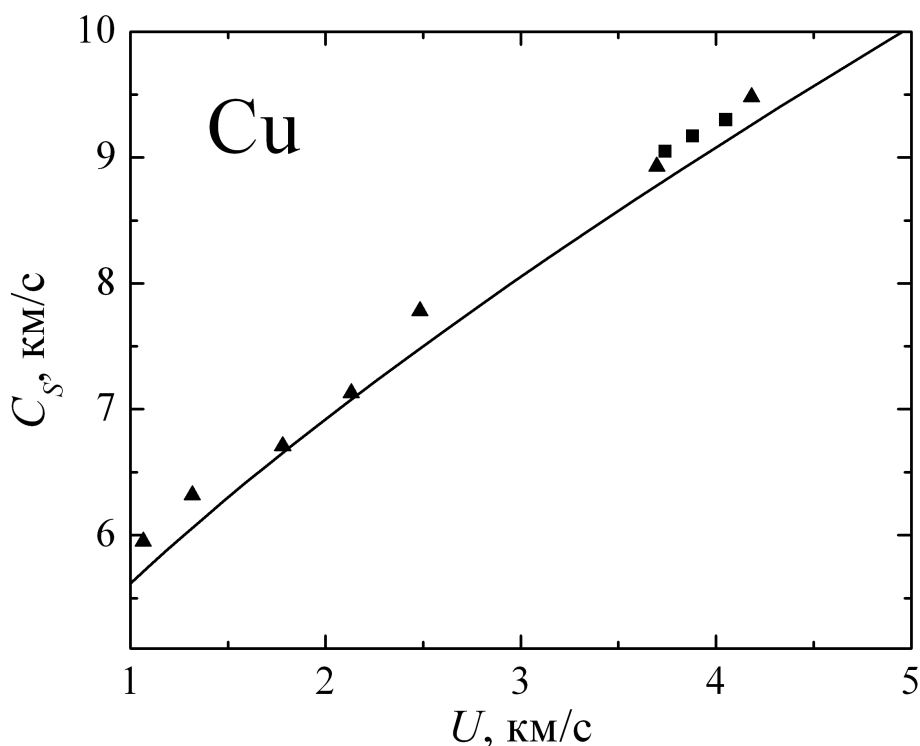


Рис. 3.9. Скорость звука за фронтом ударной волны в образцах меди нормальной плотности в зависимости от массовой скорости. — — расчёт по модели УРС1. Экспериментальные данные: ▲ — [132], ■ — [150].

поведение изоэнтроп в рамках простого выражения для теплового вклада ионов невозможно.

На рис. 3.9 показана зависимость скорости звука за фронтом ударной волны в образцах меди нормальной начальной плотности от массовой скорости. Видно, что модель УРС1 хорошо согласуется экспериментальными данными по этому параметру, это свидетельствует об адекватности выбранной формы уравнения состояния УРС1 для описания вторых производных термодинамического потенциала.

### 3.5. Результаты для магния, вольфрама и золота

На рис. 3.10 показаны ударные адиабаты магния для пористостей  $m = 1$  и  $2$ , рассчитанные по модели УРС2. Ионная часть модели УРС2 проще, чем для модели УРС1, и предназначена, в основном, для адекватного описания области сжатия вещества с возможностью оценки степени ионизации; как видно из рис. 3.10,

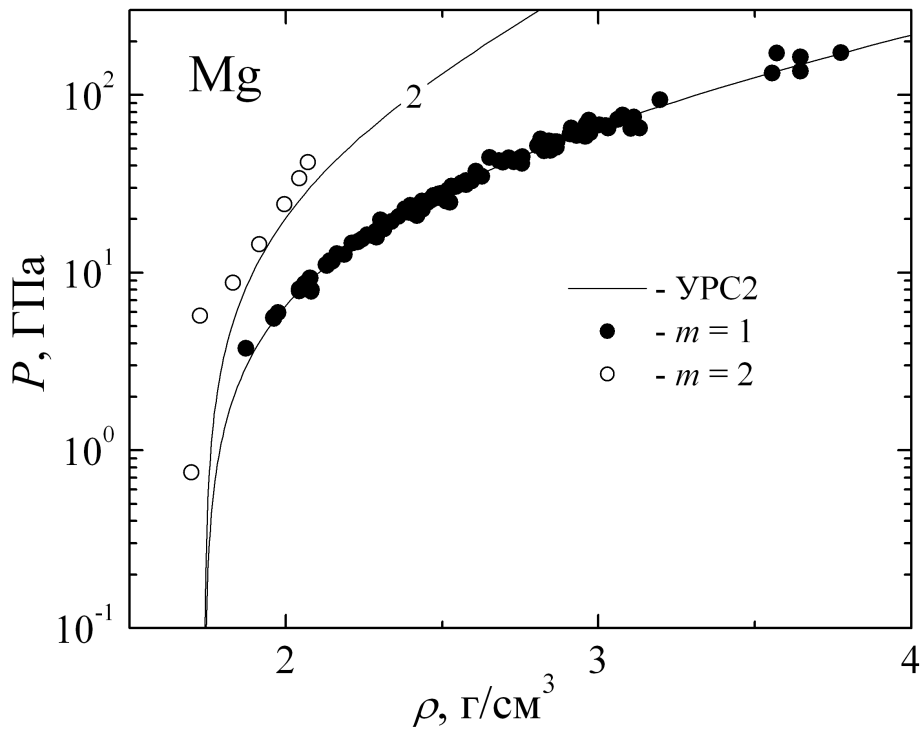


Рис. 3.10. Ударные адибаты магния в координатах давление–плотность. — — расчёт по модели УРС2. Точки — экспериментальные данные: ● — [115; 119; 127; 145; 151–154],  $m = 1$ ; ○ — [145],  $m = 2$ .

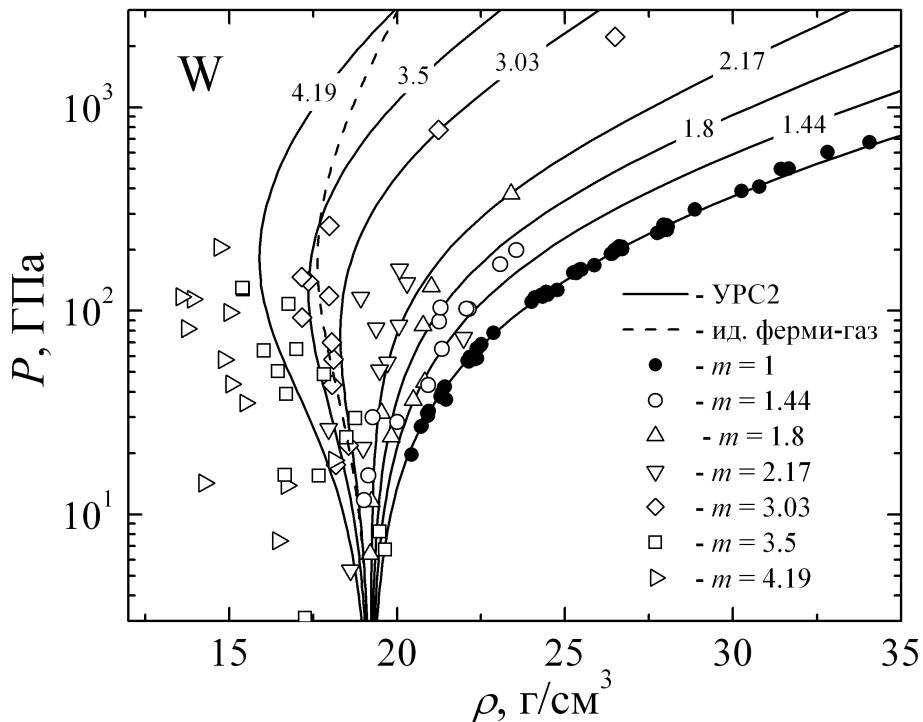


Рис. 3.11. Ударные адибаты вольфрама различной начальной пористости. — — расчёт по модели УРС2; - - - - ионная часть от модели УРС2, электронная — ИФГ с концентрацией электронов из модели ТФКТ,  $m = 3$ . Точки — экспериментальные данные: ● — [119; 154–159],  $m = 1$ ; ○ — [145; 160],  $m = 1.44$ ; △ — [126; 156],  $m = 1.8$ ; ▽ — [145; 147; 156],  $m = 2.17$ ; ◇ — [145; 146; 156],  $m = 3.03$ ; □ — [126; 128; 145],  $m = 3.5$ ; ▷ — [128; 145; 156],  $m = 4.19$ .



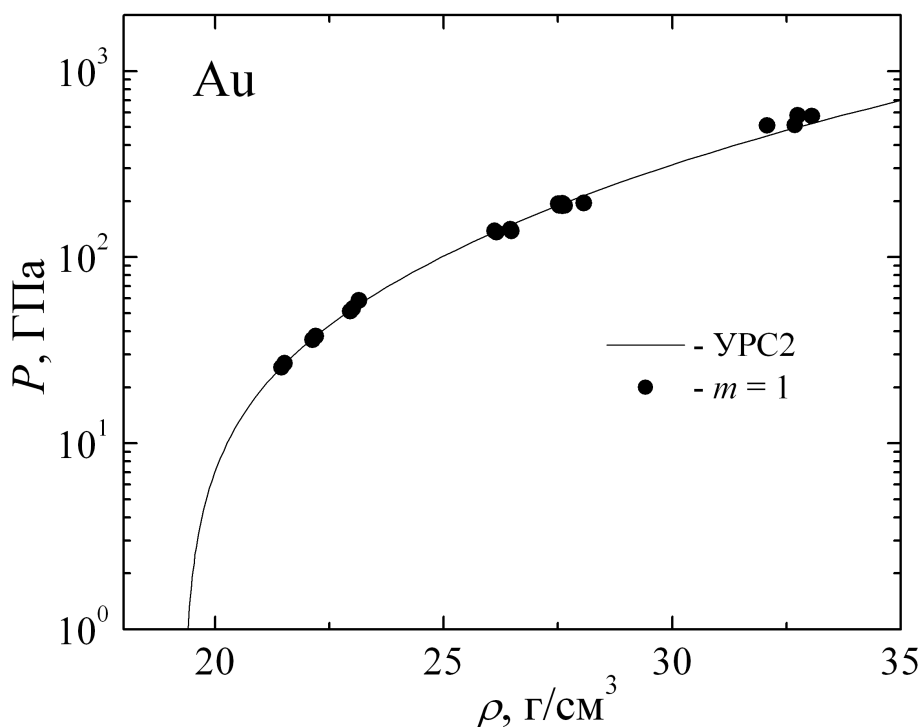


Рис. 3.12. Ударная адиабата золота. — — расчёт по модели УРС2. Точки — экспериментальные данные: ● — [115; 119; 155; 157; 161; 162].

модель УРС2 показывает хорошее согласие с экспериментальными данными по ударной сжимаемости.

На рис. 3.11 показаны ударные адиабаты вольфрама различной начальной плотности для пористостей  $m = 1, 1.44, 1.8, 2.17, 3.03, 3.5$  и  $4.19$ . Видно, что для пористостей до  $m = 3$  наблюдается неплохое согласие с экспериментальными данными, а для бóльших значений  $m$  заметно смещение ударных адиабат в сторону бóльших плотностей. Следует отметить, что данные для  $m = 3$  [146] при высоких давлениях (порядка  $10^3$  ГПа и выше) невозможно описать без учета взаимодействия электронов, как и в случае алюминия. Так, на рис. 3.11 пунктирной линией показана ударная адиабата для  $m = 3$ , рассчитанная по модели, в которой ионная часть совпадала с моделью УРС2, а в качестве теплового вклада электронов использовалась модель ИФГ с концентрацией электронов по модели ТФКТ. Видно, что, как и в случае Al (рис. 3.1, 3.2), полученная ударная адиабата не описывает экспериментальные данные при высоком давлении.

На рис. 3.12 показана ударная адиабата золота, построенная по УРС2, в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными.

### 3.6. Область применимости построенных уравнений состояния

Область применимости предложенных уравнений состояния определяется, в основном, свойствами электронной подсистемы [38]. Соответствующий анализ, проведенный в работе [41], показывает, что область применимости модели УРС1 ограничена по температуре сверху влиянием релятивистских эффектов и по плотности влиянием квантовой и обменной поправок; кроме того, в области низких плотностей и невысоких температур сильно влияние оболочечных эффектов. Модель УРС2, помимо этого, нельзя применять при низких температурах в силу неправильной асимптотики энтропии ионов.

### 3.7. Выводы к третьей главе

В этой главе продемонстрирована адекватность использования теплового вклада модели Томаса–Ферми для описания электронной подсистемы в широком диапазоне уравнения состояния. Сформулированы две модели, в которых используются различные выражения для теплового вклада атомов и ионов. Демонстрировано хорошее описание ударно-волновых данных, в том числе по ударному сжатию пористых образцов и изоэнтропическому расширению. Разработанные уравнения состояния для пяти металлов включены в библиотеку уравнений состояния и могут быть использованы для численного моделирования различных процессов при высоких плотностях энергии методами механики сплошной среды.

Результаты, приведенные в главе 3, опубликованы в работах [2; 3; 24].

## Глава 4

## Метод Монте-Карло с интегралами по траекториям и моделирование смеси водорода с гелием

Для решения многих астрофизических проблем требуется знание термодинамических свойств водорода и гелия [163–166]. Так, при изучении различных явлений, происходящих в недрах планет-гигантов Юпитера и Сатурна и, в меньшей степени, коричневых карликов, уравнение состояния должно адекватно учитывать различные эффекты в диапазоне температур  $10^3 < T < 10^5$  К и плотностей  $0.01 < \rho < 100$  г/см<sup>3</sup>. В этой области вычисление термодинамических параметров существенно усложняется из-за влияния взаимодействия, а также диссоциации и ионизации давлением [164; 165]. Более того, в этих условиях было предсказано существование плазменного фазового перехода [167–171]. Для описания свойств частично ионизованных водорода и гелия традиционно применяется химическая модель плазмы [164; 165; 172]. Она предполагает, что атомы и молекулы в условиях плазмы являются вполне определенными сущностями и взаимодействуют между собой с помощью парных потенциалов. Это означает, что химическая модель справедлива только для слабонеидеальной плазмы. Однако в области ионизации давлением электроны являются делокализованными, и понятие связанного состояния становится нечетким [173]. Поэтому большой интерес представляют квантово-статистические первопринципные расчёты неидеальных вырожденных систем. В этой главе для исследования термодинамических свойств водорода и смеси водорода с гелием используется метод Монте-Карло с интегралами по траекториям (МКИТ) [90; 91].

## 4.1. Формулировка метода МКИТ

Метод МКИТ основан на фейнмановской формулировке квантовой механики [174], имеет строгое теоретическое обоснование и не использует специальных предположений для учета квантовых и обменно-корреляционных эффектов. Подробное его описание с учетом различных модификаций изложено в работах [93; 96; 175; 176]. Ядра атомов считаются классическими, а электроны — квантовыми. Пусть электронейтральная система содержит  $a$  различных сортов ядер и соответствующее количество электронов, при этом число ядер каждого сорта равно  $N_1, N_2, \dots, N_a$ , а заряды ядер  $Z_1, Z_2, \dots, Z_a$ , соответственно. Тогда число электронов  $N_e = \sum_i N_i Z_i$ . Термодинамические свойства такой системы в каноническом ансамбле описываются статистической суммой:

$$Z(N_e, N_1, \dots, N_a, V, \beta) = \frac{1}{N_e! N_1! \dots N_a!} \sum_{\sigma} \int_V dq dr \rho(q, r, \sigma; \beta), \quad (4.1)$$

где  $V$  — объём системы,  $\beta = 1/k_B T$ ,  $T$  — температура,  $\rho$  — многочастичная матрица плотности системы (оператор плотности  $\exp(-\beta \hat{H})$  в координатном представлении, где  $\hat{H}$  — гамильтониан системы),

$$q = \{\mathbf{q}_{11}, \dots, \mathbf{q}_{1N_1}, \mathbf{q}_{21}, \dots, \mathbf{q}_{2N_2}, \dots, \mathbf{q}_{a1}, \dots, \mathbf{q}_{aN_a}\}$$

координаты ядер,

$$r = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}\}$$

координаты электронов,

$$\sigma = \{\sigma_1, \dots, \sigma_{N_e}\}$$

спины электронов. Выражение  $\rho(q, r, \sigma; \beta)$  для многочастичной матрицы плотности при низких температурах неизвестно, однако его можно получить из следую-

щего операторного тождества

$$\exp(-\beta\hat{H}) \equiv \exp(-\Delta\beta\hat{H})\cdots\exp(-\Delta\beta\hat{H}),$$

в котором  $\Delta\beta = \beta/(n+1)$ , а  $n+1$  — число сомножителей. В координатном представлении это тождество можно переписать в виде интеграла по траекториям:

$$\sum_{\sigma} \int_V dr^{(0)} \rho(q, r^{(0)}, \sigma; \beta) = \int_V dr^{(0)} \dots dr^{(n)} \rho^{(1)} \dots \rho^{(n)} \times \\ \times \sum_{\sigma} \sum_P (-1)^{\kappa_P} S(\sigma, \hat{P}\sigma') \hat{P} \rho_{r^{(n+1)}=r^{(0)}, \sigma'=\sigma}^{(n+1)}, \quad (4.2)$$

где  $\rho^{(i)} \equiv \langle r^{(i-1)} | e^{-\Delta\beta\hat{H}} | r^{(i)} \rangle$ . Гамильтониан кулоновской системы частиц ( $\hat{H} = \hat{K} + \hat{U}$ ) содержит оператор кинетической энергии ( $\hat{K}$ ) и оператор кулоновской энергии взаимодействия

$$\hat{U} = \sum_{1 \leq i < j \leq a} \hat{U}_{ij} + \sum_{i=1}^a \hat{U}_{ei}.$$

Здесь  $\hat{U}_{ij}$  — оператор взаимодействия между  $i$ -м и  $j$ -м сортами ядер,  $\hat{U}_{ei}$  — оператор взаимодействия между электроном и  $i$ -м сортом ядер. Физически формула (4.2) соответствует тому, что каждая квантовая частица (в данном случае электрон) представляется в виде набора  $n+1$  точек, поэтому каждой конфигурации частиц соответствует вектор размерности  $3 \sum_{i=1}^a N_i + 3N_e(n+1)$ . Характерный размер облака точек для квантовой частицы порядка тепловой длины волны электрона  $\lambda_e(\beta)$ ,  $\lambda_e^2(\beta) = 2\pi\hbar^2\beta/m_e$ , а характерное расстояние между точками в облаке — порядка  $\lambda_e(\Delta\beta)$ .

Учет спина электронов осуществляется спиновой матрицей плотности ( $S$ ), квантово-статистические эффекты учтены оператором перестановки  $\hat{P}$ , действующим на пространственные  $r^{(n+1)}$  и спиновые  $\sigma'$  переменные электронов. Сумма в формуле (4.2) берется по всем перестановкам четности  $\kappa_P$ . Преобразование выражения (4.2) к виду, в котором сумма по всем перестановкам заменяется детерминантом обменной матрицы  $\psi_{ab}^{n,1}$  позволяет обойти так называемую «проблему

знаков» [177] и повысить точность расчёта при высоких параметрах вырождения. Альтернативный метод решения проблемы знаков был развит в серии работ, обобщённых в обзоре [93].

Так как формально каждый сомножитель  $\rho^{(i)}$ ,  $i = 1, \dots, n+1$  берется при «высокой» температуре  $\Delta\beta$ , то в качестве  $\rho^{(i)}$  можно использовать высокотемпературную асимптотику матрицы плотности. Каждая такая многочастичная матрица плотности может быть, в свою очередь, представлена в виде произведения двухчастичных матриц плотности. Для двухчастичной матрицы плотности при высоких температурах существует аналитическое решение уравнения Блоха в первом порядке теории возмущений [178]:

$$\rho_{ab}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}'_a, \mathbf{r}_b, \mathbf{r}'_b; \beta) = \frac{(m_a m_b)^{3/2}}{(2\pi\hbar\beta)^3} \exp\left[-\frac{m_a}{2\hbar^2\beta}(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}'_a)^2\right] \times \\ \times \exp\left[-\frac{m_b}{2\hbar^2\beta}(\mathbf{r}_b - \mathbf{r}'_b)^2\right] \exp[-\beta\Phi_{ab}^{OD}]. \quad (4.3)$$

Недиагональные элементы матрицы плотности (4.3) зависят от эффективного парного потенциала  $\Phi_{ab}^{OD}$ , который носит название псевдопотенциала Кельбга:

$$\Phi_{ab}^{OD}(\mathbf{r}_{ab}, \mathbf{r}'_{ab}; \Delta\beta) = e_a e_b \int_0^1 \frac{d\alpha}{d_{ab}(\alpha)} \operatorname{erf}\left(\frac{d_{ab}(\alpha)}{2\lambda_{ab}\sqrt{\alpha(1-\alpha)}}\right),$$

$$d_{ab}(\alpha) = |\alpha\mathbf{r}_{ab} + (1-\alpha)\mathbf{r}'_{ab}|,$$

$$\lambda_{ab} = \frac{\hbar^2\beta}{2\mu_{ab}}, \quad \mu_{ab}^{-1} = m_a^{-1} + m_b^{-1}.$$

Здесь  $e_a$  и  $e_b$  — заряды частиц,  $m_a$  и  $m_b$  — массы частиц,  $\mu_{ab}$  — приведенная масса. Диагональный псевдопотенциал Кельбга имеет более простой вид:

$$\Phi^{ab}(\mathbf{r}_{ab}, \Delta\beta) = \Phi_{ab}^{OD}(\mathbf{r}_{ab}, \mathbf{r}_{ab}; \Delta\beta) = \frac{e_a e_b}{\lambda_{ab} x_{ab}} \{1 - e^{-x_{ab}^2} + \sqrt{\pi} x_{ab} [1 - \operatorname{erf}(x_{ab})]\}, \quad (4.4)$$

где  $x_{ab} = |\mathbf{r}_{ab}|/\lambda_{ab}$ . Псевдопотенциал Кельбга стремится к конечному значению при

$r \rightarrow 0$  и переходит в кулоновский потенциал при  $\mathbf{r}_{ab} \gg \lambda_{ab}$ .

Точность получаемых результатов определяется числом сомножителей  $n + 1$  в подынтегральном выражении формулы (4.2), температурой  $T$  и параметром вырождения  $\chi = n_e \lambda_e^3$ :  $\varepsilon = (\beta R y)^2 \chi / (n + 1)$  (здесь  $n_e = N_e / V$  — концентрация электронов). В работе [175] показано, что псевдопотенциал (4.4) хорошо согласуется с точным квантовым потенциалом при температурах  $T > 2 \cdot 10^5$  К. Это, в частности, означает, что для моделирования кулоновской системы при температуре  $10^4$  К достаточно выбрать  $n = 20$ ; погрешность расчётов при этом в самом худшем случае не превосходит 5%.

## 4.2. Метод расчёта термодинамических функций и сравнение с химической моделью плазмы

Все термодинамические функции выражаются через производные от статсуммы  $Z$ . В частности, для давления и полной энергии системы справедливы формулы:

$$E = -\beta \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad (4.5)$$

$$\beta P = \frac{\partial Q}{\partial V} = \left[ \frac{\eta}{3V} \frac{\partial \ln Q}{\partial \eta} \right]_{\eta=1}. \quad (4.6)$$

Многokратные интегралы в этих выражениях вычисляются стандартным методом Метрополиса в кубической вычислительной ячейке с использованием периодических граничных условий [91]. Применялись два типа шагов по изменению координат:

- случайный трехмерный вектор прибавлялся к одной из точек, представляющих электрон, или к координате ядра;
- случайный вектор прибавлялся ко всем точкам, представляющим электрон.

В последнем случае электрон смещался как целое, в то время как первый тип

шагов деформировал форму облака, которым представлялся электрон. Термодинамические функции затем вычислялись как средние по цепи Маркова конфигураций частиц. В расчётах использовалось до 200 атомных ядер и соответствующее количество электронов для соблюдения электронейтральности.

Результаты сравнивались с химической моделью плазмы СШВХ (модель Самуона, Шабриэ и ван Хорна)[164; 165]. В этой модели используется статистика Больцмана для молекул и ионов и статистика Ферми–Дирака для электронов. Кроме того, модель СШВХ учитывает большое число физических эффектов, включая диссоциацию и ионизацию, взаимодействие между заряженными частицами, атомами и молекулами, экранировку ионов при высоких плотностях, возбуждение электронных уровней молекул, а также некоторые другие явления. Из-за сложности этой модели уравнения состояния водорода и гелия представлены в табличной форме [165]. Поэтому термодинамические свойства водорода и гелия рассчитывались с помощью относительно простой программы интерполяции. Свойства водородно–гелиевой плазмы можно получить с помощью метода «линейного смешивания». Например, энергию  $E(P, T)$  смеси водорода с гелием с массовой концентрацией гелия  $Y = m_{\text{He}}/(m_{\text{He}} + m_{\text{H}})$  при давлении  $P$  и температуре  $T$  можно найти по формуле:  $E(P, T) = (1 - Y)E_{\text{H}}(P, T) + Y E_{\text{He}}(P, T)$ , где  $E_{\text{H}}(P, T)$  — энергия водорода,  $E_{\text{He}}(P, T)$  — гелия. Очевидно, что модель линейного смешивания хорошо работает только для слабозаимодействующих смесей, когда компоненты не оказывают значительного влияния друг на друга.

### 4.3. Расчёты изотерм смеси водорода с гелием

Были вычислены изотермы водородно–гелиевой плазмы с двумя различными массовыми концентрациями гелия. В расчётах относительно низкая концентрация гелия в смеси ( $Y = 0.234$ ) соответствовала его содержанию в верхних слоях атмосферы Юпитера. Были вычислены изотермы от  $10^4$  до  $2 \cdot 10^5$  К в диапазоне концентрации электронов от  $10^{20}$  до  $3 \cdot 10^{24}$  см<sup>-3</sup>. Интерес к термодинамическим



свойствам смеси с таким содержанием гелия вызван экспериментальной работой [179], в которой измерялась проводимость водородно–гелиевой плазмы при квазиэнтропическом сжатии в условиях ионизации давлением.

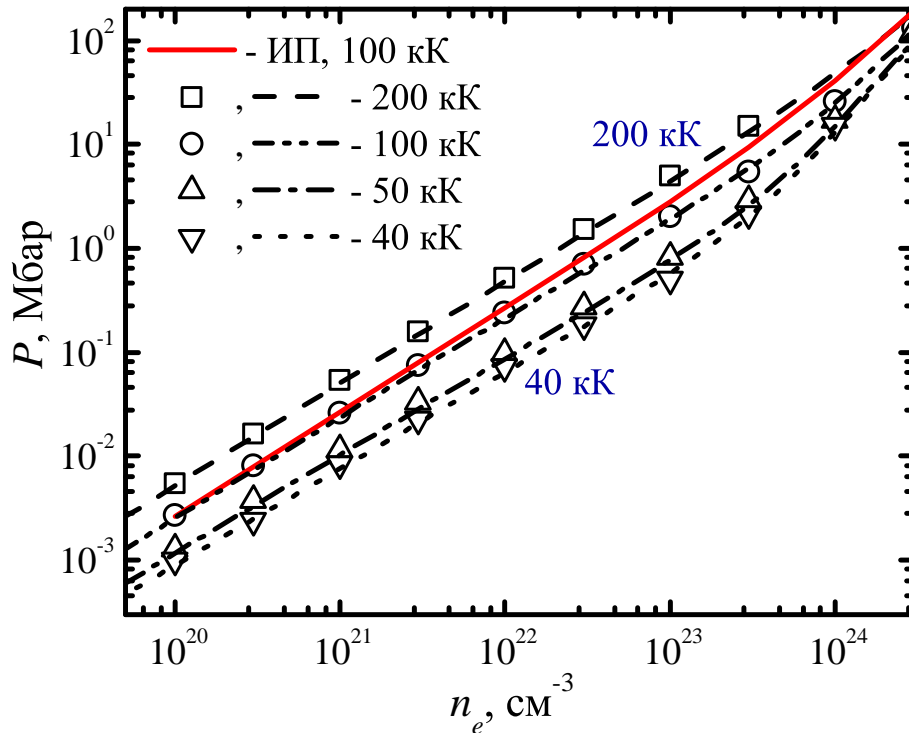


Рис. 4.1. Давление водородно-гелиевой плазмы на изотермах в зависимости от концентрации электронов с массовой концентрацией гелия  $Y = 0.234$ . МКИТ:  $\square$  — 200 кК,  $\circ$  — 100 кК,  $\triangle$  — 50 кК,  $\nabla$  — 40 кК. Идеальная плазма: ———— 100 кК. Модель СШВХ: - - - - - 200 кК, - · - · - 100 кК, - · - · - 50 кК, ······ 40 кК.

На рис. 4.1, 4.2 приведены изотермы 40, 50, 100 и 200 кК. Из рисунков видно, что наблюдается хорошее согласие с химической моделью СШВХ для давления и удовлетворительное — для внутренней энергии. Для сравнения на рис. 4.1, 4.2 также изображена изотерма  $T = 100$  кК идеальной плазмы вырожденных электронов и классических протонов и  $\alpha$ -частиц. Эта изотерма приближается к рассчитанной по химической модели при низких и высоких плотностях, а в области образования связанных состояний давление и энергия идеальной плазмы больше, чем неидеальной. Как в методе МКИТ, так и в химической модели плазмы СШВХ на зависимостях энергии неидеальной плазмы от концентрации электронов на изотермах имеются минимумы, связанные с образованием атомов.

Были проведены расчёты и для водородно-гелиевой плазмы с высоким массо-

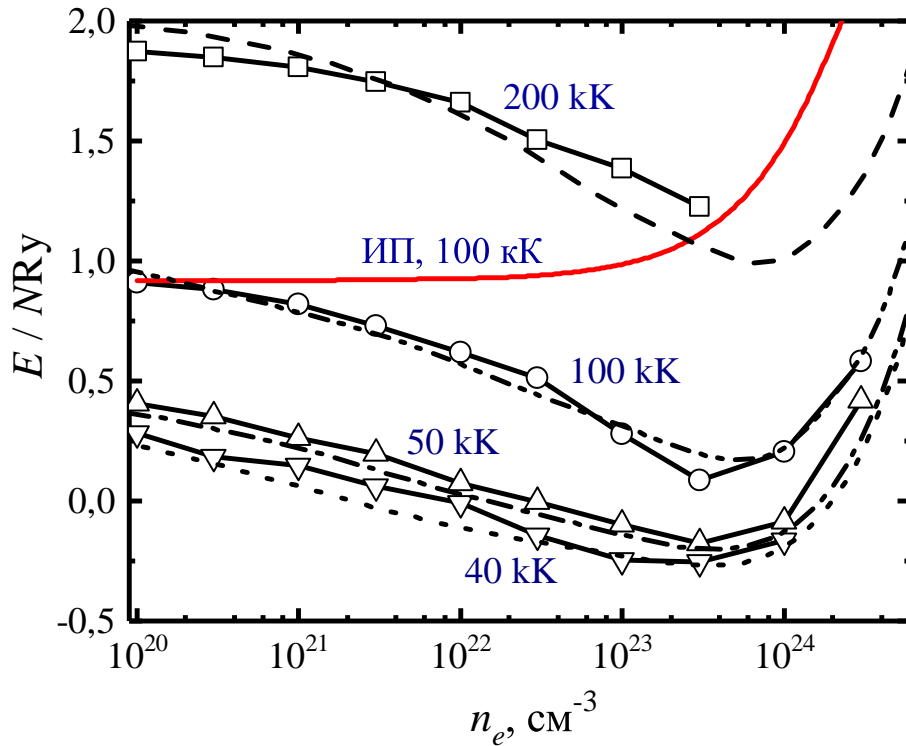


Рис. 4.2. Внутренняя энергия на частицу в Ru водородно-гелиевой плазмы в зависимости от концентрации электронов с массовой концентрацией гелия  $Y = 0.234$ . Обозначения те же, что и на рис. 4.1.

вым содержанием гелия  $Y = 0.988$ . Следует отметить, что из-за высокого значения потенциала первой ионизации гелия вычисления при низких температурах требуют большого числа высокотемпературных разбиений в представлении статсуммы в виде интеграла по траекториям, поэтому температуры моделирования для  $Y = 0.988$  выбирались не ниже  $10^5$  К. На рис. 4.3 показаны зависимости давления, отнесенного к давлению идеальной плазмы, на четырех изотермах в зависимости от концентрации электронов, а на рис. 4.4 — удельной внутренней энергии на частицу. Видно, что ионизационные минимумы хорошо воспроизводятся, а расчётные точки удовлетворяют асимптотикам для классической идеальной плазмы (при низких концентрациях). Следует также отметить удовлетворительное согласие с моделью СШВХ.

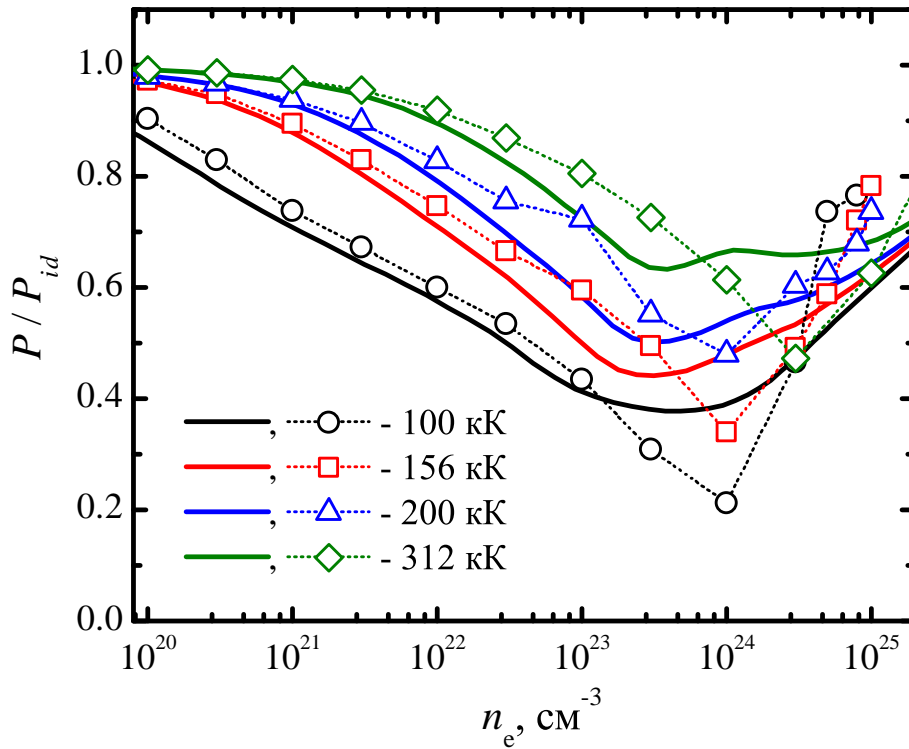


Рис. 4.3. Давление на изотермах, отнесенное к давлению идеальной водородно-гелиевой плазмы, в зависимости от концентрации электронов. Массовая концентрация гелия  $Y = 0.988$ . Модель СШВХ: — — 100 кК, — — 156 кК, — — 200 кК, — — 312 кК. МКИТ: ○ — 100 кК, □ — 156 кК, △ — 200 кК, ◇ — 312 кК.

#### 4.4. Обсуждение областей плохой сходимости к равновесному состоянию при температурах ниже 20 кК

Для температур ниже 40 кК согласие между расчётами методом МКИТ и моделью СШВХ при  $Y = 0.234$  ухудшалось. Это определяется как плохой применимостью химической модели для неидеальной вырожденной плазмы, так и погрешностями модели линейного смешивания. На изотермах 20 кК, 15 кК и 10 кК, как и ранее для водородной плазмы [175], были обнаружены области плохой сходимости к равновесному состоянию, рис. 4.5. Одна из этих областей в диапазоне плотностей от 0.38 до 5 г/см<sup>3</sup> совпадает с положением плазменного фазового перехода в водороде и водородно-гелиевой плазме при низких концентрациях гелия, предсказанного ранее [164; 165; 180]. Кроме того, в диапазоне 0.5–0.83 г/см<sup>3</sup> наблюдается резкий рост проводимости при температурах  $\sim 5$  кК [179]. Однако на изотермах 10 кК и 15 кК обнаружена еще одна область 0.015–0.19 г/см<sup>3</sup>, в которой

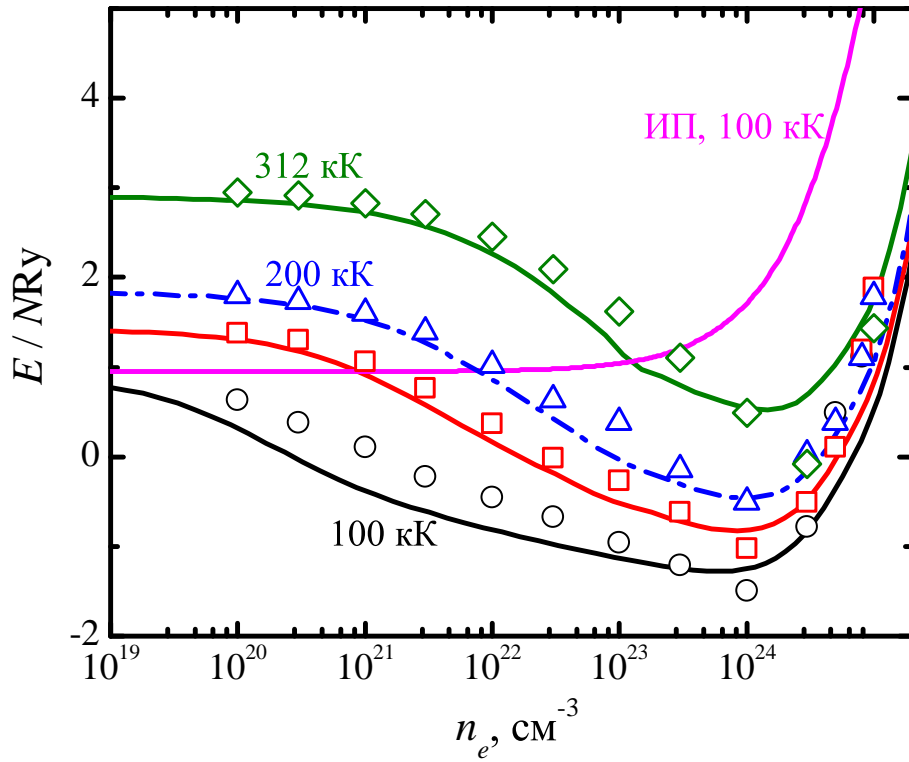


Рис. 4.4. Внутренняя энергия на частицу в Ру на изотермах водородно-гелиевой плазмы в зависимости от концентрации электронов с массовой концентрацией гелия  $Y = 0.988$ . Обозначения те же, что и на рис. 4.3, кроме — идеальная плазма при 100 кК.

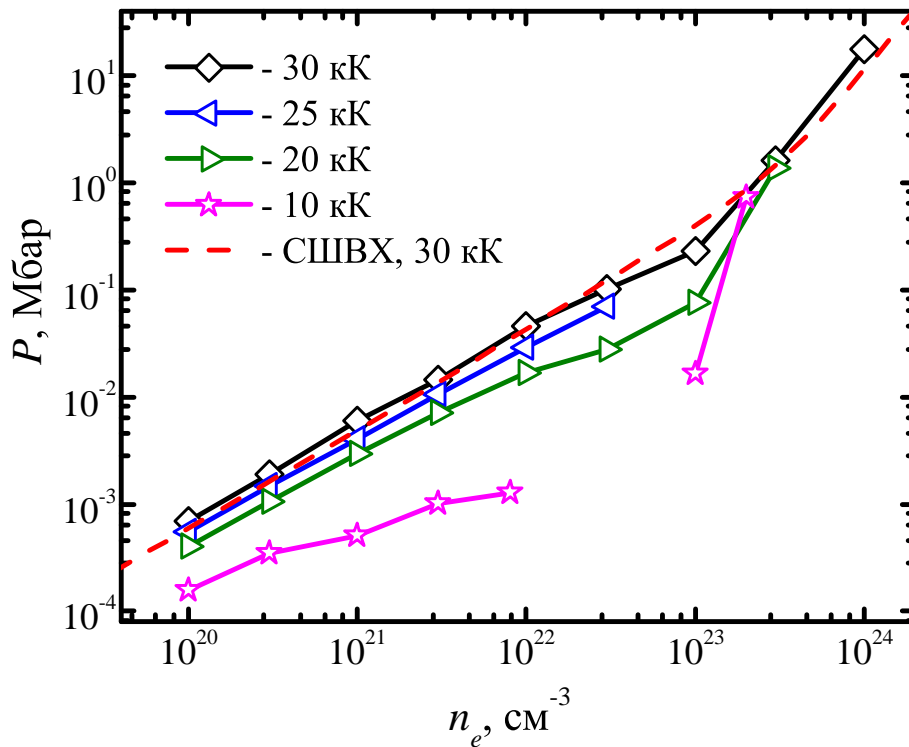


Рис. 4.5. Давление водородно-гелиевой плазмы с массовой концентрацией гелия  $Y = 0.234$  в зависимости от концентрации электронов. МКИТ:  $\diamond$  — 30 кК,  $\triangleleft$  — 25 кК,  $\triangleright$  — 20 кК,  $\star$  — 10 кК. Модель СШВХ: — 30 кК.

при моделировании давление становилось отрицательным. Для смеси водорода с гелием предсказано два плазменных перехода при массовых концентрациях гелия  $Y > 0.93$  [180], но в данном случае содержание гелия было достаточно низким  $Y = 0.234$ .

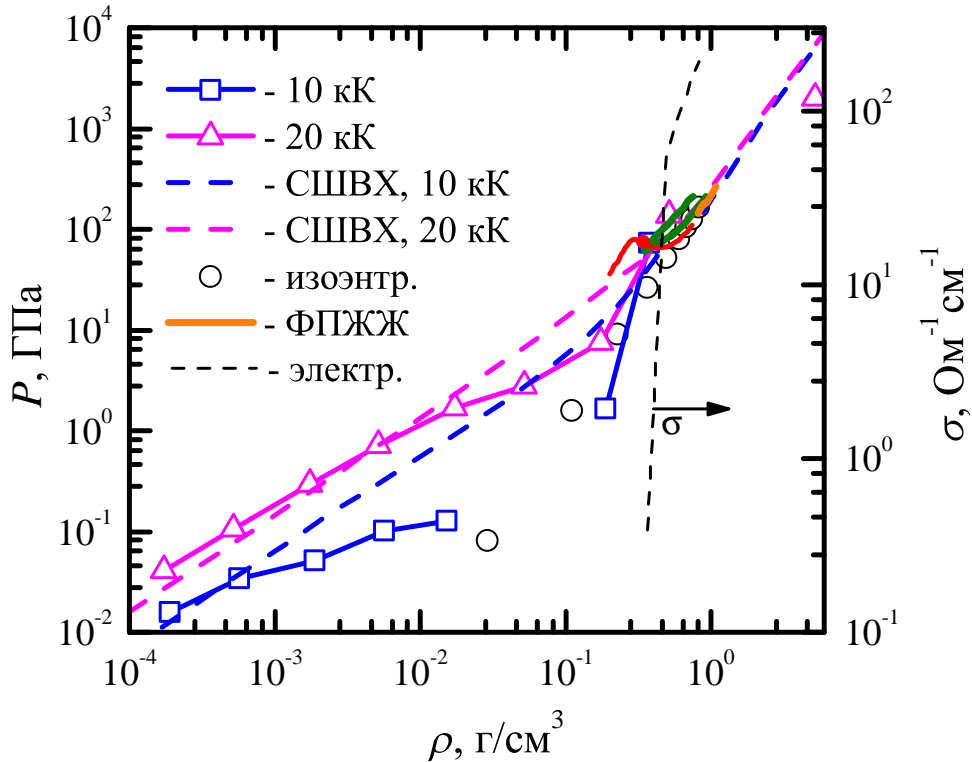


Рис. 4.6. Теоретические и экспериментальные результаты в области предполагаемого плазменного фазового перехода для  $Y = 0.234$ . Метод МКИТ:  $\square$  — 10 кК,  $\triangle$  — 20 кК. Модель СШВХ: - - - - - 10 кК, - - - - - 20 кК. Эксперимент [179]:  $\circ$  — квазиизоэнтропа смеси водорода с гелием,  $T \sim 5000$  К, - - - - - — электропроводность смеси водорода с гелием на квазиизоэнтропе (правая ось). — — — — — границы плазменного фазового перехода в водородной плазме [164; 165], — — — — — докритическая метастабильная изотерма  $T = 12000$  К для  $Y = 0.308$  [180],  $\bullet$  — критическая точка плазменного фазового перехода в водородно-гелиевой плазме для  $Y = 0.308$  [180], — — — — — изотерма 1000 К с фазовым переходом типа жидкость–жидкость [170].

Свойства плазменного фазового перехода в водородно-гелиевой плазме существенно определяются концентрацией гелия [164; 165; 180]. Часто такой переход ассоциируют с резким ростом проводимости плазмы (ионизация давлением). Оценить диапазон температур и плотностей, в котором происходит резкий рост проводимости, можно из ударно-волновых экспериментов. При квазиизоэнтропическом сжатии водорода переход из низкопроводящего в высокопроводящее состояние происходит при  $T \sim 3\text{--}15$  кК и  $\rho \sim 0.4\text{--}0.7$  г/см<sup>3</sup> [181; 182], в то время как для гелия переход осуществляется при  $T \sim 15\text{--}40$  кК и  $\rho \sim 0.7\text{--}1.25$  г/см<sup>3</sup>

[183]. В соответствии с теоретическими моделями, критическая точка плазменного фазового перехода составляет  $T_{cr}(H) \sim 12\text{--}19$  кК,  $P_{cr}(H) \sim 0.2\text{--}0.9$  Мбар [164; 168; 180]. В чистом гелии критические параметры плазменного фазового перехода, по разным данным, равны  $T_{cr}(He) \sim 17$  кК [180] или  $T_{cr}(He) \sim 35$  кК [184] и  $P_{cr}(He) \sim 7$  Мбар [180; 184]. Для смеси водорода с гелием с массовой фракцией гелия 0.93 критическая температура перехода была оценена  $T_{cr}(He) \sim 35$  кК, однако зависимость критических параметров от состава плазмы не исследовалась. В соответствии с квантово-статистической моделью [180], при массовой концентрации гелия  $Y < 0.93$  и температуре ниже, чем критические температуры переходов в чистом водороде и гелии свойства водородно-гелиевой плазмы определяются, в основном, водородом, и существует лишь один плазменный фазовый переход. При высоких массовых концентрациях гелия  $Y > 0.93$  существуют два перехода. Относительно недавно в первопринципных расчётах методом КМД [170], квантовым методом Монте–Карло [185] и их комбинацией [171] был обнаружен фазовый переход типа жидкость–жидкость в плотном водороде, при этом различные методы предсказывают различные положения кривой фазового равновесия: при давлениях от 1 до 7 Мбар, температурах от 500 до 3000 К и плотностях около  $1\text{--}1.2$  г/см<sup>3</sup>). Предсказываемый скачок плотности на изотермах весьма мал: не более 3% [170; 185]. В КМД-моделировании для чистого гелия был установлен плавный характер перехода из диэлектрического в металлическое состояние, а признаков фазового перехода первого рода обнаружено не было [186]. В расчётах методом МКИТ наблюдалась одна область термодинамической неустойчивости при  $T = 2 \cdot 10^4$  К и две области неустойчивости при  $T = 10^4$  К при низкой концентрации гелия  $Y = 0.234$ . Результаты моделирования показаны на рис. 4.6 вместе с экспериментальными данными и теоретическими предсказаниями.

На изотерме  $T = 2 \cdot 10^4$  К была обнаружена область плохой сходимости к равновесному состоянию в диапазоне плотностей от 0.5 до 5 г/см<sup>3</sup>. Интересно, что был обнаружен еще один диапазон плотностей, в котором давление при моделировании становилось отрицательным: от 0.015 г/см<sup>3</sup> до 0.19 г/см<sup>3</sup>. Физическая при-

чина этого явления связана с образованием многочастичных кластеров и требует дополнительного изучения. На рис. 4.6 хорошо видно, что другие предсказания плазменного фазового перехода в водородной и водородно-гелиевой плазме с низким содержанием гелия [165; 170; 171; 180] попадают в область, где наблюдается плохая сходимость квантового метода Монте-Карло. Быстрый рост проводимости водородно-гелиевой плазмы вдоль квазиизоэнтропы с начальным состоянием  $T = 77.4$  К и  $P = 8.1 \cdot 10^{-3}$  ГПа также наблюдается экспериментально в области плотностей  $0.5\text{--}0.83$  г/см<sup>3</sup> [179]. К сожалению, формулировка квантового метода Монте-Карло, использованного в настоящей работе, не может дать достоверных результатов о точном положении и свойствах плазменного фазового перехода как в водородной, так и в водородно-гелиевой плазме.

#### 4.5. Выводы к четвёртой главе

Метод МКИТ основан на прямом расчёте матрицы плотности исследуемой квантовой системы и является наиболее последовательным подходом для моделирования квантовых систем при конечной температуре. Однако практические вычисления можно проводить только для лёгких элементов, при этом трудоёмкость метода увеличивается с понижением температуры. Проведены расчёты термодинамических свойств смеси водорода с гелием, продемонстрировано наличие области термодинамической неустойчивости, свидетельствующей о возможном существовании плазменного фазового перехода. Показано, что первопринципный метод МКИТ демонстрирует хорошее согласие с химической моделью плазмы СШВХ в области её применимости.

Результаты, приведенные в главе 4, опубликованы в работах [4–8; 23; 25].

## Глава 5

# Метод функционала плотности и квантовой молекулярной динамики. Расчет температуры плавления и фононного спектра

Метод функционала электронной плотности (МФП) — один из наиболее популярных методов расчёта свойств многоэлектронных систем. Метод имеет строго обоснованную математическую формулировку и широко применяется в квантовой химии, в физике твердого тела, в физике жидкостей и плотной плазмы, а также в нанотехнологических приложениях. Наибольшую популярность МФП приобрел после 1990 года в результате разработки обменно–корреляционных функционалов, обеспечивающих высокую точность получаемых результатов. В списке 40 наиболее цитируемых физиков за 1981–2010 гг., первое (John P. Perdew, 65757 ссылок) и третье (Axel D. Becke, 62581 ссылок) места принадлежат теоретикам МФП; три наиболее цитируемые работы за 1981–2010 гг. (а также 8 из первых 10) посвящены МФП [187]. В этой главе МФП используется для расчёта теплофизических свойств различных веществ.

### 5.1. Метод функционала плотности

Уравнение Шредингера для описания нерелятивистских квантовых систем было открыто в 1926 г., а уже в 1929 г. Поль Дирак написал: «Основополагающие физические законы, необходимые для математической теории большей части физики и всей химии, таким образом, полностью известны, и трудность состоит только в том, что точное применение этих законов ведет к уравнениям, слишком сложным для решения. Поэтому желательно, чтобы были сформулированы приближенные практические методы применения квантовой механики, что мо-



жет привести к объяснению главных свойств сложных атомных систем без слишком большого объёма вычислений» [188]. Поиск приближенных методов решения уравнения Шредингера продолжается и в наши дни, однако наиболее важная идея, которая привела к созданию МФП, была высказана уже в работах Томаса [189] и Ферми [190] в 1927–1928 гг. при создании модели Томаса–Ферми. Эта идея состоит в том, что все свойства системы электронов во внешнем потенциале определяются распределением электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ . Именно об этом написал Дирак в своей работе, посвященной обменному взаимодействию в теории Томаса–Ферми: «Если мы адаптируем уравнения самосогласованного поля с правильным учетом обменных эффектов, тогда полная электронная плотность . . . имеет одно важное свойство, а именно, если значение полной электронной плотности в любой момент времени задано, то это значение в любой последующий момент времени определяется уравнениями движения. Это означает, что полное состояние атома полностью определяется этой электронной плотностью; необязательно задавать индивидуальные трехмерные волновые функции, которые вносят вклад в электронную плотность. Таким образом, можно иметь дело с любым числом электронов, используя только одну матричную функцию плотности» [191]. Одна из главных проблем при моделировании многоэлектронных систем — так называемая катастрофа Ван Флека [192], которую один из создателей МФП, Вальтер Кон, называл «экспоненциальная стена» [193]. Эта проблема состоит в том, что при превышении определенного числа атомов (около 10) вычислительные трудности при решении уравнения Шредингера становятся непреодолимыми. Фактически, это выражается в следующем нестрогом утверждении [193]:

**Утверждение 1.** *Многоэлектронная волновая функция  $\Psi(r_1, \dots, r_N)$  для системы из  $N$  электронов не является допустимой научной концепцией, если  $N > N_0$ , где  $N_0 \approx 10^3$ .*

При обосновании этого утверждения приводятся аргументы, показывающие, что точность представления чисел в компьютере или количество байт, необхо-

димое для их хранения, растут экспоненциально с числом электронов. Таким образом, трудности с вычислением и/или хранением многочастичных волновых функций при достаточно большом числе электронов являются непреодолимыми.

В методе Томаса–Ферми, подробно описанном в главе 2, энергия представляется в виде явного функционала электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ :

$$E_{TF}[n] = C_1 \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})^{5/3} + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (5.1)$$

$$N = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (5.2)$$

Здесь  $V_{ext}(\mathbf{r})$  — внешний потенциал,  $N$  — полное число электронов. Это позволяет, путем минимизации функционала (5.1) по  $n(\mathbf{r})$  при ограничении (5.2), получить уравнение Томаса–Ферми и найти энергию системы электронов без решения уравнения Шредингера и вычисления волновых функций. Точность такого подхода, однако, невелика, так как теория Томаса–Ферми основана на квазиклассическом приближении [27]. Так, молекулярные системы в приближении Томаса–Ферми оказываются неустойчивыми [194]. В 1964 г. Хоэнберг и Кон выдвинули несколько утверждений, обосновывающих главенствующую роль электронной плотности при построении общей теории многоэлектронных систем [77]. Эти утверждения были сформулированы в виде теорем значительно позже и фигурируют во многих изложениях метода функционала плотности. Например, в монографии Мартина [195] приводятся следующие две теоремы Хоэнберга и Кона:

**Теорема I.** *Рассмотрим систему взаимодействующих частиц во внешнем потенциале  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Тогда внешний потенциал  $V_{ext}(\mathbf{r})$  однозначно определяется функционалом электронной плотности основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .*

**Теорема II.** *Для любого внешнего потенциала  $V_{ext}(\mathbf{r})$  существует универсальный функционал энергии  $E[n]$  от электронной плотности  $n(\mathbf{r})$ . Для любого заданного  $V_{ext}(\mathbf{r})$  энергия основного состояния системы есть глобальный минимум*

этого функционала, а электронная плотность, минимизирующая функционал, есть плотность основного состояния  $n_0(\mathbf{r})$ .

Таким образом, функционал энергии можно записать следующим образом:

$$E_{\text{HK}}[n] = T[n] + V_{ee}[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = F_{\text{HK}}[n] + \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r})V_{\text{ext}}(\mathbf{r}). \quad (5.3)$$

Здесь  $T[n]$  — функционал кинетической энергии,  $V_{ee}[n]$  — энергия взаимодействия электронов между собой (энергия Хартри), третье слагаемое определяет энергию электронов во внешнем потенциале. Основное состояние определяется минимизацией функционала  $E_{\text{HK}}[n]$  при условии  $\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ . Функционал  $F_{\text{HK}}[n] = T[n] + V_{ee}[n]$ , согласно второй теореме Хоэнберга и Кона, является универсальным, что обычно подразумевает независимость  $F_{\text{HK}}[n]$  от внешнего потенциала  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Это свойство оспаривалось многими авторами; подробное обсуждение этого вопроса приведено в обзоре [196]. Формально универсальность не требуется для нахождения минимума функционала энергии.

Теория Хоэнберга и Кона обладает рядом недостатков как формального, так и практического характера. Так, в теоремах Хоэнберга и Кона констатируется существование универсального функционала, однако не указан способ построения такого функционала и не определено множество допустимых  $n(\mathbf{r})$ . Электронная плотность называется  $v$ -представимой, если эта плотность может быть получена из антисимметричной волновой функции основного состояния для гамильтониана с некоторым внешним потенциалом  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Было показано, что существуют не  $v$ -представимые электронные плотности [197]. Это приводит к тому, что при минимизации функционала  $E_{\text{HK}}$  по электронной плотности  $n(\mathbf{r})$  необходимо выбирать только допустимые электронные плотности, однако структура подмножества таких плотностей в настоящее время неизвестна.

Также следует отметить, что оригинальное доказательство Хоэнберга–Кона содержит скрытые проблемы, которые, однако, можно преодолеть для кулоновских систем. Для этого можно воспользоваться теоремой Като о сингулярностях

электронной плотности [82]. Если рассмотреть кулоновскую систему электронов и точечных ядер, то оказывается, что электронная плотность имеет сингулярность в точке расположения ядра, а градиент электронной плотности связан с зарядом ядра:

$$Z_k = -\frac{a_B}{2n(\mathbf{r})} \frac{dn(\mathbf{r})}{dr} \Big|_{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{R}_k}.$$

Здесь  $\mathbf{R}_k$  — радиус-вектор ядра,  $Z_k$  — его атомный номер. Таким образом, в кулоновской системе положения и заряды ядер полностью определяются электронной плотностью и её градиентом.

Недостатки теории Хоэнберга и Кона были исправлены Леви [198] и Либом [199]. Электронная плотность  $n(\mathbf{r})$  называется  $N$ -представимой, если она может быть получена из некоторой антисимметричной волновой функции. Для  $N$ -представимости необходимо выполнение следующих условий:

$$n(\mathbf{r}) \geq 0, \quad \int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad \int |\nabla n(\mathbf{r})|^{1/2}{}^2 d\mathbf{r} < \infty. \quad (5.4)$$

Ясно, что условия (5.4) могут быть легко выполнены для широкого класса электронных плотностей. Теорема I Хоэнберга и Кона в формулировке Леви–Либа заменяется следующей [199]:

**Теорема 3.2** (Либ, 1983) *Предположим, что  $n_1(\mathbf{r})$  (соответственно,  $n_2(\mathbf{r})$ ) является плотностью основного состояния для внешнего потенциала  $V_1(\mathbf{r})$  (соответственно,  $V_2(\mathbf{r})$ ) и  $V_1(\mathbf{r}) \neq V_2(\mathbf{r}) + \text{const}$ . Тогда  $n_1(\mathbf{r}) \neq n_2(\mathbf{r})$ .*

Для  $N$ -представимых плотностей можно определить функционал Леви–Либа:

$$F_{\text{LL}}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n(\mathbf{r})} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle. \quad (5.5)$$

В этом функционале минимум ищется по всем волновым функциям, которые дают одну и ту же электронную плотность  $n(\mathbf{r})$ . Энергия основного состояния тогда может быть получена путем минимизации функционала  $E_{\text{LL}}[n] = F_{\text{LL}}[n] + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$  по  $n(\mathbf{r})$ .

Таким образом, МФП имеет строгое теоретическое обоснование в формулировке Леви–Либа, однако для практических расчётов требуется знание волновых функций, которые необходимы для вычисления электронной плотности, по которой затем производится минимизация. Так как для расчёта волновых функций требуется решать уравнение Шредингера, преимущество МФП состоит лишь в том, что минимизация производится по электронной плотности, а не по многочастичным волновым функциям. Поэтому в работе Кона–Шэма [62] были сделаны дальнейшие упрощающие предположения:

- Система взаимодействующих частиц заменяется на систему невзаимодействующих электронов в некотором эффективном потенциале. Предполагается, что плотность основного состояния у этих двух систем будет одинакова.
- Гамильтониан системы невзаимодействующих электронов содержит оператор кинетической энергии и локальный потенциал, действующий на электрон со спином  $\sigma$  в точке  $\mathbf{r}$ . Локальность не является обязательной, но сильно упрощает вычисления.

Важно отметить, что первое из этих предположений не имеет математического обоснования, а его разумность проверяется в многочисленных практических расчётах. В функционал энергии, таким образом, входит кинетическая энергия невзаимодействующих электронов, а также дополнительный член  $E_{xc}[n]$ , имеющий название обменно–корреляционной энергии или обменно–корреляционного функционала:

$$E_{KS}[n] = \min_{\psi \rightarrow n} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \underbrace{T_s[n]}_{\text{невзаим. част.}} + \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{xc}[n]. \quad (5.6)$$

Здесь  $\psi$  — многочастичная волновая функция системы, дающая заданную электронную плотность,

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{\text{int}} \rangle - E_{\text{Hartree}}[n]. \quad (5.7)$$

Из последнего выражения ясно, что в обменно–корреляционную энергию входит не только разность между кинетической энергией взаимодействующих и невзаимодействующих электронов, но и разность между энергией взаимодействия электронов (включая обменные и корреляционные эффекты) и энергией Хартри.

Минимизация функционала (5.6) по одноэлектронным волновым функциям  $\psi_i^*(\mathbf{r})$  при условии их ортонормированности приводит к уравнениям Кона–Шэма [62]:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\right)\psi_i(\mathbf{r}) = 0. \quad (5.8)$$

Эти уравнения имеют вид одночастичного уравнения Шредингера с локальным потенциалом, в который входит так называемый обменно–корреляционный потенциал  $V_{xc}(\mathbf{r})$ :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (5.9)$$

Существует большое количество обменно-корреляционных функционалов, которые применяются для различных целей [200]. Одним из первых был предложен функционал локальной плотности [62]:

$$E_{xc}^{\text{LDA}}[n] = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}^{\text{hom}}([n], \mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (5.10)$$

где  $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}([n], \mathbf{r})$  — энергия однородного электронного газа, приходящаяся на один электрон, и зависящая только от электронной плотности в точке  $\mathbf{r}$ . За прошедшие с момента создания МФП годы было предложено несколько десятков обменно–корреляционных функционалов, многие из которых являются нелокальными и содержат подгоночные параметры [201]. Для первопринципных расчётов в диссертации использовались только неэмпирические обменно–корреляционные функционалы, основанные на многоэлектронных квантово–механических расчётах.

МФП обобщается на различные статистические ансамбли. В частности, в каноническом ансамбле вместо волновых функций используется  $N$ -частичная матрица плотности, которая может быть представлена в виде разложения по «чистым»

состояниям [197]:

$$\hat{\rho}_N = \sum_i p_i |\Psi_{Ni}\rangle \langle \Psi_{Ni}|,$$

где  $p_i$  — вероятность «чистого» состояния. По известной матрице плотности можно вычислить энтропию

$$S = -k_B \sum_i p_i \ln p_i = -k_B \text{Tr}(\hat{\rho}_N \ln \hat{\rho}_N),$$

которая является функционалом  $N$ -частичной матрицы плотности. Сходным образом можно получить выражение и для свободной энергии:

$$F[\hat{\rho}] \equiv \text{Tr} \hat{\rho}_N \left( \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho}_N + \hat{H} \right) = E - \Theta S. \quad (5.11)$$

Аналогично подходу Леви–Либа для энергии, можно построить функционал свободной энергии от электронной плотности:

$$F[n] = \min_{\hat{\rho}_N \rightarrow n} \text{Tr} \left[ \hat{\rho}_N \left( \hat{H} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho}_N \right) \right] + \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (5.12)$$

Минимизация функционала  $F[n]$  соответствует состоянию термодинамического равновесия:

$$F_0 = \min_n \{F[n]\}.$$

Уравнения Кона–Шэма (5.8) решаются в одноэлектронном приближении по следующему алгоритму [195]:

1. Выбираем начальное приближение для  $n(\mathbf{r})$ .
2. Вычисляем эффективный потенциал  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}[n] + V_{xc}[n]$ .
3. Решаем уравнения Кона–Шэма  $[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r})]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$ , находим  $\varepsilon_i$  и  $\psi_i(\mathbf{r})$ .
4. Вычисляем новую электронную плотность  $n_1(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ ,  $f_i$  — числа

заполнения.

5. Если самосогласование по  $n$  не достигнуто ( $\|n_1(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})\| > \epsilon$ ) то  $n(\mathbf{r}) := n_1(\mathbf{r})$ , и возвращаемся к пункту 2.
6. Иначе выводим энергию, напряжения, собственные значения, . . . .

Для ускорения расчётов и улучшения сходимости в МФП активно используются псевдоорбитали и псевдопотенциалы [202]. Идея псевдопотенциалов и псевдоорбиталей состоит в регуляризации функций, описывающих потенциал и волновые функции, вблизи ядра. В частности, сильно осциллирующие вблизи ядра волновые функции заменяются монотонными зависимостями внутри сферы радиуса  $r_c$  вокруг положения ядра, а самосогласованный потенциал принимает конечное значение в точке нахождения ядра. Существуют различные типы псевдопотенциалов: сохраняющие норму [203], ультрамягкие [204], проекционно-присоединенных волн (PAW) [205; 206] и другие. Принципы построения псевдопотенциалов отличаются, однако основная идея остается неизменной: уравнения Кона–Шэма необходимо решать только для некоторого числа внешних (валентных) электронов, а электроны кора описываются «замороженными» псевдоорбиталями и псевдопотенциалами.

Для решения уравнений Кона–Шэма традиционно используется разложение одноэлектронных волновых функций по базисным функциям. В настоящее время наиболее популярным является использование базиса плоских волн [207], однако применяются и другие базисы, в частности, muffin-tin орбитали [208].

## 5.2. Метод квантовой молекулярной динамики

Для моделирования конденсированных систем с вырожденными электронами был разработан метод квантовой молекулярной динамики (КМД) [80; 209–212]. Этот метод основан на приближении Борна–Оппенгеймера, в котором, в



силу большого различия в массах электронов и ионов, считается, что распределение электронной плотности мгновенно подстраивается под текущее расположение ионов. Таким образом, в методе КМД рассматривается лишь классическая динамика ионов, а распределение электронной плотности рассчитывается с помощью МФП при неподвижных ионах. Обычно в методе КМД рассматривают кубическую вычислительную ячейку с блоховскими граничными условиями. В ячейку помещаются атомы, далее рассчитывается распределение электронной плотности, по теореме Фейнмана-Гельмана вычисляются силы, действующие на ионы, ионы смещаются в новые положения в соответствии со вторым законом Ньютона и заданным временным шагом, а затем цикл повторяется. Для поддержания заданной температуры ионов применяется термостат, температура электронов фигурирует в распределении Ферми-Дирака, которое определяет числа заполнения. Метод КМД предъявляет существенные требования к алгоритмам, используемым при вычислениях: необходимо уметь решать уравнения Кона-Шэма при произвольном расположении ионов в суперячейке в приближении самосогласованного поля и находить энергию системы с высокой точностью [210; 213]. Этим требованиям весьма сложно удовлетворить без использования псевдопотенциалов, поэтому все существующие КМД-коды являются псевдопотенциальными.

### **5.3. Исследование области применимости псевдопотенциалов**

Псевдопотенциалы активно используются в первопринципных расчётах МФП, поэтому весьма важным является вопрос об области применимости. Для ускорения расчётов волновые функции и потенциал электронов в области вблизи ядра регуляризуются, и полученные функциональные зависимости не изменяются при варьировании плотности и температуры. В реальности электроны кора могут возбуждаться, что приводит к ошибкам в моделировании. Так, при повышении плотности происходит перестройка энергетических уровней электронов в кристалле, что при определенных давлениях затрагивает и электроны кора. При повышении

температуры электроны кора могут переходить на более высокие энергетические уровни; такое возбуждение начинает сказываться на термодинамических функциях электронов, начиная с определенных температур. Погрешности псевдопотенциалов можно оценить, сравнивая результаты, полученные псевдопотенциальным МФП, с полноэлектронными расчётами. Для изучения влияния плотности на термодинамические функции рассчитывались холодные кривые, влияние температуры исследовалось на изохорах нормальной плотности.

Для проведения расчётов использовались два первопринципных подхода: полноэлектронный метод FP-LMTO (full-potential muffin-tin orbitals) [214; 215] и VASP (Vienna ab-initio simulation package) [213; 216] с псевдопотенциалами PAW [206]. В качестве примеров рассматривались металлы Al, K и W.

В расчётах методом FP-LMTO часть электронов включается в кор и рассматривается в сферически-симметричном приближении, для остальных электронов решаются трехмерные уравнения Кона-Шэма (5.6) путем разложения по присоединенным линейным маффин-тин орбиталям (5.6). Для расчёта обменно-корреляционной энергии использовался функционал Пердью–Вонга [217] с градиентными поправками [218]. В разложении одноэлектронных волновых функций по базисным функциям максимальное орбитальное квантовое число бралось равным  $l_{\max}^b = 7$ ; для разложения потенциала и зарядовой плотности  $l_{\max}^w = 7$ ; для переразложения базисных функций  $l_{\max}^r = 7$ . Использовалось  $N_{E_\nu} = 18$  центров линеаризации для базисных функций в маффин-тин сферах и  $N_{\tilde{E}_\nu} = 4$  энергий хвостов в междоузельной области в соответствии с алгоритмом, описанным в работе [215]. Для разложения базисных функций по плоским волнам в междоузельной области использовалась энергия обрезания  $E_{cut} = 960$  эВ. В обратном пространстве (в зоне Бриллюэна) использовалась сетка  $k$ -точек размерностью (24, 24, 24) для быстрого преобразования Фурье. Сетка для интегрирования в обратном пространстве линейным методом тетраэдров [219] конструировалась в зоне Бриллюэна в форме призмы путем деления каждого ребра на одинаковое число отрезков  $n_k = 20$ . В самосогласованном цикле при вычислении энергии число зон выше уровня Ферми

бралось равным  $N_{\text{bands}} = 101$ .

Для вольфрама параметры метода FP-LMTO немного отличались:  $l_{\text{max}}^b = 7$ ,  $l_{\text{max}}^w = 8$ ,  $l_{\text{max}}^r = 8$ ,  $n_k = 20$ ,  $E_{\text{cut}} = 1020$  эВ,  $N_{E_\nu} = 16$ ,  $N_{\tilde{E}_\nu} = 4$ ,  $N_{\text{bands}} = 94$ . Электроны оболочек 5s, 5p, 4f, 5d и 6s считались валентными. Для обменно–корреляционной энергии использовался функционал Гуннарсона–Лундквиста [220] с градиентными поправками [218]. Для быстрого преобразования Фурье использовалась сетка  $k$ -точек в зоне Бриллюэна размерностью (24, 24, 24).

Для калия параметры метода FP-LMTO также выбирались индивидуально:  $l_{\text{max}}^b = 3$ ,  $l_{\text{max}}^w = 7$ ,  $l_{\text{max}}^r = 7$ ,  $n_k = 20$ ,  $E_{\text{cut}} = 2640$  эВ,  $N_{E_\nu} = 11$ ,  $N_{\tilde{E}_\nu} = 4$ . Для обменно–корреляционной энергии использовался функционал Барта–Хедина [221] с градиентными поправками [218]. Электроны оболочек 3s, 3p и 4s считались валентными. Для быстрого преобразования Фурье использовалась сетка  $k$ -точек в зоне Бриллюэна размерностью (28, 28, 28). Так как для калия вычисления выполнялись при нулевой температуре, использовалась только одна зона выше уровня Ферми,  $N_{\text{bands}} = 1$ .

В расчётах с помощью кода VASP использовались стандартные PAW псевдопотенциалы [206], поставляемые вместе с кодом. Сетка в  $k$ -пространстве выбиралась такой же, как и в расчётах методом FP-LMTO для всех металлов. Остальные параметры были следующими. Для Al использовалась энергия обрезания  $E_{\text{cut}} = 700$  эВ для базиса плоских волн и  $E_{\text{aug}} = 700$  эВ для присоединенных зарядов. Число зон выше уровня Ферми выбиралось равным  $N_{\text{bands}} = 100$ . Максимальное орбитальное квантовое число выбиралось равным  $l_{\text{max}} = 4$ . Для вольфрама  $E_{\text{cut}} = 700$  эВ,  $E_{\text{aug}} = 700$  эВ,  $N_{\text{bands}} = 75$ ,  $l_{\text{max}} = 6$ . Для калия  $E_{\text{cut}} = 400$  эВ,  $E_{\text{aug}} = 400$  эВ,  $l_{\text{max}} = 5$ .

Проводилось тщательное исследование зависимости энергии системы от параметров моделирования как для полноэлектронного, так и для псевдопотенциального методов. Приведенные выше параметры выбирались таким образом, чтобы ошибка удельной энергии была меньше, чем 0.01 эВ/атом. Расчеты проводились для элементарной ячейки, соответствующей кристаллической решетке металлов

при нормальных условиях: гцк для Al, оцк для K и W. Использовались граничные условия Блоха. Ядра считались неподвижными, температура электронов  $T_e$  задавалась распределением Ферми–Дирака для чисел заполнения. В результате расчёта вычислялись свободная энергия  $F_e$  и энергия  $E_e$  электронов, из которой затем путем дифференцирования определялись давление на холодной кривой  $P_c$ , тепловое давление  $P_T$  и теплоемкость при постоянном объёме  $C_V$ :

$$P_c(V) = - \left( \frac{\partial F_e}{\partial V} \right)_{T_e=0},$$

$$P_T(V, T_e) = - \left( \frac{\partial F_e}{\partial V} \right)_{T_e} - P_c(V), \quad (5.13)$$

$$C_V(V, T_e) = \left( \frac{\partial E_e}{\partial T_e} \right)_V.$$

На рис. 5.1 представлена холодная кривая (изотерма  $T = 0$ ) алюминия как функция степени сжатия при нулевой температуре для гцк Al, вычисленная с помощью полноэлектронного и псевдопотенциального МФП. Псевдопотенциал Al построен таким образом, что электроны оболочек 1s, 2s и 2p включены в кор, а 3s и 3p-электроны являются валентными. Видно, что результаты, полученные с помощью кодов FP-LMTO и VASP, практически идентичны при  $\sigma = V_0/V \lesssim 8$ , однако при дальнейшем увеличении степени сжатия появляется ошибка, связанная с псевдопотенциалом, которая возрастает с увеличением  $\sigma$ .

На рис. 5.2 показана холодная кривая оцк-калия в зависимости от степени сжатия. Результаты псевдопотенциального расчёта были получены с использованием двух псевдопотенциалов: в первом из них валентными считались 3p и 4s-электроны, а во втором — 3s, 3p и 4s-электроны. При низких степенях сжатия результаты полноэлектронного расчёта и двух псевдопотенциальных полностью совпадают. При бóльших плотностях появляется ошибка, вызванная псевдопотенциалом, и эта ошибка возрастает с увеличением сжатия. Однако для большего

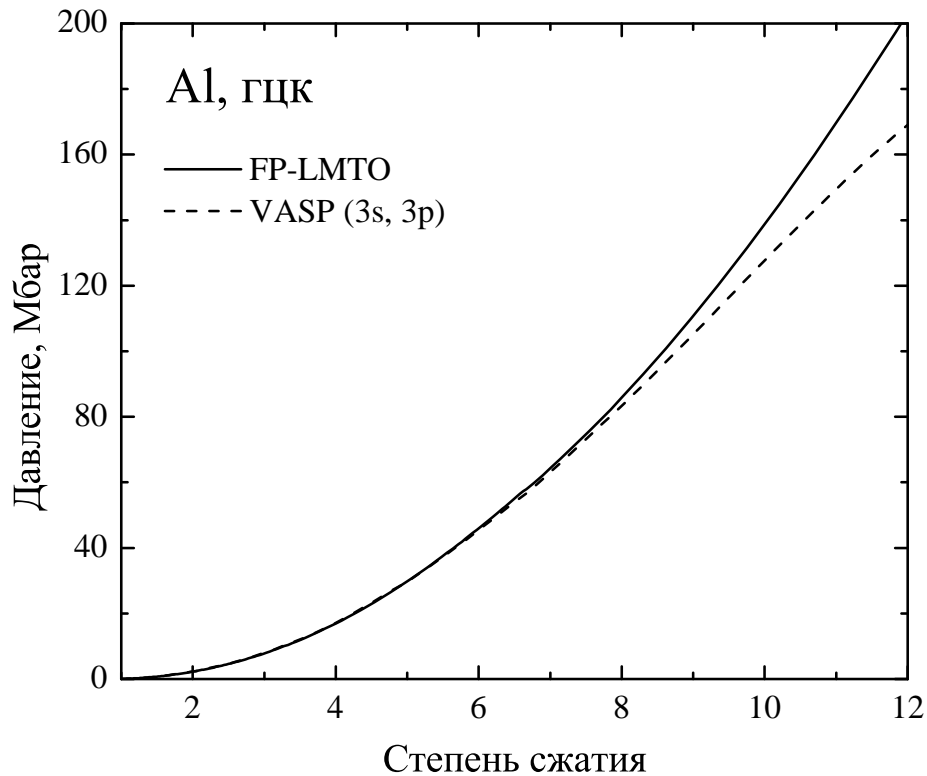


Рис. 5.1. Давление в зависимости от степени сжатия для гцк-Al при  $T = 0$ . — — — — — полноэлектронный расчёт, - - - - - псевдопотенциальный расчёт с тремя валентными электронами.

числа валентных электронов ошибка появляется позднее и возрастает медленнее. Следует также отметить, что для К псевдопотенциалы переоценивают давление по сравнению с полноэлектронным подходом, а для Al, наоборот, недооценивают. Это свидетельствует о том, что результаты расчётов с псевдопотенциалами вне области их применимости не являются физически обоснованными.

На рис. 5.3 показана электронная теплоёмкость алюминия в зависимости от электронной температуры на изохоре нормальной плотности. Это соответствует ситуации, в которой ядра остаются «холодными» и неподвижными, а электроны нагреваются до высокой температуры. Показаны результаты расчётов полноэлектронным и псевдопотенциальным МФП, методом ТФКТ и по модели ИФГ.

В расчётах методом FP-LMTO хорошо заметно влияние оболочечных эффектов: при низких температурах (примерно до 1 эВ) теплоемкость растет линейно, затем ее рост замедляется, а при температуре  $T_e \gtrsim 8$  эВ начинается новый рост из-за возбуждения электронов второй оболочки. В расчётах с помощью VASP увеличение теплоемкости при температурах выше 8 эВ не происходит: электроны

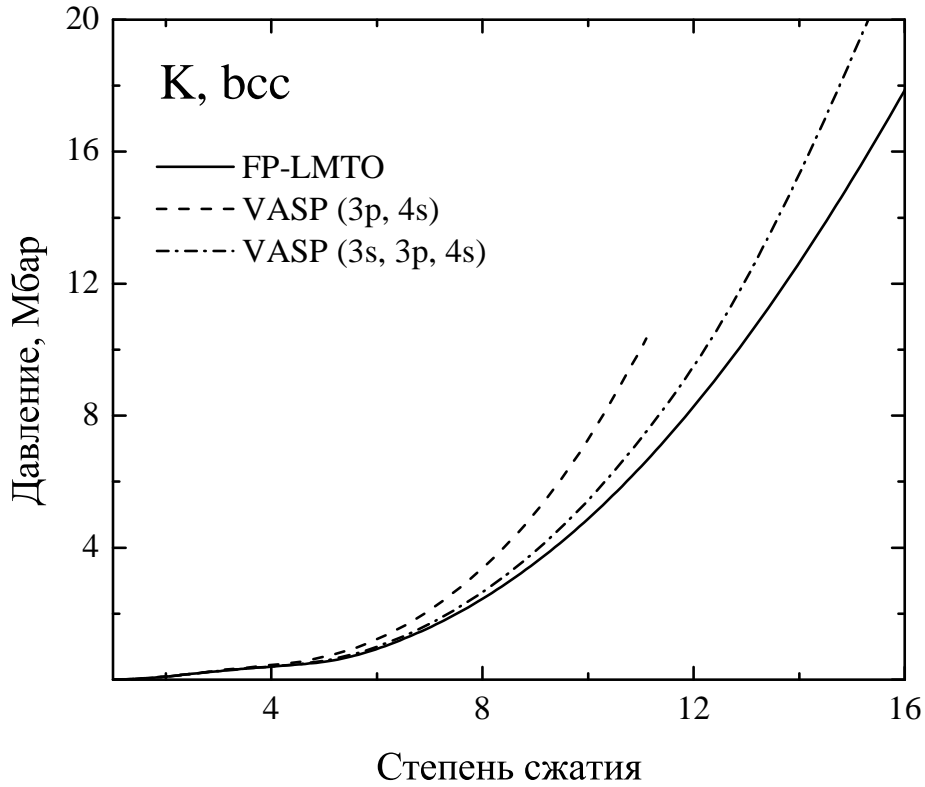


Рис. 5.2. Давление в зависимости от степени сжатия для оцк К при  $T = 0$ . — — — полноэлектронный расчёт, - - - - -, - · - · - — псевдопотенциальный расчёт с различным числом валентных электронов (в скобках).

второй оболочки включены в «замороженный» кор и не могут возбуждаться. ИФГ с тремя электронами в рассматриваемом диапазоне температур систематически занижает теплоёмкость по сравнению с псевдопотенциальным подходом. Метод ТФКТ, наоборот, систематически завышает теплоёмкость по сравнению с полноэлектронным подходом; это связано с тем, что в квазиклассическом подходе оболочки отсутствуют, поэтому все электроны возбуждаются одновременно. Тем не менее, следует отметить, что модель ТФКТ точнее воспроизводит электронную теплоёмкость, чем модель ИФГ, кроме того, для модели ТФКТ не нужно задавать число свободных электронов. Также на рис. 5.3 показано число возбужденных электронов (правая ось), которое можно оценить следующим образом:

$$N_e(\rho, T) = 2 \sum_{\epsilon < E_c^H} [1 - f(\epsilon, \rho, T),] \quad (5.14)$$

где  $f(\epsilon, \rho, T)$  — функция Ферми–Дирака,  $E_c^H$  — энергия наивысшего состояния

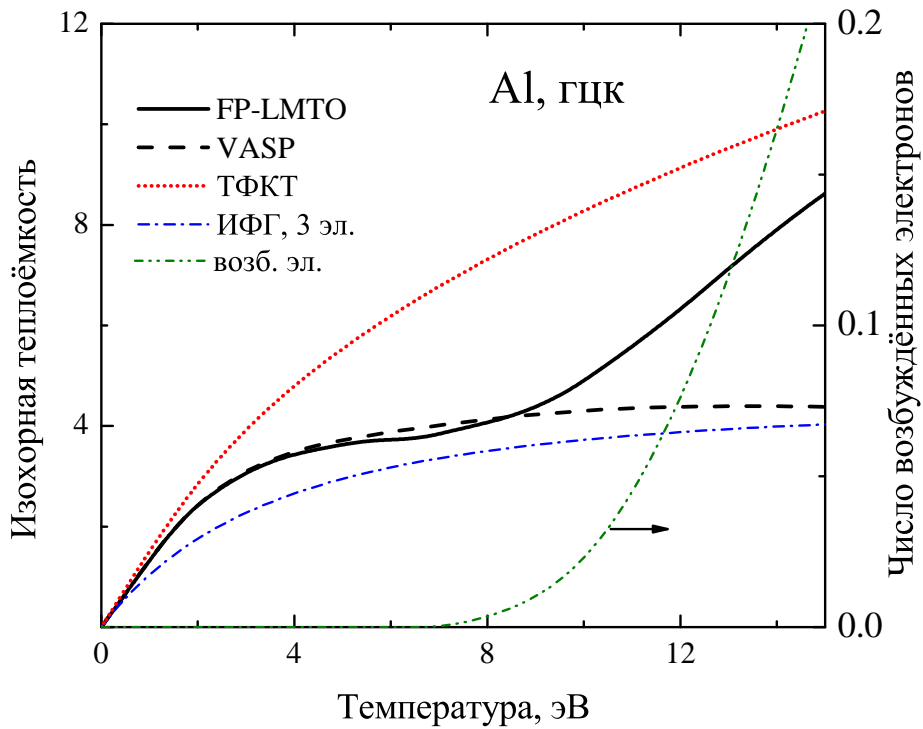


Рис. 5.3. Электронная теплоемкость в гцк-кристалле Al на изохоре нормальной плотности в зависимости от температуры электронов. — — полноэлектронный МФП (FP-LMTO), - - - - псевдопотенциальный МФП (VASP), ..... — ТФКТ, - · - · - · — модель ИФГ с тремя электронами. Правая ось: - · - · - · — число возбужденных электронов кора.

в коре. Для возбуждения электронам кора необходимо преодолеть запрещенную зону между состояниями кора и дном валентной зоны, которая в Al составляет  $\Delta E^{\text{Al}} \approx 54$  эВ, поэтому возбуждение электронов кора в Al начинается только при температурах выше 8 эВ.

Аналогичная ситуация наблюдается для электронной теплоёмкости вольфрама на нормальной изохоре (рис. 5.4). В этом случае при температурах выше  $\sim 3$  эВ происходит возбуждение f-электронов кора, поэтому в полноэлектронном расчёте заметен резкий рост теплоемкости. Так как f-электроны отсутствуют в псевдопотенциале вольфрама (валентными считаются только электроны 5d и 6s-оболочек), в расчёте кодом VASP электронная теплоемкость растет значительно медленнее по сравнению с полноэлектронным подходом. Для вольфрама ширина запрещенной зоны между состояниями кора и дном валентной зоны составляет  $\approx 24$  эВ, поэтому возбуждение электронов кора начинается при более низких температурах, чем в случае алюминия. Метод ТФКТ показывает монотонное поведение тепло-

емкости и неплохо согласуется с FP-LMTO, «сглаживая» осцилляции. Следует также отметить, что начальный наклон зависимости электронной теплоемкости от температуры для вольфрама, полученный МФП, значительно больше, чем для модели ИФГ с шестью валентными электронами. По этой причине в полуэмпирических уравнениях состояния вольфрама обычно используют экспериментальное значение коэффициента электронной теплоемкости, а не теоретическое.

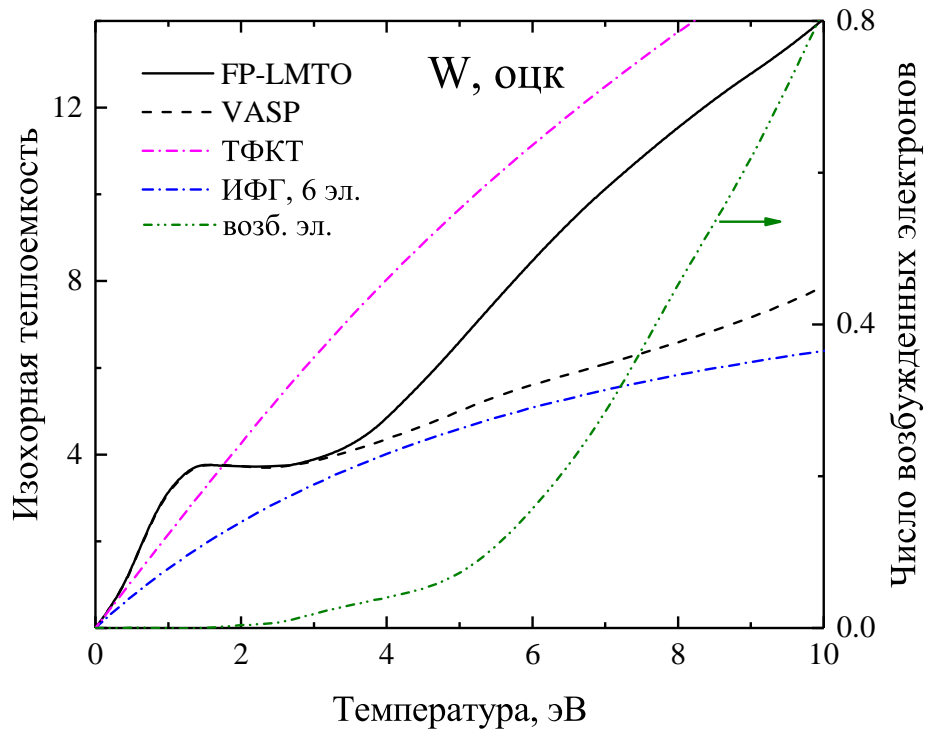


Рис. 5.4. Электронная теплоемкость в оцк-кристалле W на изохоре нормальной плотности в зависимости от температуры электронов. Обозначения те же, что и на рис. 5.3, кроме  $\text{---}\cdot\text{---}$  — ИФГ с шестью электронами.

На изохорах нормальной плотности для Al и W вычислялось также тепловое давление по формуле (5.13). На рис. 5.5 приведена зависимость теплового давления от температуры электронов для Al. Видно, что все подходы, использованные для расчёта, удовлетворительно согласуются между собой, а возбуждение электронов кора не отражается на тепловом давлении (полноэлектронный и псевдопотенциальный МФП дают очень близкие результаты). Последний факт связан с тем, что вклад в электронное давление дают только внешние свободные электроны. Тепловое давление электронного газа по модели ИФГ систематически ниже расчётов МФП, по модели ТФКТ — систематически выше.



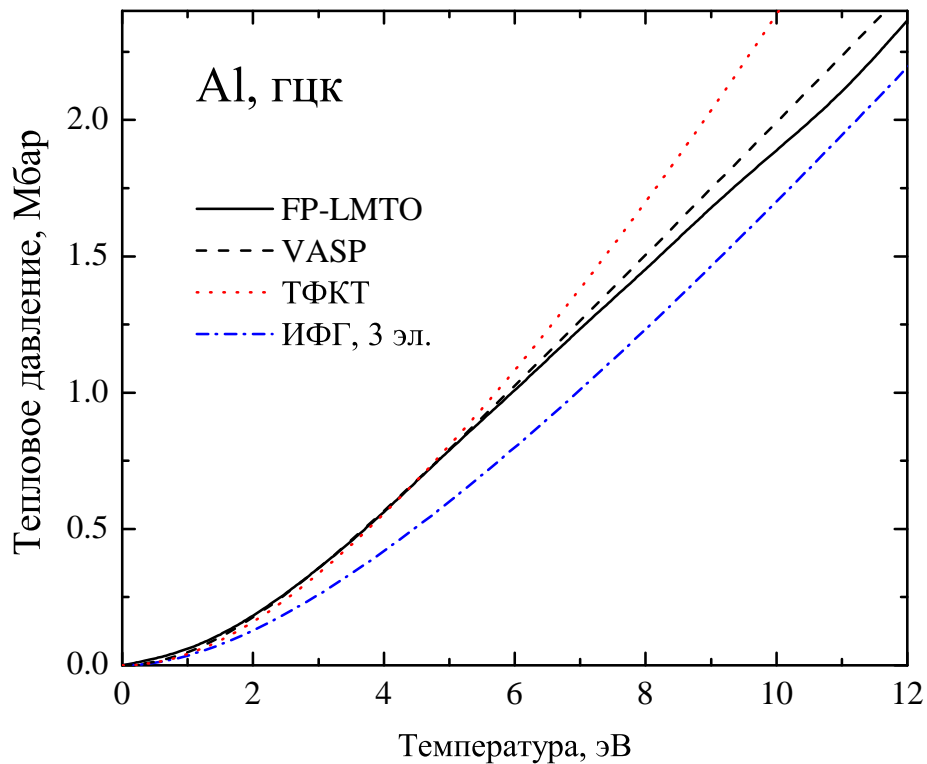


Рис. 5.5. Тепловое давление в гцк-Al на изохоре нормальной плотности в зависимости от электронной температуры. — — FP-LMTO, - - - - VASP, ..... — ТФКТ, - · - · — ИФГ с тремя электронами.

На рис. 5.6 показана зависимость теплового давления вольфрама от электронной температуры на изохоре нормальной плотности. Необходимо отметить отличное согласие полноразмерного и псевдопотенциального методов. Также следует обратить внимание на значительное отличие модели ИФГ с шестью свободными электронами от расчётов кодом VASP: учет взаимодействия валентных электронов между собой и с кором приводит к значительному повышению электронного давления.

На рис. 5.7 показаны изотермы электронного газа в гцк-кристалле Al, рассчитанные полноразмерным и псевдопотенциальным МФП в диапазоне степени сжатия от 1 до 2. Видно, что при низких температурах (до 6 эВ) результаты практически совпадают, а при более высоких температурах наблюдаются незначительные отличия, связанные с влиянием псевдопотенциала. Интересно, что при повышении плотности различия уменьшаются. Похожая ситуация наблюдается и для W (рис. 5.8).

Помимо теплового возбуждения и перестройки электронов кора, может воз-

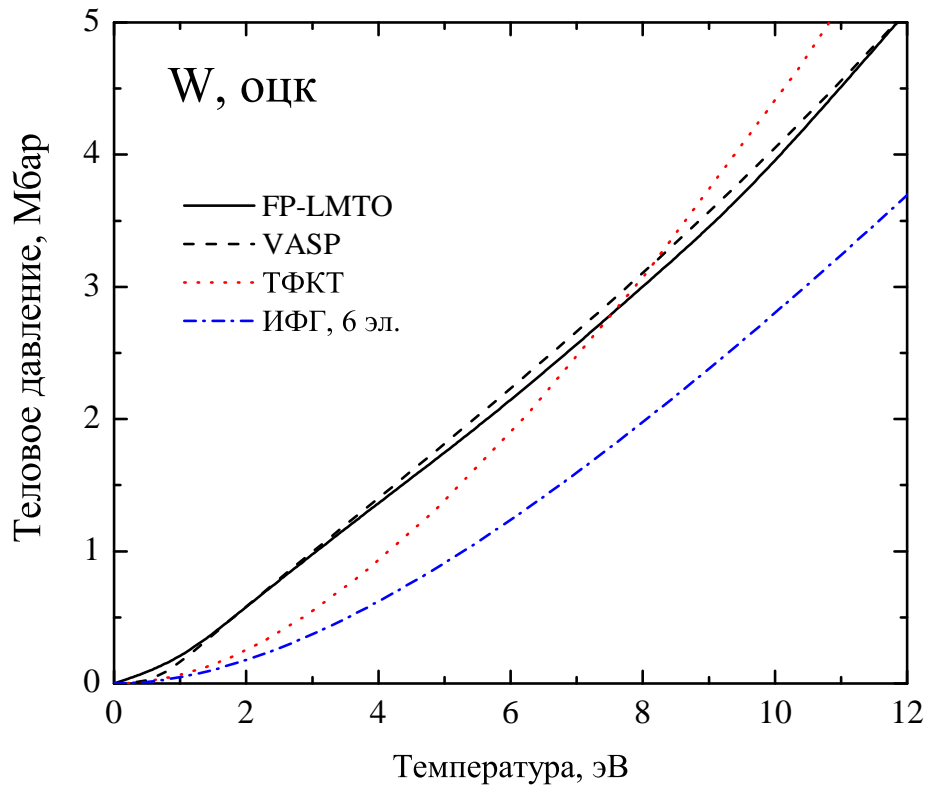


Рис. 5.6. Тепловое давление в оцк-кристалле вольфрама в зависимости от температуры на изохоре нормальной плотности. Обозначения те же, что и на рис. 5.5, кроме  $\text{---}\text{---}$  — ИФГ с шестью электронами.

никать еще одна ошибка, связанная с псевдопотенциалами. Эта ошибка проявляется в методе КМД и появляется при высоких температурах, когда ионы в силу большой кинетической энергии могут сильно сближаться, так что их электронные коры перекрываются. Если таких событий становится достаточно много, то возникает дополнительное нефизичное притяжение между ионами, уменьшающее общее давление в системе. Подробно этот вопрос рассмотрен в главе 6.

## 5.4. Расчет температуры плавления в равновесном случае

Предсказание кривых плавления металлов является сложной теоретической проблемой с давней историей. Традиционно для описания плавления используется два подхода [222]. В двухфазном подходе сравниваются термодинамические потенциалы Гиббса твердой и жидкой фаз; равенство термодинамических потенциалов при одних и тех же давлении и температуре определяют условия плавления.

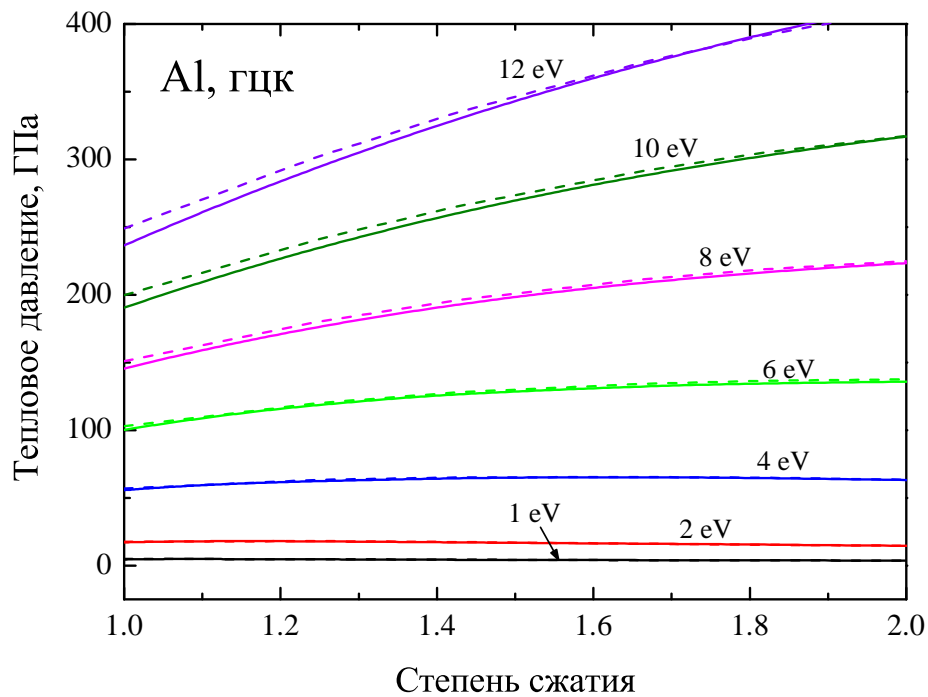


Рис. 5.7. Тепловое давление в гцк-кристалле Al на изотермах в зависимости от степени сжатия. — — FP-LMTO, - - - - VASP. Температуры на изотермах подписаны над кривыми.

Для расчёта термодинамических потенциалов необходимо знание УРС для каждой фазы. Существует и прямой метод моделирования плавления: жидкая и твёрдая фазы помещаются в одну и ту же молекулярно-динамическую ячейку и приводятся в равновесие [223]. К сожалению, результат классического МД-моделирования полностью определяется межчастичным потенциалом взаимодействия, который неизвестен при высоких давлениях и температурах. В методе КМД, с другой стороны, можно использовать лишь около 1000 частиц, чего явно недостаточно для приведения в равновесие жидкую и твёрдую фазы; к тому же, подобные расчёты чрезвычайно трудоёмки.

Во втором подходе, однофазном, рассматриваются условия, при которых кристалл становится неустойчивым и плавится [224]. Для этого случая предложено несколько критериев плавления. Наиболее известный критерий Линдемана [225] был сформулирован более 100 лет назад и широко используется вплоть до сегодняшних дней. Современная формулировка этого критерия была разработана Гильвари на основе модели Дебая [226]. Согласно критерию Линдемана, плавление наступает, когда среднеквадратическое значение амплитуды колебаний превыша-

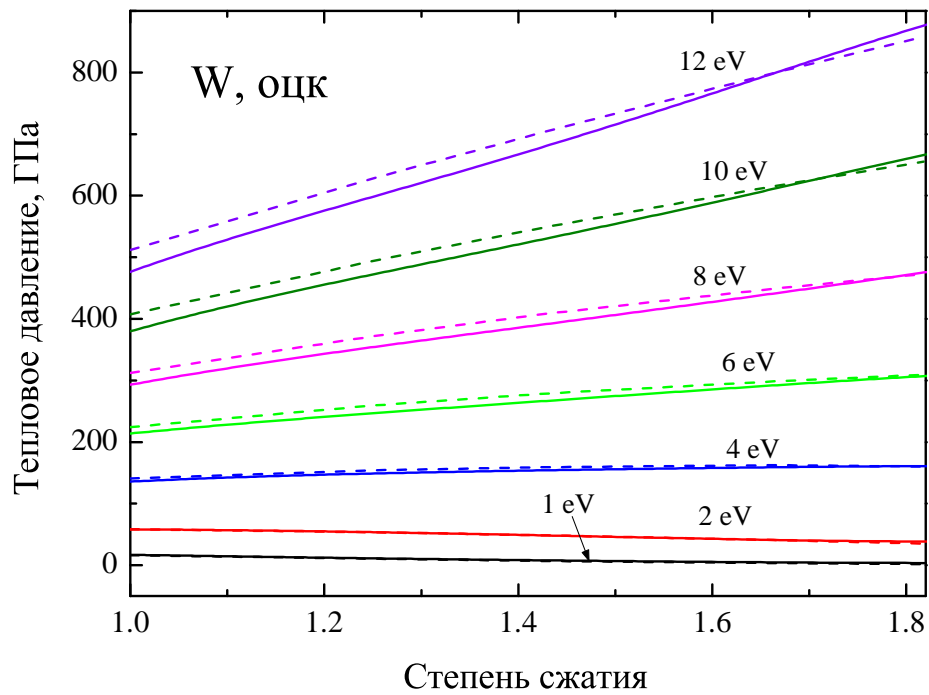


Рис. 5.8. Тепловое давление в оцк-кристалле W на изотермах в зависимости от степени сжатия. Обозначения те же, что и на рис. 5.7.

ет пороговую величину. Обобщенный критерий Линдемана [227] подтверждает хорошо известный закон Симона [228] и закон плавления Краута–Кеннеди [229]. Было также показано [230], что критерий Линдемана является точным для отталкивательных потенциалов вида  $\phi(r) \sim r^{-n}$ . Этот результат является строгим следствием законов подобия для однородных по координате потенциалов [224; 230; 231]. Справедливость критерия Линдемана исследовалась многими авторами. Известно, что параметр Линдемана является практически константой для металлов с одной и той же кристаллической структурой (например, 0.1–0.13 для гцк-металлов) [232]. Это является следствием того факта, что взаимодействие в металлах при сжатии может быть приближенно описано потенциалом вида  $\phi(r) = \varepsilon\phi(r/\sigma)$  с одной и той же функцией  $\phi$ , но различными параметрами  $\varepsilon$  и  $\sigma$ . Для минералов, однако, взаимодействие является более сложным и не описывается простыми однородными двухпараметрическими потенциалами, в этом случае критерий Линдемана может нарушаться [233].

## 5.5. Расчет температуры плавления для кристаллов с нагретыми электронами

В экспериментах по фемтосекундному лазерному нагреву металлов возникают экзотические состояния, в которых кристаллическая решетка остается относительно холодной, а электроны приобретают довольно высокую температуру. Свойства таких состояний активно исследуются последние два десятилетия. Различные температуры электронов и решётки могут существенно влиять на термодинамические [234; 235] и транспортные [19; 20; 236—238] свойства металлов. Например, существует косвенное экспериментальное подтверждение упрочнения кристаллической решётки золота при фемтосекундном лазерном нагреве [239]. С другой стороны, возбуждение электронов в кристалле вольфрама до температур между 1.7 и 4.3 эВ вызывает неустойчивость оцк-решетки и приводит к так называемому нетепловому переходу в гцк или гпу-фазу [240]. Для исследования этих эффектов часто привлекается квазигармоническое приближение (КГП). В этом подходе изучаются малые колебания атомов в кристалле около их равновесных положений. КГП позволяет вычислять фононные спектры, фононную плотность состояний (ФПС) и термодинамические свойства кристалла [241–243]. С использованием фононных спектров можно вычислять среднеквадратичное смещение атомов [244], что позволяет применить критерий Линдемана и вычислить кривую плавления, как это было продемонстрировано на примере натрия [245; 246]. Другое преимущество КГП — возможность изучать системы с различными температурами электронов и решетки в рамках приближения Борна–Оппенгеймера. Теоретически было предсказано [247], что для абстрактного оцк-металла температура плавления должна слабо возрастать с увеличением температуры электронной подсистемы. Несколько позже на примере золота с помощью МФП было показано [234], что эффект увеличения температуры плавления может быть значительным. В этой главе КГП применяется для вычисления кривых плавления Al, Cu и Ni при различных степенях сжатия и электронных температурах, при этом учитыва-

ется тепловое расширение кристалла, а также зависимость ФПС от электронной температуры.

## 5.6. КГП и расчёты ФПС

В рамках КГП свободная энергия Гельмгольца кристалла  $F$  может быть записана в виде суммы трёх независимых слагаемых:

$$F(V, T_i, T_e) = F_c(V) + F_e(V, T_e) + F_{ph}(V, T_i, T_e), \quad (5.15)$$

где  $F_c(V)$  — холодная энергия кристалла при  $T_i = T_e = 0$ ,  $F_e$  — тепловой вклад электронов,  $F_{ph}$  — свободная энергия фононов. Члены  $F_c$  и  $F_e$  можно вычислить напрямую МФП. Свободная энергия решетки определяется гармоническими колебаниями ионов и может быть записана следующим образом:

$$F_{ph}(V, T_i, T_e) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda}(V, T_e) + k_B T_i \sum_{\mathbf{q}\lambda} \ln[1 - \exp(-\hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda}(V, T_e)/k_B T_i)], \quad (5.16)$$

где  $\omega_{\mathbf{q}\lambda}$  — частота фонона моды  $\lambda$  в некоторой точке  $\mathbf{q}$  обратного пространства.

В соответствии с критерием Линдемана, плавление происходит, когда отношение амплитуды тепловых колебаний  $u$  к среднему межатомному расстоянию  $d_{nn}$  достигает некоторого критического значения  $L$ , которое называется постоянной Линдемана:

$$\sqrt{\langle u^2(T_m) \rangle} = L d_{nn}. \quad (5.17)$$

Это уравнение определяет температуру плавления кристалла.

Среднеквадратичное смещение атомов можно напрямую вычислить из фо-

нонного спектра [244]:

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{8M_a N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{\coth(\hbar\omega_{\mathbf{q}\lambda}/2k_B T)}{\omega_{\mathbf{q}\lambda}}, \quad (5.18)$$

где  $M_a$  — атомная масса,  $N$  — число атомов в кристалле. По определению ФПС,

$$g(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{q}\lambda}), \quad (5.19)$$

среднеквадратичное смещение  $\langle u^2(T) \rangle$  может быть записано следующим образом:

$$\langle u^2(T) \rangle = \frac{\hbar}{8M_a} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} g(\omega) \operatorname{cth} \frac{\hbar\omega}{2k_B T}. \quad (5.20)$$

При сравнительно высокой температуре  $T \approx T_m$  можно заменить  $\operatorname{cth}(\hbar\omega/2k_B T)$  на  $2k_B T/\hbar\omega$ . По критерию Линдемана (5.17) температура плавления может быть получена из уравнения (5.20) с помощью выражения:

$$T_m = \frac{(Ld_{nn})^2}{k_B} \frac{4M_a}{\langle \omega^{-2} \rangle}, \quad (5.21)$$

где

$$\langle \omega^{-2} \rangle = \int_0^{\infty} \frac{g(\omega) d\omega}{\omega^2}. \quad (5.22)$$

Очевидно, что среднее межатомное расстояние пропорционально параметру решетки ( $d_{nn} \sim a$ ). Таким образом, в рамках теории Линдемана можно определить температуру плавления кристалла при заданном параметре решётки  $a$  путем усреднения по ФПС:

$$T_m = T_{m0} \left( \frac{a}{a_0} \right)^2 \frac{\langle \omega_0^{-2} \rangle}{\langle \omega^{-2} \rangle}, \quad (5.23)$$

где параметры точки отсчёта обозначены индексом 0. Естественно в качестве такой точки использовать экспериментальную температуру плавления при атмосферном давлении  $T_{m0}$ .

Для вычисления электронной структуры, как и ранее, использовался код

VASP [213; 216] с обменно–корреляционным функционалом PBE [248] и псевдопотенциалами PAW [206] с 3 валентными электронами для Al, 11 для Cu и 10 для Ni. Все вычисления проводились для гцк-суперячейки с 32 атомами. Использовалась сетка  $k$ -точек  $8 \times 8 \times 8$  в зоне Бриллюэна и энергия обрезания для базиса плоских волн 700 эВ для всех металлов. Для Ni учитывалась спиновая поляризация для учёта влияния спин–орбитального взаимодействия на термодинамические свойства.

Для расчётов в рамках КГП привлекался код Phonopy [249]. Для выбранной суперячейки с помощью VASP вычисляется гессиан матрицы потенциальной энергии по малым смещениям атомов от положения равновесия, а затем с помощью кода Phonopy рассчитывается фононный спектр и ФПС из решения задачи на собственные значения для динамической матрицы, при этом используется сетка  $q$ -точек  $61 \times 61 \times 61$ .

Для учёта влияния электронной температуры на кривую плавления была выполнена серия первопринципных расчётов МФП для свободной энергии электронов  $F_e(V = \text{const}, T_e)$  с шагом по  $T_e$  500 К и осуществлена интерполяция этой величины. Затем уравнение (5.23) на основе вычислений с помощью КГП решалось методом простых итераций до выполнения условия  $T_m = T_i = T_e$ . Давление при найденной температуре определялось путём дифференцирования энергии Гельмгольца (5.15) по объёму при постоянных  $T_i = T_e = T_m$ :

$$P = - \left( \frac{\partial F(V, T_i, T_e)}{\partial V} \right)_{T=T_m}. \quad (5.24)$$

Таким образом, в качестве эмпирических данных привлекалась только экспериментальная температура плавления при атмосферном давлении. Это не является ограничением данного метода, так как нормальную температуру плавления можно рассчитать с помощью первопринципного расчёта. Использовались следующие значения температуры плавления при атмосферном давлении: для Al — 933.5 К, для Cu — 1358 К и для Ni — 1728 К [250].



С помощью уравнения (5.23) была произведена оценка параметра Линдемана для всех рассмотренных металлов. В качестве среднего межчастичного расстояния был выбран удвоенный радиус ячейки Вигнера–Зейца  $d_{at} = (6V_{at}/\pi)^{1/3}$ . Были получены значения  $L = 0.12$  для Al и Cu и  $L = 0.11$  для Ni.

Кривая плавления Al показана на рис. 5.9. Следует отметить, что эта кривая рассчитывалась многими авторами [106; 223; 251–256] с использованием различных подходов, и в большинстве случаев результаты находились в хорошем согласии между собой. Расчет с помощью МФП и КГП с использованием критерия Линдемана демонстрирует отличное согласие с экспериментальными данными в подогреваемых алмазных наковальнях [257–259] и ударно–волновыми измерениями [260]. Также было выполнено сравнение с первопринципной кривой плавления, полученной с помощью прямого вычисления свободных энергий обеих фаз [261] и с помощью двухфазного КМД-метода [262].

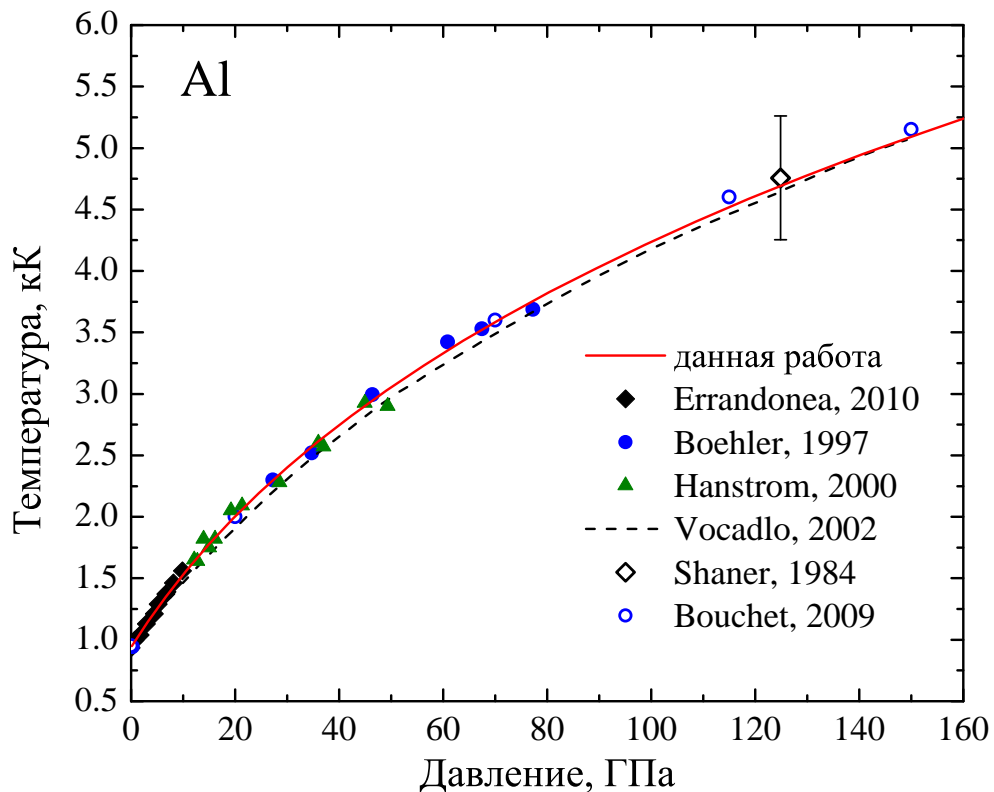


Рис. 5.9. Кривая плавления Al в координатах температура — давление. Моделирование: ———— данная работа, - - - - - [261]; ○ — [262]. Лазерно–подогреваемые алмазные наковальни: ◆ — [259]; ● — [257]; ▲ — [258]. Плавление в ударной волне: ◇ — [260].

На рис. 5.10 показана зависимость температуры плавления Cu от давления.

Полученная в рамках МФП и КГП кривая находится в хорошем согласии с измерениями в полости высокого давления [263] и в подогреваемых алмазных наковальнях [264–266]. Следует также отдельно упомянуть первопринципные результаты [267] и особенно метод статистических моментов [268], которые очень близки к кривой данной работы. С другой стороны, метод классической МД [269] предсказывает существенно более высокие температуры плавления при  $P > 30$  ГПа.

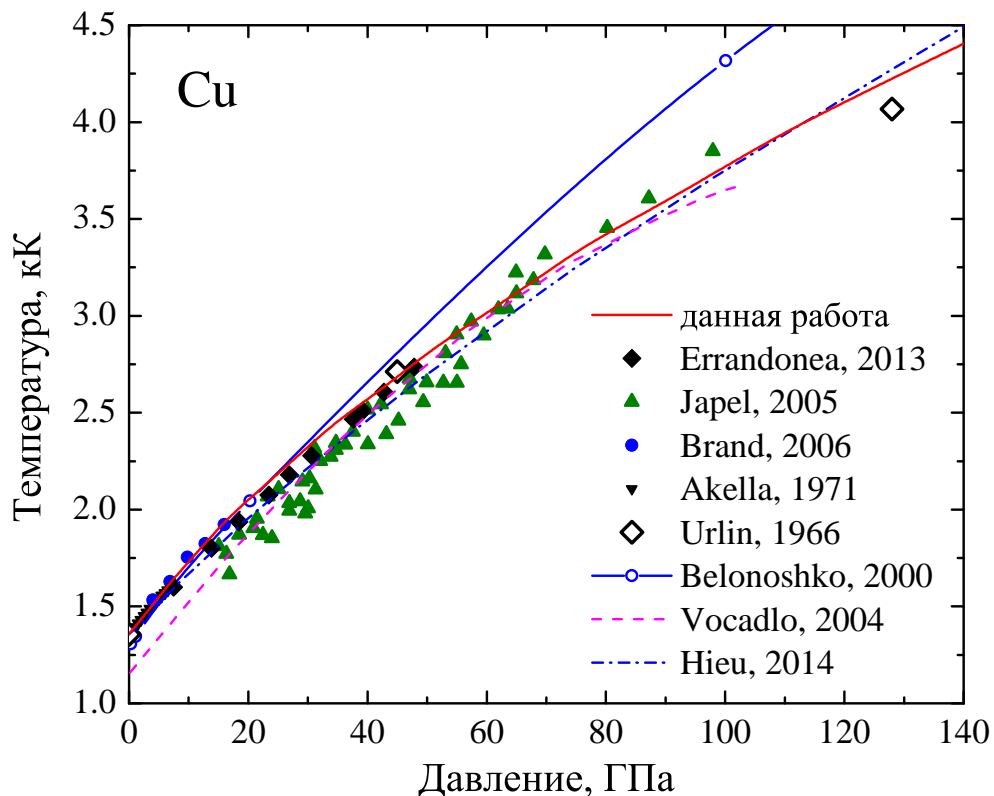


Рис. 5.10. Кривая плавления меди на диаграмме температура — давление. Моделирование: — данная работа; - - - [267]; —○— [269]; - · - · [268]. Лазерно-подогреваемые алмазные наковальни: ◆ — [264]; ▲ — [265]; ● [266]. Полость высокого давления: ▼ — [263]. Плавление в ударной волне: ◇ — [270].

На рис. 5.11 показана кривая плавления Ni. Хорошо заметно, что существуют значительные расхождения между различными моделями и экспериментами. Кривая данной работы хорошо согласуется с первопринципным расчётом Поццо и Альфе, [271], с результатами МД-моделирования плавления в ударной волне [272] и с реконструкцией кривой плавления из ударно-волновых экспериментальных данных [270]. В классическом двухфазном МД-моделировании [273] температура на кривой плавления получается значительно выше. С другой стороны,

метод статистических моментов [268] даёт значительно более низкие температуры и согласуется с экспериментами в полости высокого давления [274]. Ни один из этих расчётов не воспроизводит данные, полученные в лазерно-подогреваемых алмазных наковальнях [264; 265; 275]. Следует отметить, что в подходе данной работы без учёта спиновой поляризации получалась более высокая температура плавления Ni при высоких давлениях (штриховая линия на рис. 5.11). В спин-поляризованных расчётах кривой плавления полный спин полагался равным нулю.

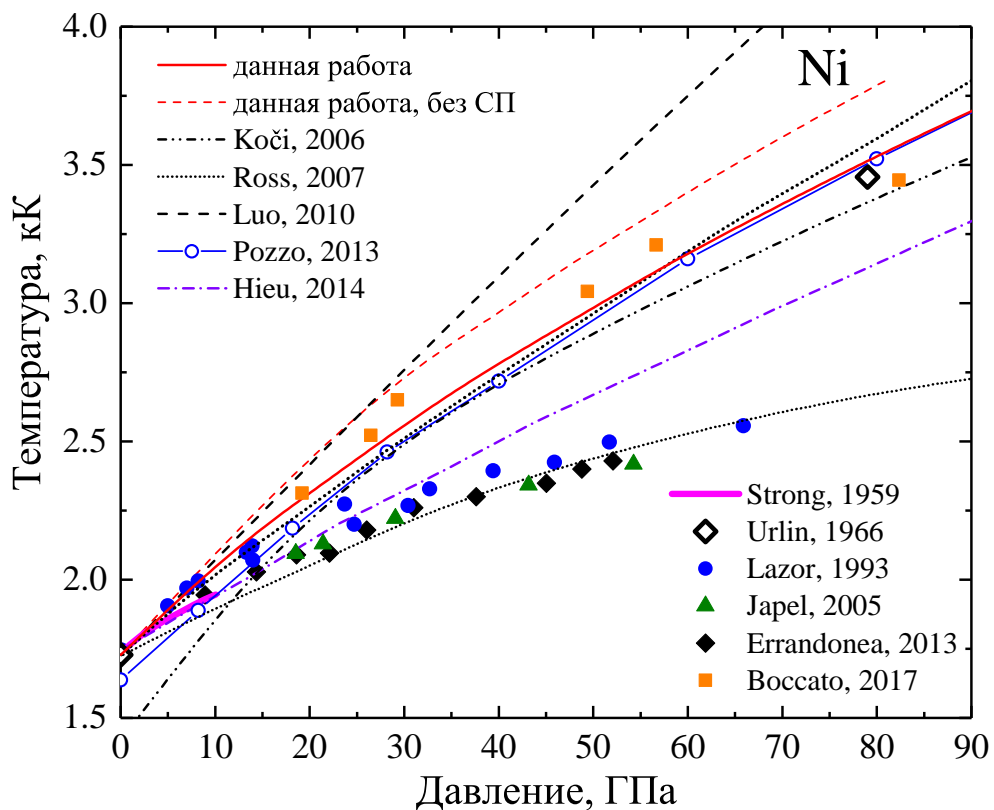


Рис. 5.11. Кривая плавления Ni на диаграмме температура–давление. Расчёт: ———— — данная работа с учётом спиновой поляризации; - - - - - — данная работа без учёта спиновой поляризации; - · - · - — [272]; ······ (нижняя — с учётом кластеров, верхняя — без учёта кластеров) — [276]; - - - - - — [273]; —○— — [271]; - · - · - — [268]. Полость высокого давления: ———— — [274]. Подогреваемые алмазные наковальни: ● — [275]; ▲ — [265]; ◆ — [264]; ■ — [277]. Кривая плавления из ударно-волновых данных: ◇ — [270].

Интересно проанализировать факторы, которые не были учтены при расчётах кривых плавления. Влияние ангармонизма может быть существенным для некоторых кристаллов, эта проблема рассматривалась во многих работах [242; 243; 278–281]. Для Al и Cu полученные кривые плавления хорошо согласуются со статическими и динамическими экспериментами, однако для Ni наблюдает-

ся сильное расхождение между вычисленной кривой плавления и измерениями в лазерно–подогреваемых алмазных наковальнях. С другой стороны, эти экспериментальные точки до сих пор не смог воспроизвести ни один первопринципный или МД-расчёт. Фактически только одна модель, основанная на вычислении свободной энергии с учетом образования кластеров, согласуется с данными [264; 265; 275]. Интересно, что вычисления по той же модели без учета кластеров близки к ударно-волновым экспериментам и хорошо согласуются с первопринципным расчётом Поццо и Альфе [271], а также с кривой из данной работы.

Проблема сильного расхождения между экспериментальными измерениями в лазерно–подогреваемых алмазных наковальнях и ударно–волновыми данными проявляется не только для Ni, но и для некоторых других металлов, например, для молибдена [282; 283], тантала [282; 284] и железа [282; 285; 286]. Первопринципное моделирование [287; 288] для этих случаев оказывается систематически ближе к ударно–волновым экспериментам. Примечательным является факт, что в недавней экспериментальной работе с лазерно–подогреваемыми алмазными наковальнями, в которой предложены различные методы диагностики для идентификации плавления, измерения оказались ближе к ударно–волновым данным для тантала [289] и железа [290]. Более поздние по сравнению с [264; 265; 275] измерения кривой плавления для никеля [277], в которых использовалась рентгеновская спектроскопия поглощения, хорошо согласуются с ударно–волновыми экспериментами и с кривой из данной работы.

## **5.7. Температура плавления кристаллов с нагретыми электронами**

Если зависимость ФПС от  $T_e$  известна, то можно оценить температуру плавления кристалла с нагретыми электронами. Сильная зависимость фононных свойств от электронной температуры для Al, Cu и Ni продемонстрирована на рис. 5.12–5.14, на которых представлены кривые ФПС. Интересно отметить различное поведение

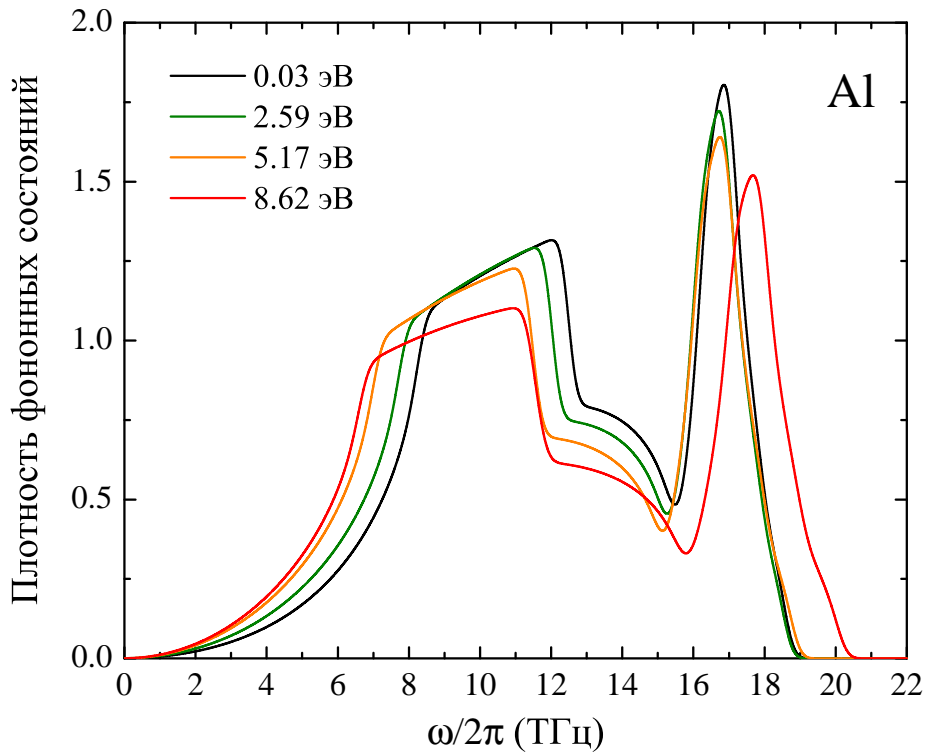


Рис. 5.12. ФПС для сжатого кристалла Al ( $\rho = 1.56\rho_0$ ) при различных электронных температурах.

поперечных низкочастотных мод спектра при увеличении  $T_e$ : для Al первый максимум сдвигается влево, тогда как для Cu и Ni — вправо. Продольная мода (второй максимум) смещается в область более высоких частот для всех исследованных металлов. Следует отметить значительное изменение формы поперечной моды ФПС для Ni между 0.04 эВ и 0.43 эВ (см. рис. 5.14).

При фемтосекундном лазерном нагреве можно создать неравновесное двухтемпературное состояние кристалла с холодной решёткой и горячими электронами [291]. Время существования такого состояния определяется параметром электрон-фононной релаксации  $\gamma$ ; зависимость этого параметра от электронной температуры для различных металлов может существенно меняться: для Al и Cu  $\gamma$  возрастает с ростом  $T_e$  тогда как для Ni  $\gamma$  уменьшается до довольно низких значений [235; 238]. Термодинамические и транспортные свойства кристалла с нагретыми электронами могут существенно отличаться от равновесного случая [19; 20; 234; 236; 237]; это, в свою очередь, может влиять на эволюцию вещества в экспериментах с фемтосекундными лазерами. На рис. 5.15–5.17 показаны зависимости температуры плавления Al, Cu и Ni от электронной температуры. Важно заметить,

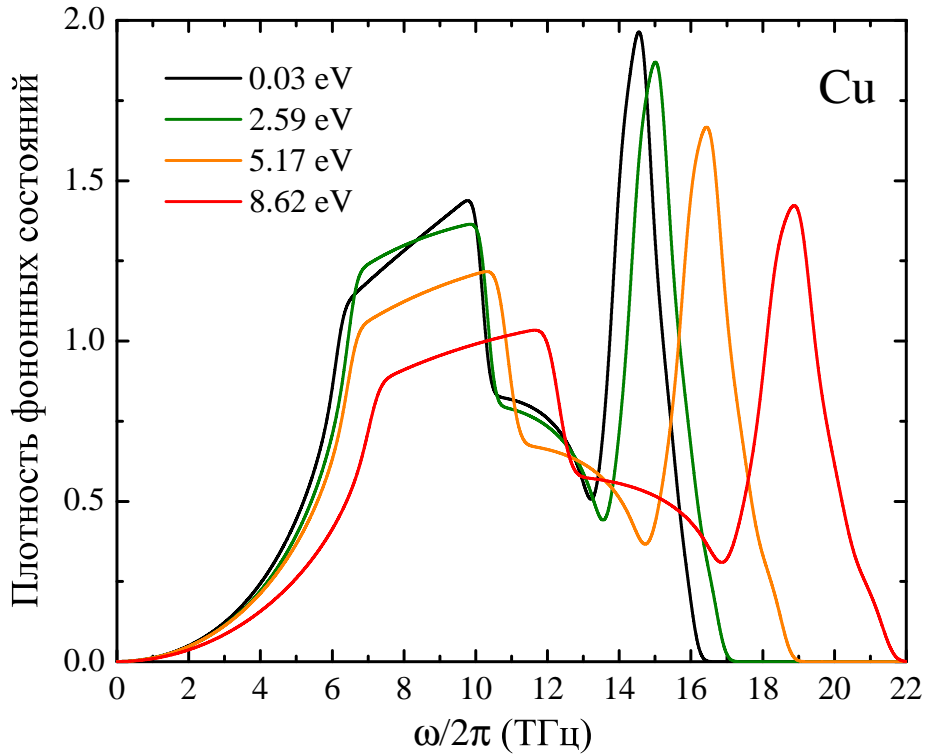


Рис. 5.13. ФПС для сжатого кристалла Cu ( $\rho = 1.55\rho_0$ ) при различных электронных температурах.

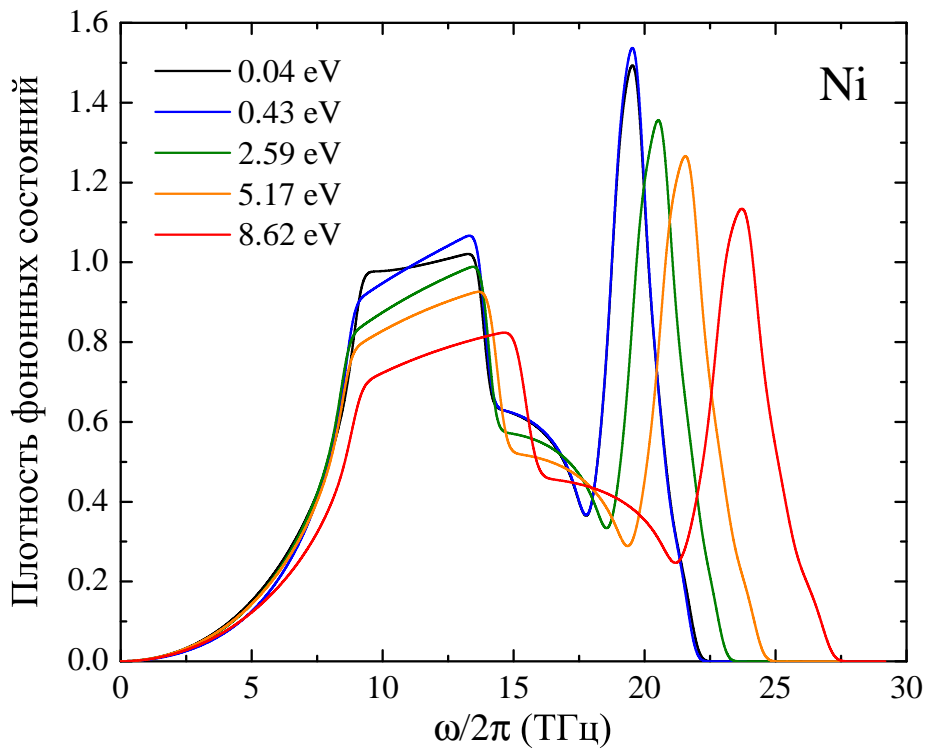


Рис. 5.14. ФПС для сжатого кристалла Ni ( $\rho = 1.67\rho_0$ ) при различных электронных температурах.

что температура плавления кристалла при нормальной плотности выше, чем при нормальном давлении (плотность в последнем случае меньше из-за теплового расширения). Например, при одном и том же значении параметра Линдемана для Al температура плавления при нормальной плотности 1.27 кК; многофазное уравнение состояния [292] даёт 1.25 кК [21]. Кристаллы исследовались при различных плотностях: нормальной, ниже и выше нормальной. Нормальная плотность  $\rho_0$  бралась при температуре 293 К из расчёта в рамках КГП. Были получены следующие плотности: 2.66 г/см<sup>3</sup> для Al, 8.67 г/см<sup>3</sup> для Cu и 8.92 г/см<sup>3</sup> для Ni. Эти значения согласуются с другими расчётами [293; 294]. Соответствующие экспериментальные плотности: 2.7 г/см<sup>3</sup> для Al, 8.96 г/см<sup>3</sup> для Cu и 8.9 г/см<sup>3</sup> для Ni [250]. Наблюдается немонотонное поведение температуры плавления для всех исследованных металлов, при этом кривые для сжатых кристаллов существенно различаются. Как видно из рис. 5.15, для сжатого Al имеется выраженный минимум на температуре плавления, который движется в сторону более высоких электронных температур с увеличением степени сжатия. Сжатый кристалл Cu демонстрирует немонотонную зависимость температуры плавления при  $T_e < 4$  эВ (см. рис. 5.16); при  $T_e = 4 \div 10$  эВ температура плавления возрастает более, чем в 1.5 раза. На кривых температуры плавления для Ni наблюдается локальный максимум при  $\rho \geq \rho_0$  и  $T_e < 0.5$  эВ даже при нормальной плотности (см. рис. 5.17). Зависимость температуры плавления Ni при  $T_e > 4$  эВ ведет себя аналогично случаю для Cu, однако рост температуры плавления выражен менее ярко.

Важно отметить, что температура плавления возрастает с ростом  $T_e$  даже для расширенных метастабильных кристаллов (см. кривые для  $\rho = 0.8\rho_0$  на рис. 5.15–5.17;) кристалл Al становится нестабильным при  $0.8\rho_0$  и  $T_e < 0.4$  эВ). Этот факт увеличивает шансы обнаружить эффекты «упрочнения» кристалла в экспериментах по фемтосекундному лазерному нагреву.

Зависимость кривых плавления от электронной температуры для ряда металлов оценивалась в работе [295] с использованием подхода, аналогичного [234]. Вычислялись упругие модули и температура Дебая  $\Theta_D$ , а затем температура плавления

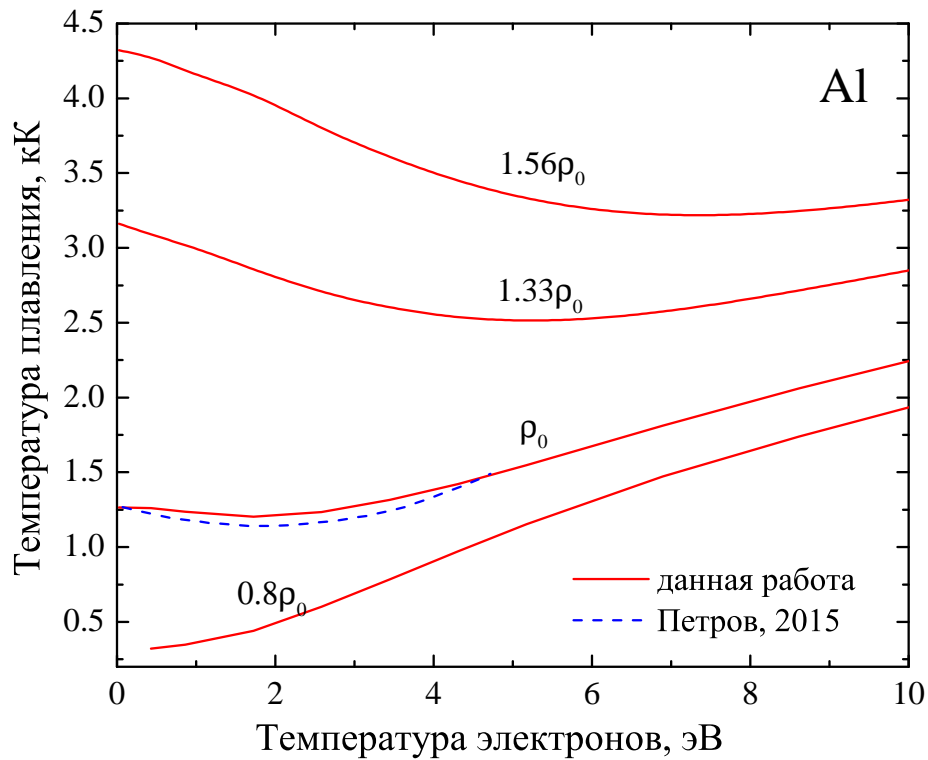


Рис. 5.15. Зависимость температуры плавления Al при  $\rho = 0.8\rho_0, \rho_0, 1.33\rho_0$  и  $1.56\rho_0$  от электронной температуры. ———— данная работа, - - - - - [295].

ления при заданной  $T_e$  определялась из простого соотношения  $T_m(T_e) \propto \Theta_D^2(T_e)$ . Получившиеся кривые также показаны на рис. 5.15–5.17 штриховыми линиями. Хорошо видно, что только для Al модель [295] показывает хорошее согласие с результатами данной работы; для Cu и Ni кривые работы [295] являются монотонными, а температура плавления существенно переоценена.

## 5.8. Выводы к пятой главе

В настоящее время МФП и метод КМД являются наиболее приспособленными для практических расчётов теплофизических свойств вещества в конденсированном состоянии. Существующие компьютерные коды позволяют моделировать широкий круг веществ, включая соединения из трёх элементов и более, и обеспечивают хорошее согласие с экспериментом. МФП даёт весьма высокую точность при моделировании идеальных кристаллов при нулевой температуре, а при температурах ниже температуры плавления довольно хорошо работает КГП. Метод



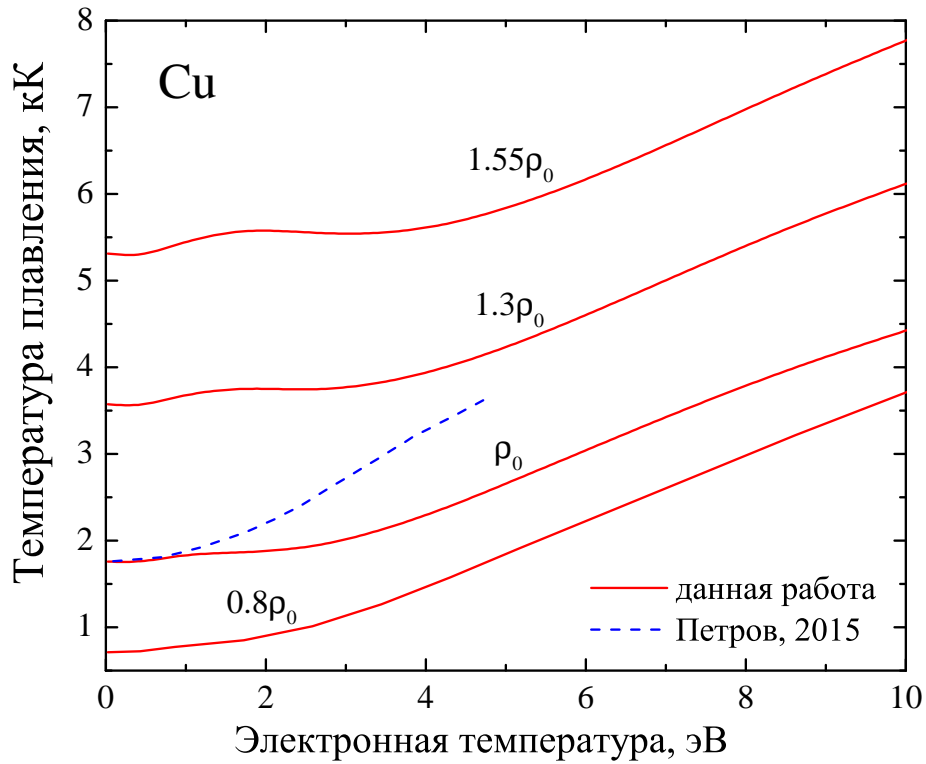


Рис. 5.16. Зависимость температуры плавления Cu при  $\rho = 0.8\rho_0$ ,  $\rho_0$ ,  $1.3\rho_0$  и  $1.55\rho_0$  от электронной температуры. Обозначения те же, что и на рис. 5.15.

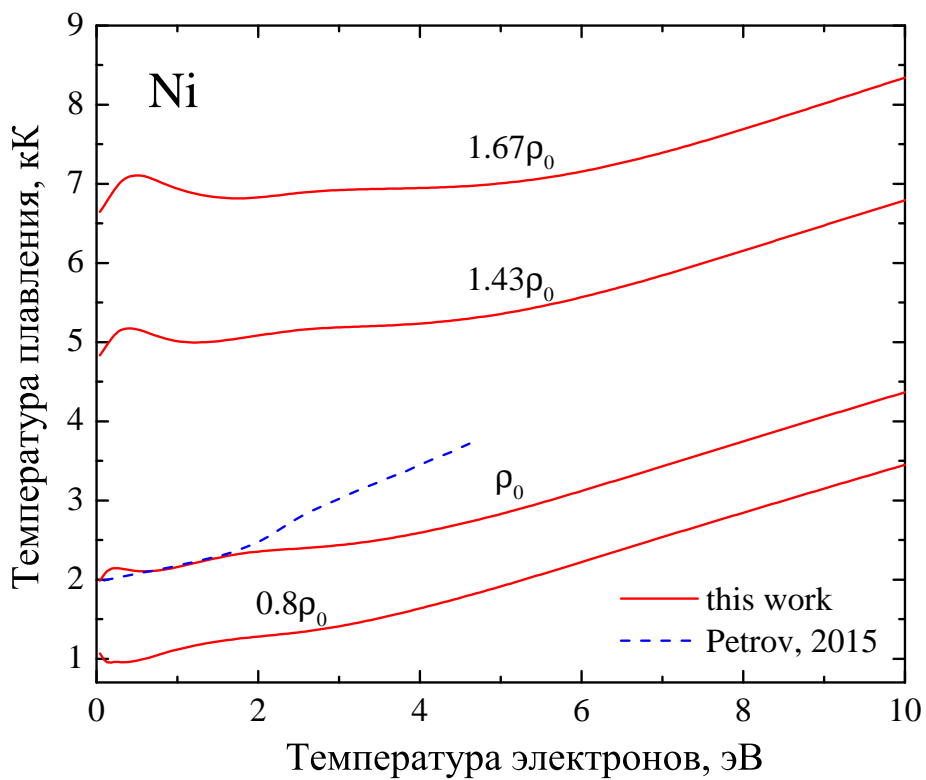


Рис. 5.17. Зависимость температуры плавления Ni при  $\rho = 0.8\rho_0$ ,  $\rho_0$ ,  $1.43\rho_0$  и  $1.67\rho_0$  в зависимости от электронной температуры. Обозначения те же, что и на рис. 5.15.

КМД можно применять как для кристаллов, так и для неупорядоченной фазы (жидкости или плазмы).

Была предложена методика исследования области применимости псевдопотенциалов и выполнены расчёты холодных кривых, теплоёмкости и теплового давления электронов для ряда металлов. С помощью критерия Линдемана вычислены кривые плавления алюминия, меди и никеля, в том числе при различных температурах электронов.

Результаты, приведенные в главе 5, опубликованы в работах [10–12].

## Глава 6

### Моделирование ударно-волновых экспериментов

Теоретическое описание ударно–волновых экспериментов в конденсированном веществе остаётся серьёзной проблемой с момента появления первых публикаций более 60 лет назад [162; 296—299]. Измерения ударных адиабат сплошных и пористых веществ, изоэнтроп разгрузки, скорости звука за фронтом ударной волны дают (прямо или косвенно) ценную информацию о термодинамических свойствах вещества в широком диапазоне температур и плотностей. Тем не менее, теоретическое описание ударно–волновых экспериментов представляет собой весьма сложную задачу, так как для этого требуется информация об УРС вещества. Известно, однако, что только УРС идеального газа может быть строго обосновано методами статистической физики; взаимодействие между частицами вещества можно учесть лишь приближенно [300]. Вообще говоря, для теоретического описания термодинамических свойств конденсированного вещества требуется решить квантовую многочастичную задачу. Эту проблему можно упростить для кристаллического состояния, обладающего трансляционной симметрией, так что достаточно рассмотреть только элементарную ячейку [301]. Однако в разупорядоченном состоянии (жидкости или плотной плазмы) не существует очевидных путей для упрощения.

Так как основная ударная адиабата содержит термодинамическую информацию только вдоль одной линии на фазовой диаграмме вещества, были разработаны другие типы ударно–волновых экспериментов [128]. С использованием пористых образцов можно получить дополнительную информацию о свойствах вещества в области пониженных плотностей по сравнению с основной ударной адиабатой [30]. В некоторых случаях пористость (отношение нормальной плотности к плотности образца) в эксперименте достигает 28 (для никеля [302]), это даёт возможность исследовать весьма обширную область фазовой диаграммы. Помимо УРС, требу-

ются кинетические модели схлопывания пор для получения термодинамической информации из экспериментов с пористыми образцами; чаще всего для этой цели используется очень простая модель, справедливая при относительно высоких давлениях [303].

Другим типом ударно–волновых данных является адиабатическое расширение вещества из ударно–сжатого состояния [30; 144]. Такие эксперименты позволяют исследовать околокритические и плазменные состояния; термодинамические параметры могут быть восстановлены из инвариантов Римана [30]. Для теоретического описания этих экспериментов необходимо построить изоэнтропу из начального состояния на ударной адиабате; этот подход требует термодинамически полного УРС. Альтернативный способ состоит в решении обыкновенного дифференциального уравнения [303; 304] с начальным условием, заданным в какой-либо точке (например, на ударной адиабате).

В некоторых ударно–волновых экспериментах доступны измерения скорости звука за фронтом ударной волны [132]. Эта информация является весьма ценной для исследования полиморфных фазовых переходов и плавления, так как в большинстве случаев эти переходы невозможно отследить непосредственно на ударной адиабате. Как было отмечено выше, для интерпретации измерений скорости звука требуется какое-либо УРС.

Таким образом, УРС является ключевым соотношением для описания ударно–волновых данных, а сами ударно–волновые данные используются для калибровки полуэмпирических УРС [33]. По этой причине полуэмпирический способ построения широкодиапазонных УРС является традиционным в физике высоких плотностей энергии: для этого используются различные теоретические модели в области их применимости с корректными асимптотиками и неизвестными коэффициентами. Эти коэффициенты затем определяются путём сравнения с экспериментальными и теоретическими данными, среди которых ударно–волновые эксперименты играют очень большую роль. Было создано множество полуэмпирических моделей УРС для различных веществ [33; 305]; качество УРС зависит от

количества доступных данных для калибровки. Полуэмпирические УРС, однако, нельзя считать надёжными в областях фазовой диаграммы, в которых отсутствуют данные для калибровки. Поэтому полуэмпирические УРС, несмотря на их большую практическую ценность, обладают весьма скромными предсказательными свойствами.

Теоретические модели термодинамических свойств вещества при высоких давлениях и температурах, включая квантово–статистические, часто проверяют по ударно–волновым данным. В частности, широко распространена модель среднего атома в сферической ячейке ([27], см. также главы 1, 2 диссертации): от сравнительно простой квазиклассической модели ТФКТ [37] с различными поправками [38] до сложных моделей, основанных на приближении ХФС [27; 51; 65; 67; 68; 75; 306]. Другой подход применяется в кристаллическом веществе в трёхмерном случае: рассматривается элементарная ячейка, для которой решаются уравнения Кона–Шэма для вычисления распределения электронной плотности по ячейке, МФП (см. главу 5). Альтернативные методы, такие как химическая модель плазмы [184], интегральные уравнения в теории жидкости и плазмы [307; 308], классические методы молекулярной динамики и Монте–Карло [309] существенно опираются на экспериментальные данные. С другой стороны, как модель среднего атома, так и МФП дают информацию только о свойствах электронов, тогда как вклад ионов необходимо рассматривать отдельно. Поэтому для вычисления ударных адиабат с помощью методов ТФКТ и ХФС необходимы дополнительные данные о холодной кривой (изотерма  $T = 0$ ) и тепловом вкладе ионов [27; 310; 311]. Холодные кривые являются обычно аппроксимациями расчётов МФП, а для теплового вклада ионов используют различные полуэмпирические выражения ([305], см. также главу 3). Таким образом, на пути прямого теоретического описания ударных адиабат, не говоря уже об остальных ударно–волновых экспериментах, возникают серьёзные сложности.

Ударные адиабаты пористых образцов и изоэнтропы разгрузки редко привлекались для верификации теоретических моделей. Фактически, только химическая

модель плазмы использовалась для вычисления пористых ударных адиабат меди и железа [312]; для этого подхода, однако, необходимы эмпирические данные по потенциалам ионизации; кроме того, для корректного описания взаимодействия между компонентами плазмы вводится ряд подгоночных параметров.

В течение последних двух десятилетий метод квантовой молекулярной динамики (КМД, глава 5) стал очень популярен. Метод основан на МФП, но также учитывает движение ионов. В настоящее время в расчётах на современных суперкомпьютерах можно использовать более 1000 частиц [271; 313–315], это позволяет изучать неупорядоченные системы и даже фазовые переходы [271; 313]. Метод КМД применялся для исследования ударной сжимаемости многих материалов: водорода [316] и дейтерия [317–319], гелия [320], углерода [321], метана [322], кварца [323], воды [324; 325], CO<sub>2</sub> [326], алюминия [327], железа [328], ксенона [329; 330], полимерных материалов [331] и некоторых других.

## 6.1. Моделирование ударно-волновых экспериментов для алюминия

### 6.1.1. Методика моделирования

Ударные адиабаты алюминия определялись на основе вычисления его термодинамических свойств. Давление ( $P$ ), удельный объём ( $V$ ) и удельная внутренняя энергия вещества ( $E$ ) за фронтом ударной волны связаны с начальным состоянием ( $P_0, V_0, E_0$ ) уравнением Гюгонио [30],

$$H(P, V, E) = E - E_0 + \frac{1}{2}(V - V_0)(P + P_0) = 0. \quad (6.1)$$

Начальные параметры на ударной адиабате соответствовали нормальным условиям:  $P_0 = 1$  бар,  $1/V_0 = \rho_0 = 2.71$  г/см<sup>3</sup> и  $E_0 = -3.607$  эВ на атом (последнее значение вычислялось методом КМД при  $V = V_0$  и  $T = 293$  К). Для пористых образцов  $V_0$  в (6.1) заменялся на  $V_{00} = V_0 m$ , где  $m$  — пористость образца,  $m = 1$  для сплошно-

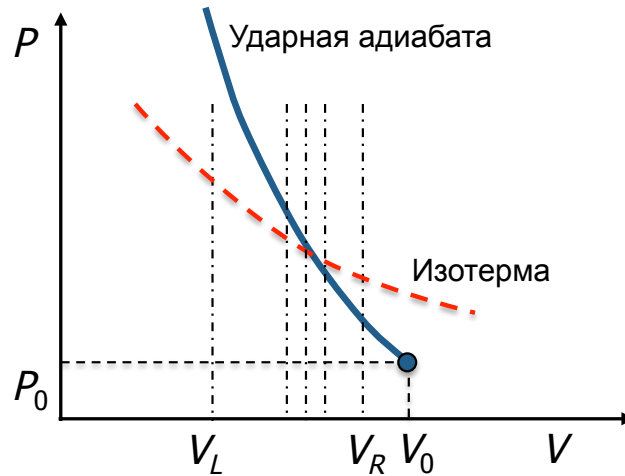


Рис. 6.1. Расчёт ударной адиабаты. Функция  $H(P, V, E)$  имеет различные знаки при  $V_L$  и  $V_R$  вдоль изотермы (---).

го вещества. Таким образом, предполагается, что поры схлопываются мгновенно при начальном значении давления, а затем нагретый твёрдый образец сжимается ударной волной.

Для расчёта точки на ударной адиабате выполнялась серия вычислений вдоль изотермы для нахождения области, где функция  $H(P, V, E)$  меняет знак. Затем удельный объём уточнялся методом половинного деления, и процедура повторялась до достижения желаемой точности (рис. 6.1).

Описанный метод позволяет вычислить давление и удельную внутреннюю энергию вещества на ударной адиабате при заданной плотности. Скорость ударной волны ( $u_s$ ) и массовую скорость ( $u_p$ ) можно легко восстановить, используя законы сохранения массы и импульса:

$$u_s = \sqrt{\frac{\rho(P - p_0)}{\rho_0(\rho - \rho_0/m)}}, u_p = u_s \left(1 - \frac{\rho_0}{m\rho}\right). \quad (6.2)$$

### 6.1.2. Изоэнтропы разгрузки

Различные методы восстановления изоэнтропы разгрузки анализируются в работе [332]. Если можно каким-либо образом рассчитать энтропию, то вычисление изоэнтропы становится тривиальным. Однако в атомистических методах

прямой расчёт энтропии является весьма трудоёмкой процедурой [333]. Один из способов обойти это ограничение основан на свойстве касания второго порядка ударной адиабаты и изоэнтропы разгрузки, выпущенных из одной и той же точки [30]. В силу этого свойства изоэнтропу можно приближённо аппроксимировать последовательностью ударных адиабат. Для этого рассматриваемый диапазон по плотности разбивается на заданное количество интервалов, затем в первом интервале строится ударная адиабата от начальной точки на изоэнтропе, во втором интервале строится ударная адиабата от конечной точки кривой из первого интервала и т.д. Точность подобной процедуры определяется количеством интервалов, очевидный же недостаток состоит в том, что при изменении количества интервалов по плотности все вычисления ударных адиабат приходится производить заново.

По этой причине для вычисления изоэнтроп разгрузки часто используется подход Ферми–Зельдовича [303; 304], состоящий в интегрировании обыкновенного дифференциального уравнения для температуры,

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_S = -T \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_V. \quad (6.3)$$

В уравнении (6.3) производная  $(\partial E/\partial P)_V \equiv (\partial E/\partial T)_V/(\partial P/\partial T)_V$  рассчитывается методом КМД. Это можно сделать путём численного решения уравнения (6.3) (см. рис. 6.2): в начальной точке на ударной адиабате  $(V_H, P_H)$  необходимо выбрать небольшое приращение температуры  $\Delta T$ , а затем выполнить КМД-расчёт в точке  $(V_H, T_H + \Delta T)$ . Полученные значения давления и удельной внутренней энергии определяют приращения  $\Delta P$  и  $\Delta E$ , поэтому можно оценить частную производную при постоянном объёме  $(\partial E/\partial P)_V$  как  $\Delta E/\Delta P$ . Теперь можно выполнить один шаг интегрирования уравнения (6.3) при заданном  $\Delta V$  и получить температуру  $T_1$  на изоэнтропе разгрузки при  $V_H + \Delta V$ . Путём еще одного КМД-расчёта в точке  $(V_H + \Delta V, T_1)$  можно получить давление и удельную внутреннюю энергию. Далее эту процедуру можно повторить до достижения желаемого значения  $V$  на изоэнтропе. Этот метод восстановления вполне пригоден, если требуется получить



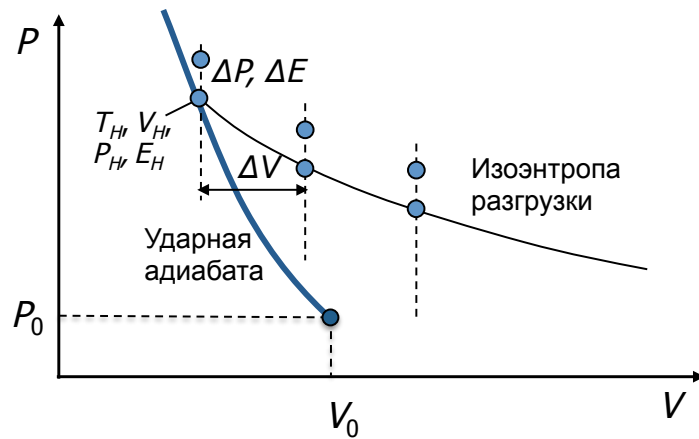


Рис. 6.2. Локальная реконструкция изоэнтропы с помощью уравнения (6.3).

одну или несколько изоэнтроп. Однако результат реконструкции зависит от приращений  $\Delta V$  и  $\Delta T$ , более того, для уточнения изоэнтропы требуется повторить интегрирование уравнения (6.3) с меньшим значением  $\Delta V$  от начальной точки  $(V_H, P_H)$ .

Для сравнения с экспериментальными данными для алюминия необходимо вычислить более 20 изоэнтроп разгрузки, поэтому используется глобальная реконструкция производной  $(\partial E/\partial P)_V$ . Для этой цели вычисляются интерполяционные функции  $E(T, V)$  и  $P(T, V)$  по результатам КМД-моделирования на сетке изотерм и изохор с использованием бикубических сплайнов. В этом случае можно использовать схему интегрирования любого порядка с любым шагом по  $V$  для решения обыкновенного дифференциального уравнения (6.3); более того, точность расчёта частной производной  $(\partial E/\partial P)_V$  может быть улучшена путём сгущения сетки изотерм и изохор. Этот же подход применяется для реконструкции изоэнтропы сжатия дейтерия ([13; 334], см. также раздел 6.2 диссертации).

Для вычисления массовой скорости вдоль изоэнтропы используются инварианты Римана [30]:

$$du = \frac{dP}{\rho} \sqrt{\left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_S}. \quad (6.4)$$

Изоэнтропическая скорость звука за фронтом ударной волны  $(\partial P/\partial \rho)_S$  при заданном  $\rho_g$  может быть вычислена как производная вдоль изоэнтропы в начальной точке на ударной адиабате при той же плотности  $\rho_g$  на плоскости давление–плот-

ность. Изоэнтропа, стартующая с ударной адиабаты из точки с плотностью  $\rho_g$ , вычисляется, в свою очередь, с помощью интегрирования обыкновенного дифференциального уравнения (6.3).

### 6.1.3. Параметры моделирования

Моделирование проводилось для 108 атомов алюминия, помещённых в кубическую суперячейку с периодическими граничными условиями и расположенных в начальный момент времени в узлах идеальной гцк-решётки. Плотность вещества определялась параметром решётки и оставалась постоянной в процессе вычислений. Классическая динамика ионов алюминия изучалась в течение не менее 1 пс, шаг по времени выбирался равным 2 фс. При низких температурах и плотностях время моделирования увеличивалось до 8 пс для достижения термодинамического равновесия. Температура ионной подсистемы поддерживалась на заданном уровне с помощью термостата Нозе–Гувера, такая же температура устанавливалась для электронной подсистемы в распределении Ферми–Дирака. Для расчёта зонной структуры использовалась одна точка ( $\Gamma$ -точка) в зоне Бриллюэна. Энергия плоских волн не превышала 218 эВ. Термодинамические параметры системы находились путём усреднения соответствующих значений на равновесном участке моделирования, статистическая ошибка не превышала 1%. К полученным значениям давления и энергии прибавлялись кинетическое давление и энергия ионов, соответственно.

Все расчёты выполнялись с ультрамягким псевдопотенциалом для алюминия с тремя валентными электронами в диапазоне температур 0.3–70 кК и плотностей 1—7.3 г/см<sup>3</sup>. При более высоких температурах начинается возбуждение электронов кора, что приводит к занижению электронной теплоёмкости (раздел 5.3). Поэтому при  $T \gtrsim 8$  эВ необходимо использовать псевдопотенциал с большим числом валентных электронов. Для изучения влияния входных параметров на результаты проводились специальные расчёты с большей максимальной энергией плоских

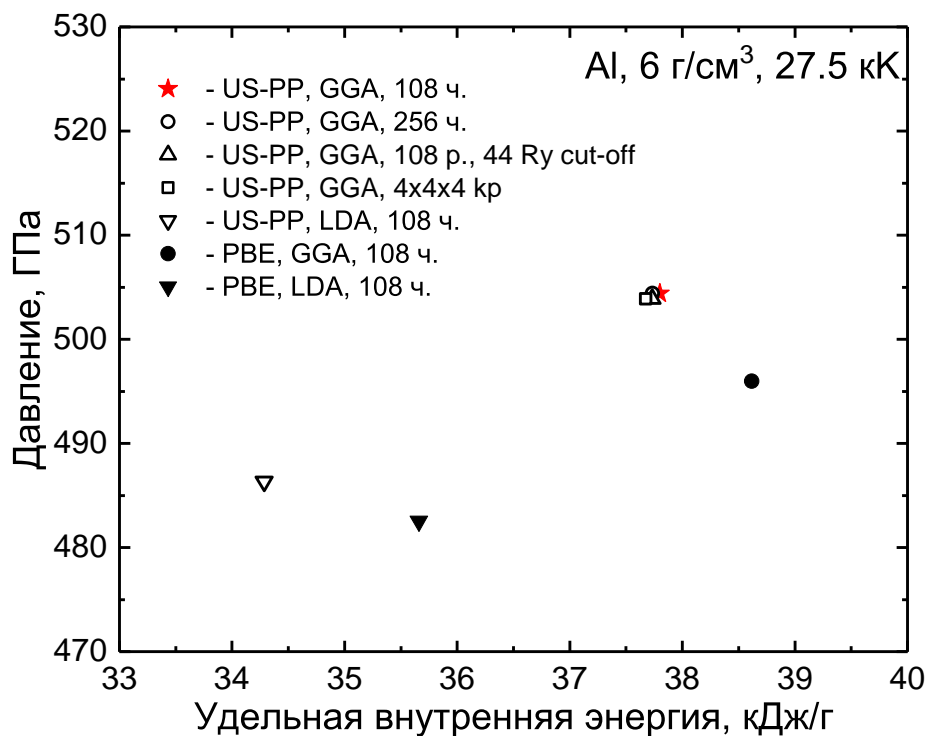


Рис. 6.3. Давление и удельная энергия алюминия при температуре 27.5 кК и плотности 6 г/см<sup>3</sup> при разных параметрах расчета. ★ — давление и удельная энергия, соответствующие выбранным параметрам моделирования. ▽ — LDA, остальные маркеры — GGA. ○, △, □, ▽ — ультрамягкий псевдопотенциал Вандербилта, ●, ▼ — псевдопотенциал PAW. ○ — 256 частиц, остальные маркеры — 108 частиц.

волн, бóльшим числом атомов и  $k$ -точек в зоне Бриллюэна, различными псевдопотенциалами и обменно–корреляционными функционалами, рис. 6.3. Наибольшее влияние на результаты оказывает выбор обменно–корреляционного функционала. Приближение локальной плотности (LDA) даёт меньшее давление и энергию, чем обобщённо-градиентное приближение (GGA). Псевдопотенциал PBE, построенный с использованием обменно–корреляционного функционала [248], даёт энергию до 3% больше, а давление до 3% меньше, чем ультрамягкий псевдопотенциал. Использование 256 частиц вместо 108, максимальной энергии плоских волн 598 эВ вместо 218 эВ, сетки  $k$ -точек в зоне Бриллюэна 4×4×4 вместо одной  $\Gamma$ -точки оказывает незначительное влияние на результаты.

#### 6.1.4. Изотерма комнатной температуры

Для проверки качества выбранного ультрамягкого псевдопотенциала для алюминия с тремя валентными электронами вычислялась изотерма комнатной

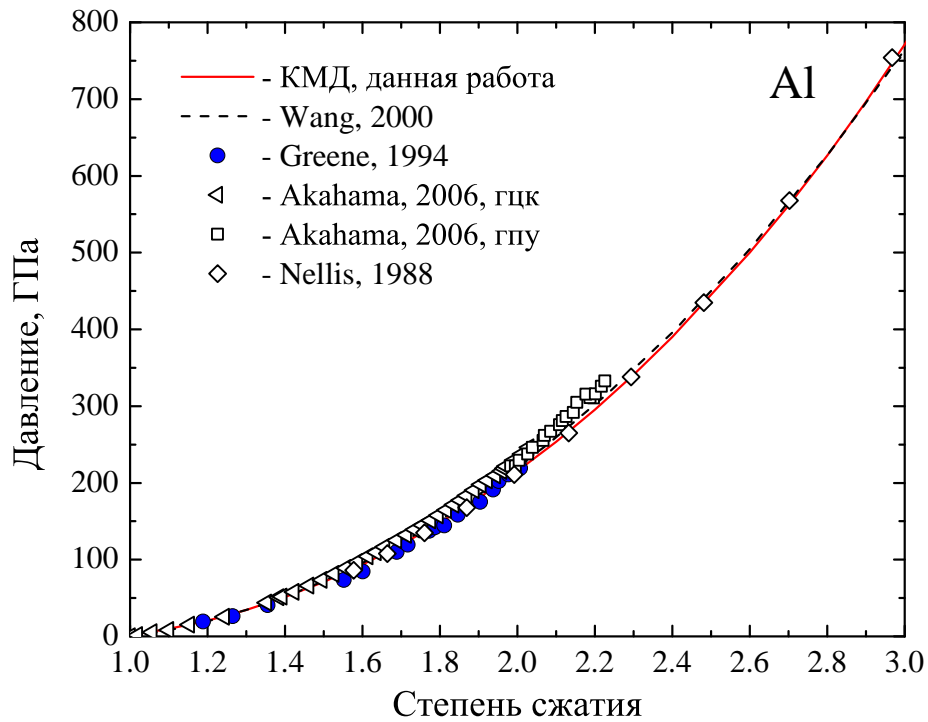


Рис. 6.4. Изотерма 293 К для Al. — КМД, — — — — — полноэлектронный расчёт [335]; экспериментальные данные: ● — [336], ◁ (решетка гцк) и ◻ (решетка гпу) — [337]; ◊ — УРС, основанное на первопринципных расчётах [338].

температуры (293 К).

Из рис. 6.4 видно, что результаты КМД-моделирования хорошо согласуются с полноэлектронным расчётом [335] и экспериментальными данными для гцк-решётки [336; 337]. Таким образом, использование псевдопотенциала не привносит дополнительных ошибок в исследованном диапазоне давлений.

### 6.1.5. Ударная сжимаемость

Свойства Al при ударном сжатии весьма активно исследовались за последние 60 лет. Основная ударная адиабата измерялась с помощью традиционных взрывных устройств до 200 ГПа [115; 132; 339], с помощью легкогазовых пушек до 210 ГПа [120; 153], с помощью многослойных кумулятивных взрывных систем [117] до 400 ГПа, а также с помощью кумулятивных полусферических взрывных устройств [340–342]. Относительно недавно высокоточные ударно-волновые данные до 480 ГПа были получены на установке Z-machine [118] с использованием

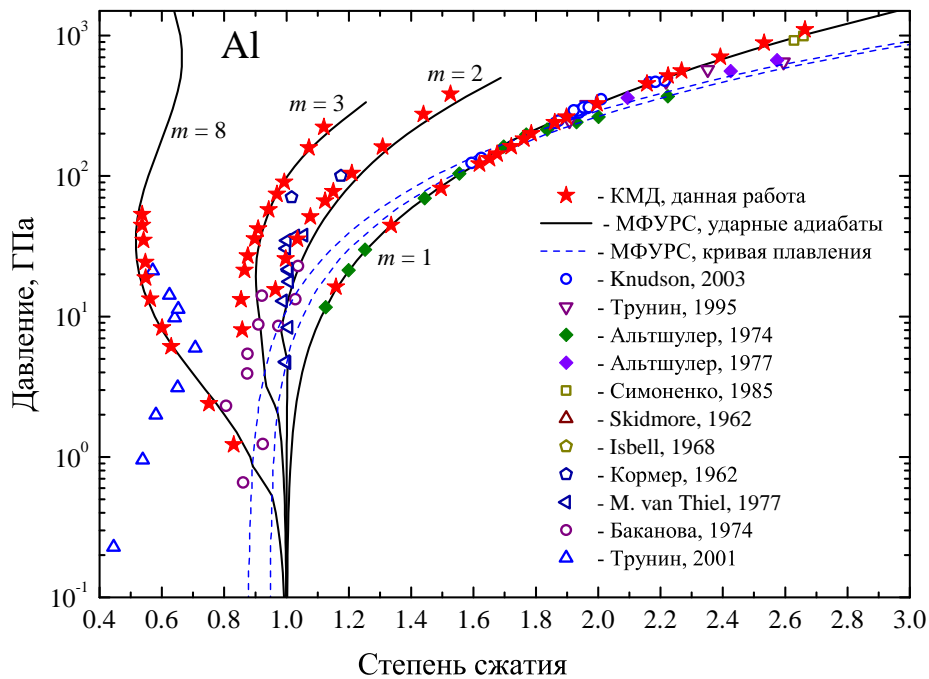


Рис. 6.5. Ударные адиабаты сплошных и пористых образцов Al на диаграмме давление – степень сжатия,  $m$  — пористость. Ударные адиабаты: — — МФУРС, ★ — КМД. Кривая плавления: - - - - МФУРС. Значки — экспериментальные данные [118; 121; 122; 126; 127; 140; 142; 153; 341; 342; 344].

алюминиевых ударников, ускоренных магнитным давлением до высоких скоростей.

Очень высокие давления в алюминии были достигнуты в подземных ядерных взрывах [121; 139; 142; 158] до максимального значения 400 ТПа [343].

Ударные адиабаты сплошных и пористых образцов Al, вычисленные методом КМД, представлены на рис. 6.5–6.6 в сравнении с экспериментальными данными и многофазным полуэмпирическим широкодиапазонным уравнением состояния (МФУРС) [106]. Видно хорошее согласие рассчитанной основной ударной адиабаты с экспериментальными данными, следует отметить отличное согласие с опытом [118], который, по утверждению авторов, обладает наибольшей точностью в исследованном диапазоне давлений. Также результаты КМД-моделирования очень близки с более ранними расчётами Дежарли [106]. Таким образом, в согласии с работами [106; 118; 338] КМД-расчёты не подтверждают влияния полиморфного перехода из гцк в гпу структуру на ударную адиабату алюминия.

Область более низких по сравнению с основной ударной адиабатой плотно-

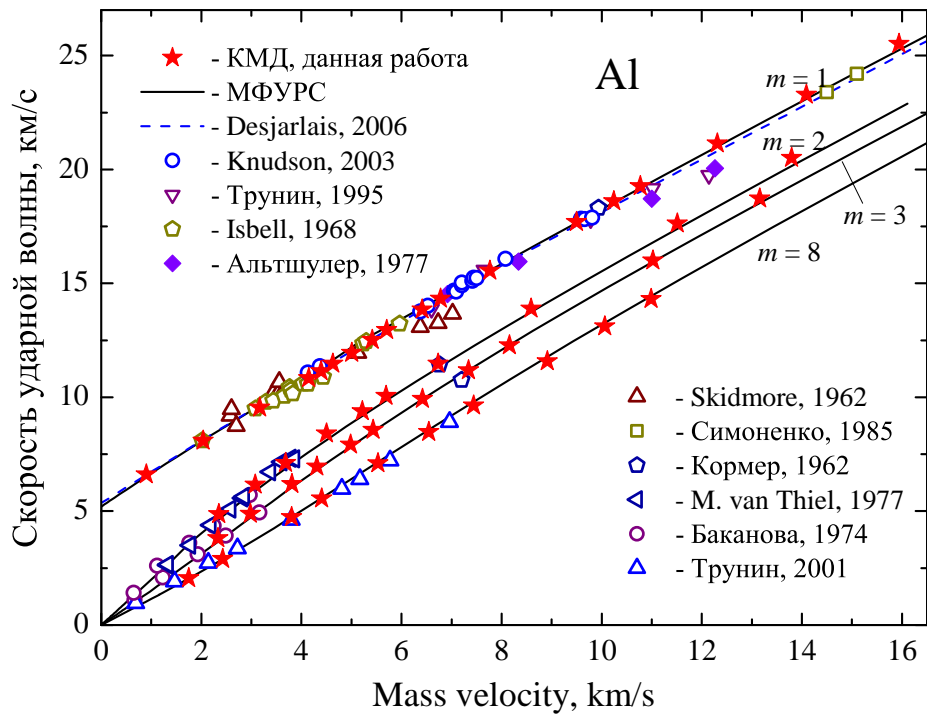


Рис. 6.6. Ударные адиабаты сплошных и пористых образцов Al в координатах волновая – массовая скорость. — — МФУРС, ★ — КМД, - - - - расчёт методом КМД М. Дежарли, опубликованный в работе [106]. Значки — экспериментальные данные [118; 121; 122; 126; 127; 142; 153; 341; 342; 344].

стей исследовалась методом ударного сжатия пористых образцов [126; 341; 344]. Согласие с экспериментальными данными при давлении выше 10 ГПа весьма хорошее, однако наблюдаются некоторые различия при низких давлениях, особенно для экспериментов [344] с образцами высокой пористости ( $m = 8$ ). Легко видеть, что начальная точка на экспериментальной ударной адиабате высокопористого образца ( $m = 8$ ) соответствует плотности ниже нормальной; это является указанием на тот факт, что при относительно низких давлениях необходимо привлекать модели кинетики схлопывания пор.

На рис. 6.7 показаны ударные адиабаты сплошного и пористых образцов Al в координатах  $T$ — $\rho$ . Следует отметить удивительно хорошее согласие между расчётами методом КМД и МФУРС: в этой области фазовой диаграммы отсутствуют надёжные измерения температуры металлов, поэтому МФУРС калибровалось только по экспериментальным данным давление–плотность–удельная внутренняя энергия. На основной ударной адиабате модель МФУРС при температурах выше

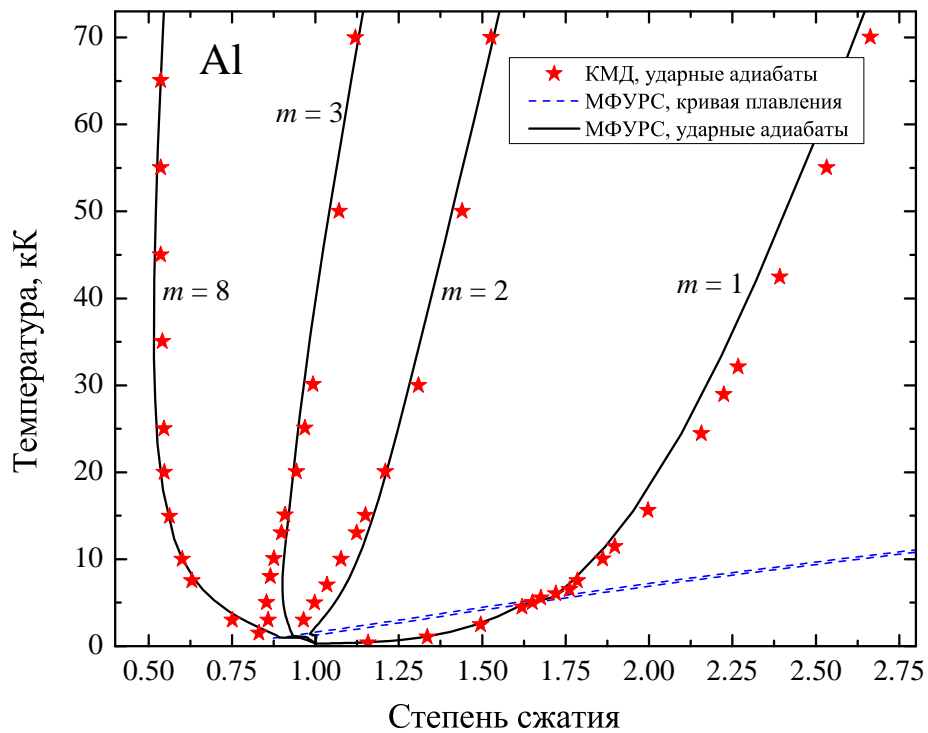


Рис. 6.7. Ударные адиабаты сплошного и пористых образцов Al. — — МФУРС, ★ — КМД, - - - - кривая плавления по МФУРС.

плавления всегда предсказывает более высокую температуру, чем КМД-моделирование.

Плавление наблюдается на всех исследованных ударных адиабатах (рис. 6.7), поэтому было выполнено детальное моделирование основной ударной адиабаты в области плавления. Считалось, что плавление начинается при ненулевом коэффициенте самодиффузии, который можно определить следующим образом:

$$D = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle. \quad (6.5)$$

Коэффициент самодиффузии вычислялся с помощью линейной регрессии функции среднеквадратичного смещения атомов после достижения термодинамического равновесия.

Результаты этих расчётов представлены на рис. 6.8 и соответствуют однофазному методу нагрева до плавления (НДП) [262]. Утверждается, что метод НДП обычно завышает температуру плавления. Действительно, в КМД-моделировании температура плавления оказалась завышенной на  $\sim 15\%$  на основной ударной

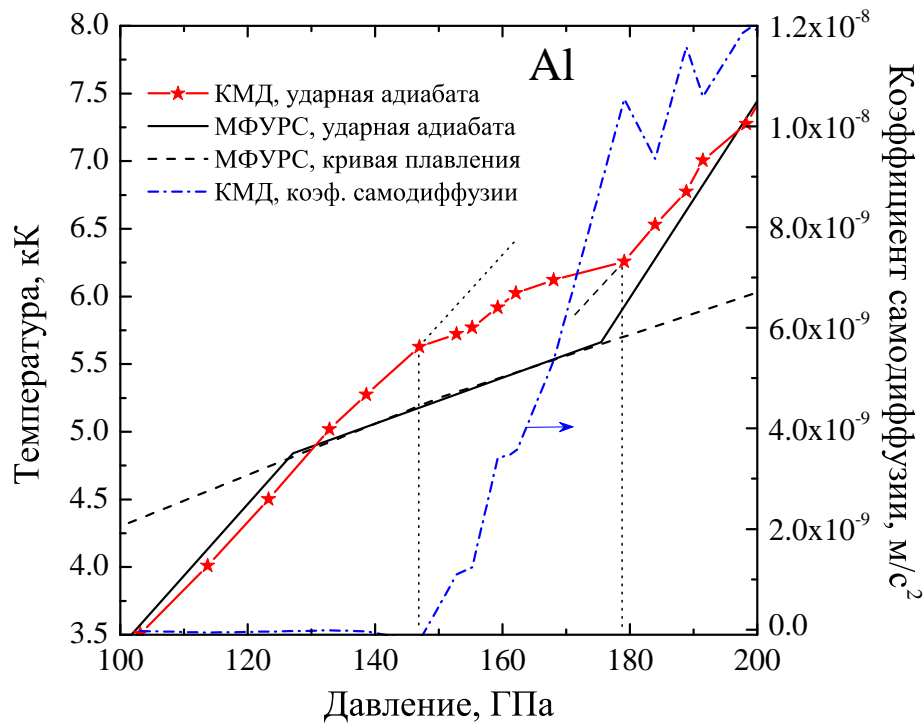


Рис. 6.8. Область плавления на ударной адиабате Al. ..... — оценка области плавления на ударной адиабате, - - - - - — коэффициент самодиффузии (правая ось), — — ударная адиабата по МФУРС, - - - - - — кривая плавления по МФУРС, —★— — ударная адиабата, полученная методом КМД.

адиабате по сравнению с МФУРС. Очевидно, это вызвано, в том числе, малым числом атомов при моделировании. Тем не менее, даже такой довольно грубый подход даёт разумные оценки начала и конца плавления на основной ударной адиабате как по температуре, так и по коэффициенту самодиффузии (см. рис. 6.8), хотя область плавления является более узкой по давлению по сравнению с МФУРС.

В некоторых экспериментах [149; 345; 346] исследовалось двукратное ударное сжатие алюминия с помощью традиционных взрывных устройств [345; 346] и легкогазовой пушки [149]. Для моделирования соответствующих опытов начальное состояние выбиралось на рассчитанной методом КМД основной ударной адиабате, при этом массовая скорость соответствовала экспериментальному значению. На рис. 6.9 показана ударная адиабата повторного сжатия, соответствующая эксперименту [345] с начальной массовой скоростью 3.29 км/с. В эксперименте использовались различные преграды для получения максимального давления 150 ГПа. Хорошо видно, что согласие с КМД-расчётами очень хорошее.



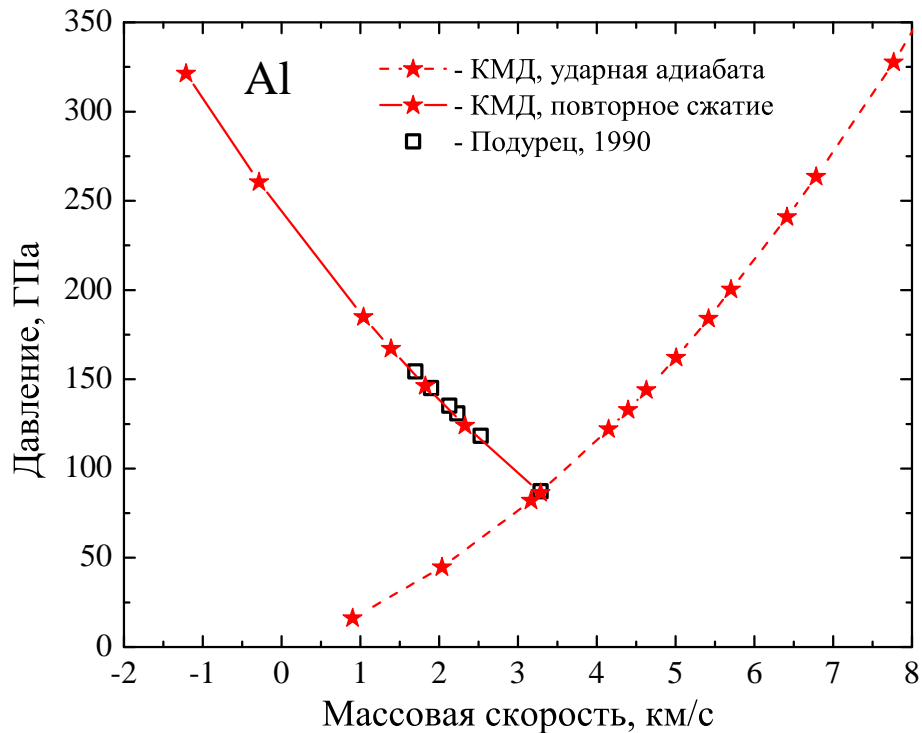


Рис. 6.9. Основная ударная адиабата и ударная адиабата повторного сжатия для Al в координатах давление–массовая скорость. —★— расчёт методом КМД, □ — экспериментальные данные [345].

### 6.1.6. Изоэнтропическое расширение

Расширение Al после сжатия в ударной волне исследовалось многими авторами [117; 129–131]. Более ранние эксперименты [129; 130] проводились при относительно низких давлениях ударного сжатия, а Al расширялся непосредственно в воздух. Для реконструкции изоэнтропы численно решалось обыкновенное дифференциальное уравнение (6.3); в качестве начального условия использовалось экспериментальное значение массовой скорости на ударной адиабате. На рис. 6.10 показаны изоэнтропы разгрузки Al, рассчитанные методом КМД и по МФУРС совместно с экспериментальными данными. Начальные точки всех изоэнтроп находятся в твердой фазе, наблюдается хорошее согласие между обеими моделями и измерениями. Важно отметить, что МФУРС [106] предсказывает конечные точки всех изоэнтроп на рис. 6.10 в твёрдой фазе или в области плавления. На рис. 6.11 представлено изоэнтропическое расширение алюминия в воздух из начальных состояний с давлением до 200 ГПа; расчёты методом КМД и по МФУРС также соответствуют эксперименту [130]. Согласие между теорией и измерения-

ми хорошее за исключением двух точек с самой высокой скоростью расширения; как первопринципный, так и полуэмпирический подходы находятся в отличном согласии друг с другом для всех изоэнтроп. Отклонение двух самых правых точек на рис. 6.11 в сторону более высоких скоростей расширения можно объяснить тем, что эти точки находятся в низкоплотной жидкой фазе [106], поэтому может реализовываться неоднородное расширение алюминия в воздух.

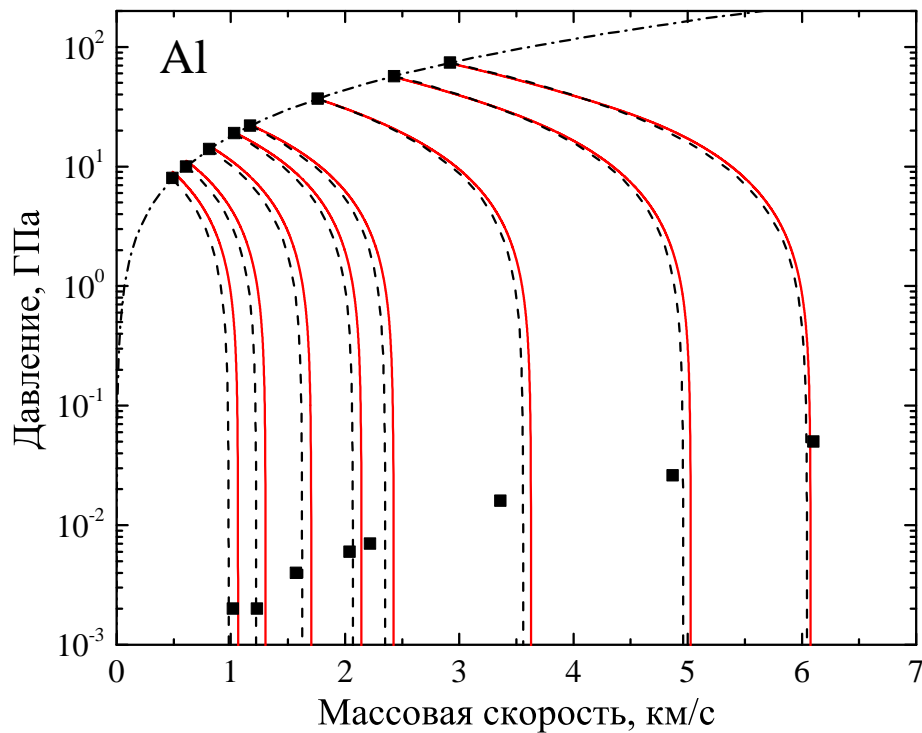


Рис. 6.10. Изоэнтропы разгрузки Al, начальные точки соответствуют эксперименту [129]. — КМД, - - - - - МФУРС, ■ — экспериментальные данные [129]. - - - - - основная ударная адиабата по МФУРС.

Еще две экспериментальные работы по адиабатическому расширению алюминия были выполнены при существенно более высоких давлениях ударного нагружения 200–500 ГПа [117; 131]. В работе [117] расширение алюминия происходило в воздух, тогда как в работе [131] — в аэрогель. На рис. 6.12 показаны изоэнтропы из работы [117]. Снова наблюдается отличное согласие между КМД-моделированием и результатами МФУРС, однако все экспериментальные точки сдвинуты в сторону больших скоростей расширения. Следует отметить, что на сегодняшний день не существует уравнения состояния, которое бы смогло описать эти точки. В работе [106] отмечается, что как начальные, так и конечные состояния

на всех изоэнтропах из статьи [117] находятся в жидкой фазе при достаточно низкой плотности, поэтому может иметь место неоднородное расширение. Следует также отметить, что МФУРС предсказывает испарение алюминия при расширении при давлениях ниже, чем достигаются в эксперименте [117]. Равновесное испарение приводит к резкому возрастанию скорости расширения вдоль изоэнтропы. Этот эффект, рассчитанный с помощью МФУРС, показан на рис. 6.12 для двух самых правых изоэнтроп; давление начала испарения оказалось примерно на порядок ниже, чем в эксперименте для двух самых правых изоэнтроп; для других изоэнтроп это различие ещё выше. Более того, МФУРС [106] предсказывает, что алюминий не может испаряться при расширении из состояний на основной ударной адиабате в воздух при атмосферном давлении. Из рис. 6.12, 6.13 видно, что изоэнтропы, полученные в КМД-моделировании, рассчитаны без учёта испарения при низком давлении. Следует отметить, что область предполагаемого испарения находится вне интерполяционной сетки изотерм и изохор, поэтому используется экстраполяция результатов из области жидкой фазы.

В относительно недавней экспериментальной работе [131] исследуется расширение ударно-сжатого алюминия в аэрогель. Результаты КМД-моделирования показаны на рис. 6.13. Видно, что получено отличное согласие с измерениями как для метода КМД, так и для МФУРС. Падение давления вдоль пяти экспериментальных изоэнтроп не превышает 1 порядка, а плотность жидкого алюминия в конечной точке на изоэнтропе выше, чем плотность твёрдого алюминия при нормальных условиях. Поэтому в экспериментах [131], по-видимому, наблюдается однородное расширение алюминия в аэрогель, и автомодельное решение для адиабатического течения (6.4) можно применять с хорошей точностью.

Интересно также исследовать поведение температуры вдоль изоэнтроп, вычисленных методом КМД, по сравнению с МФУРС. На рис. 6.14 этот анализ показан для нескольких изоэнтроп из экспериментов [117; 131]. Как было отмечено ранее, температуры на основной ударной адиабате в соответствии с обеими моделями очень близки вплоть до области плавления; при дальнейшем повыше-

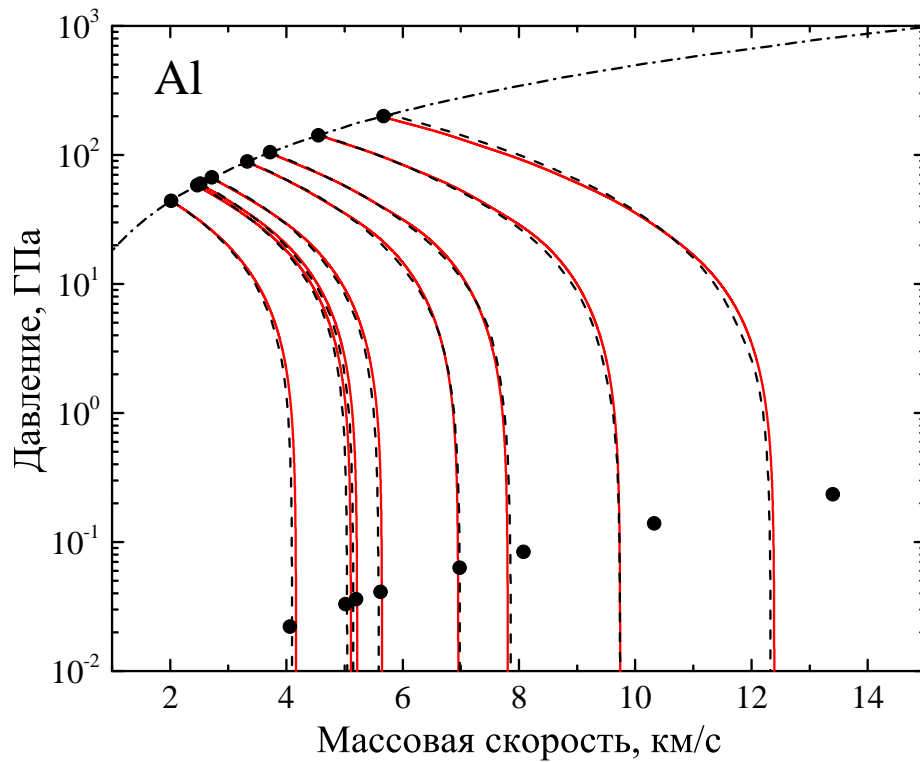


Рис. 6.11. Изоэнтропы разгрузки Al, начальные точки соответствуют эксперименту [130]. — — — КМД, - - - - - МФУРС, ● — экспериментальные данные. - · - · - — основная ударная адиабата по МФУРС.

нии плотности МФУРС даёт более высокие температуры, и различие возрастает с ростом плотности (рис. 6.14). Похожее поведение наблюдается и для изоэнтроп: МФУРС переоценивает температуру на изоэнтропах [117] более чем на 20%. По-видимому, это связано с заниженными значениями теплоёмкости жидкого алюминия в МФУРС.

### 6.1.7. Изоэнтропическая скорость звука

Были также выполнены расчёты изоэнтропической скорости звука на основной ударной адиабате. Использовались те же интерполяционные функции  $E(V, T)$  и  $P(V, T)$  для вычисления производной  $dP/d\rho$  вдоль изоэнтропы в начальной точке на ударной адиабате. Результаты представлены на рис. 6.15. Наклон полученной кривой близок результатам, полученным по МФУРС, а согласие с доступными экспериментальными данными хорошее. Немонотонное поведение можно отнести к ошибкам интерполяции в области вблизи плавления.

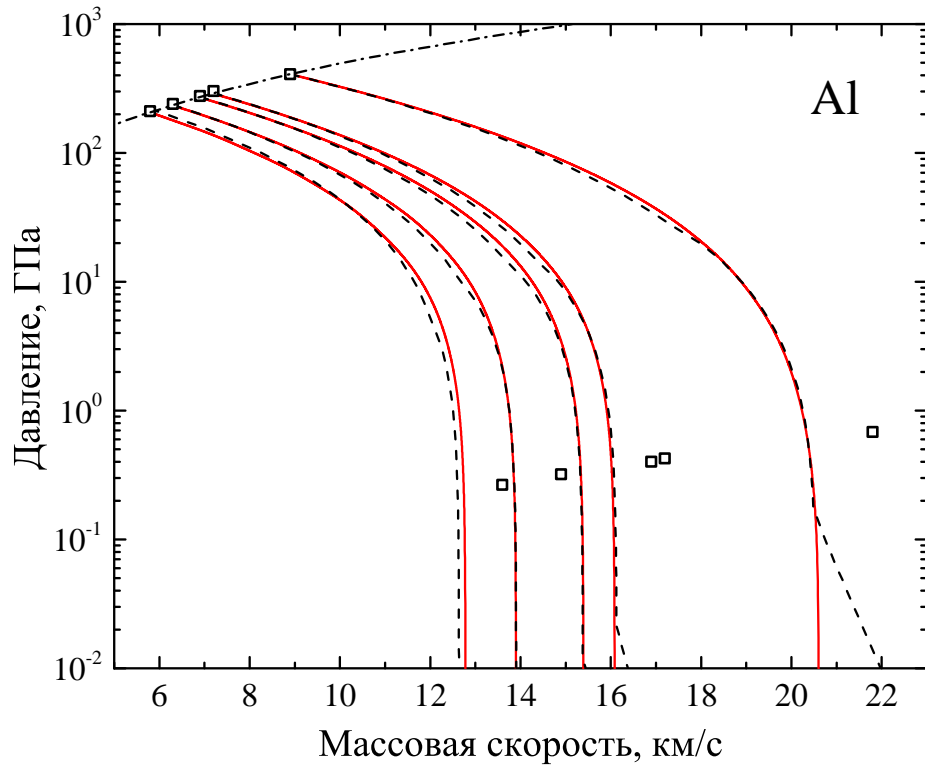


Рис. 6.12. Изоэнтропы разгрузки Al, начальные точки соответствуют экспериментам из работы [117]. — КМД, - - - - - МФУРС,  $\square$  — экспериментальные данные [117]. - · - · - - основная ударная адиабата по МФУРС.

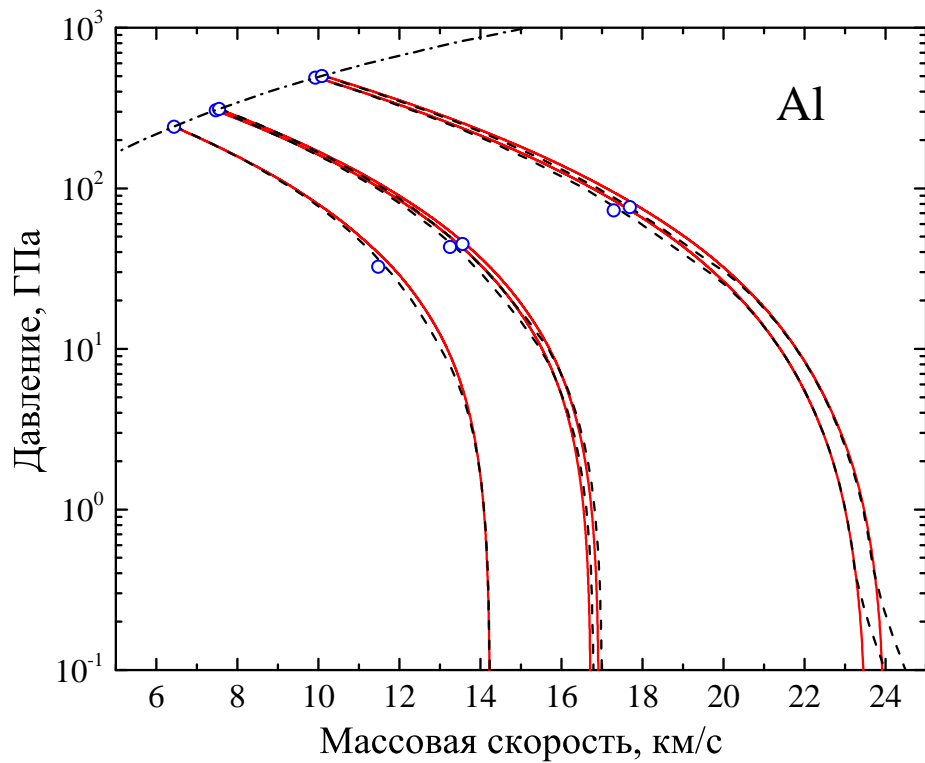


Рис. 6.13. Изоэнтропы разгрузки Al, начальные точки соответствуют эксперименту [131]. — КМД, - - - - - МФУРС,  $\circ$  — экспериментальные данные. - · - · - - основная ударная адиабата по МФУРС.

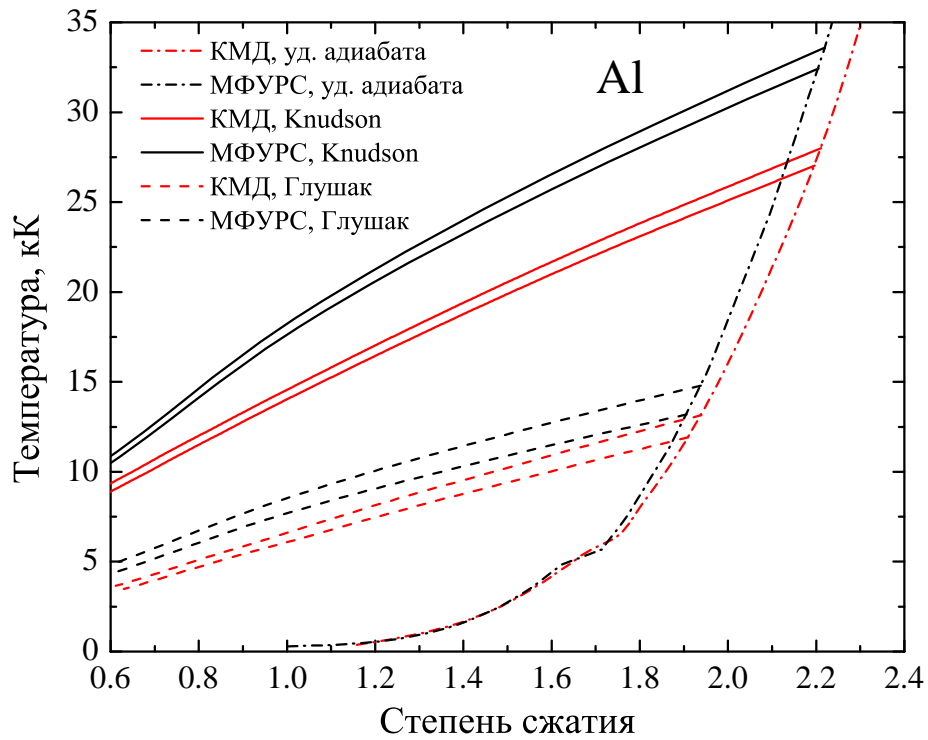


Рис. 6.14. Изоэнтропы разгрузки Al в координатах температура—степень сжатия. Красные линии — КМД, черные линии — МФУРС. ---, - - - — ударная адиабата; ---, - - - — изоэнтропы разгрузки, соответствующие эксперименту [131] с начальными скоростями расширения 6.9 и 7.2 км/с, соответственно; —, — — изоэнтропы разгрузки, соответствующие эксперименту [117] с начальными скоростями расширения 9.93 и 10.09 км/с, соответственно.

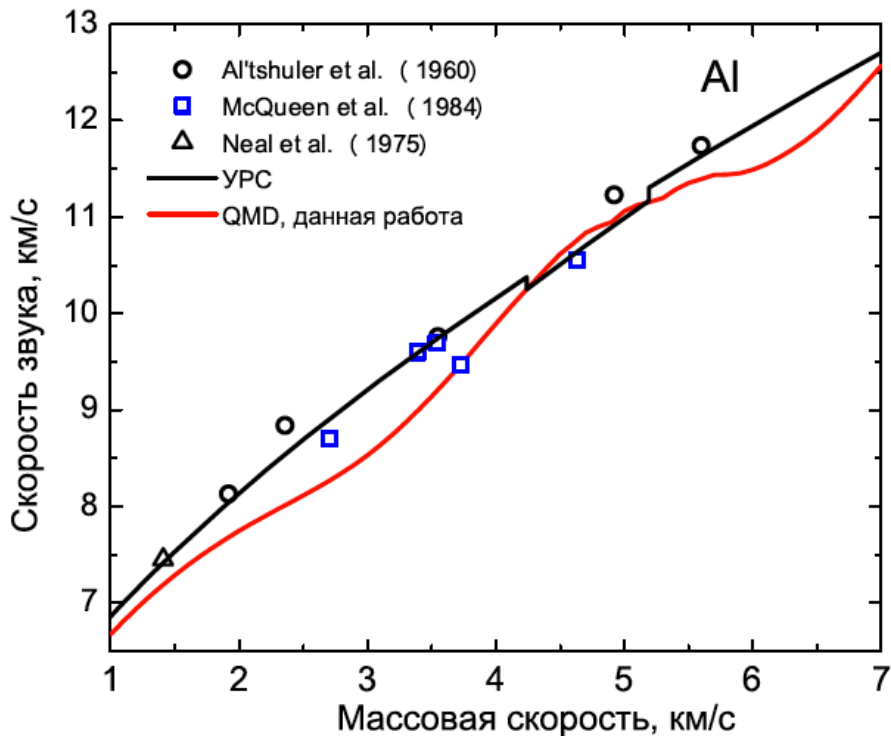


Рис. 6.15. Скорость звука вдоль основной ударной адиабаты Al. — — МФУРС, — — КМД, ○, □, △ — экспериментальные данные [132; 133; 347].

КМД результаты для Al при различных температурах и плотностях приведены в приложении В в таблицах В.1 и В.2. Относительная статистическая ошибка при расчёте давления и удельной внутренней энергии не превышает 1%.

## 6.2. Моделирование квазиизоэнтропы сжатия дейтерия

Хотя водород и его изотопы являются простейшими среди всех химических элементов, их физические свойства в экстремальных условиях весьма многогранны и активно изучаются как экспериментально, так и теоретически. Такие явления, как переход металл-диэлектрик [182; 348], диссоциация давлением [349] и кристаллизация [350; 351] исследуются многими авторами. Вероятно, наиболее интригующая проблема в водородоподобных системах — возможное существование плазменного фазового перехода [96; 165; 168; 170; 171; 185; 352; 353] или диссоциативного фазового перехода [319; 354—356]. Более 10 лет назад были выполнены уникальные измерения квазиизоэнтропического сжатия дейтерия [169; 357], в которых был обнаружен скачок плотности примерно на 20% при давлении  $P \approx 130$  ГПа. В этих экспериментах использовались цилиндрические [169] и сферические [357] взрывные устройства. Дейтерий помещался между двумя алюминиевыми оболочками; плотность определялась с помощью  $\gamma$ -детекторов, давление вычислялось с помощью гидродинамического моделирования с заданными уравнениями состояния всех материалов. Для теоретических интерпретаций этих экспериментов использовались полуэмпирические модели [354; 358], химическая модель плазмы SANA-D [169; 359] и классический метод Монте–Карло для реагирующих смесей (МКРС) [8]. Во всех этих работах, однако, используются эмпирические данные для определения неизвестных параметров моделей. Поэтому применение первопринципных подходов очень важно для прояснения необычного поведения квазиизоэнтропы сжатия дейтерия.

### 6.2.1. Параметры моделирования для дейтерия

При моделировании использовалось 64 атома в суперячейке с периодически-ми граничными условиями. В начальный момент атомы располагались в узлах гцк-решётки, сгруппированные попарно. Температура ионов контролировалась термостатом Нозе–Гувера и задавалась в пределах 6500–21000 К. Плотность системы определялась размером суперячейки и выбиралась в пределах 0.9–4.3 г/см<sup>3</sup>. Система уравнивалась в течение 1000 шагов в режиме выхода на равновесие ( $E_{cut} = 250$  эВ, давление не вычислялось), а в течение следующих 1000 шагов термодинамические параметры усреднялись в рабочем режиме ( $E_{cut} = 1200$  эВ). Шаг по времени при моделировании составлял 0.2 фс.

### 6.2.2. Реконструкция изоэнтропы

Вычислялась сетка из 23 изотерм в диапазоне температур от 6500 до 21000 К и 16 изохор в диапазоне от 0.9 до 4.3 г/см<sup>3</sup>. Затем для каждой точки сетки проводился КМД-расчёт для построения интерполяционных зависимостей  $P(V, T)$  и  $E(V, T)$  с использованием бикубического сплайна.

Поверхности  $P(\rho, T)$  и  $E(\rho, T)$  показаны на рис. 6.16.

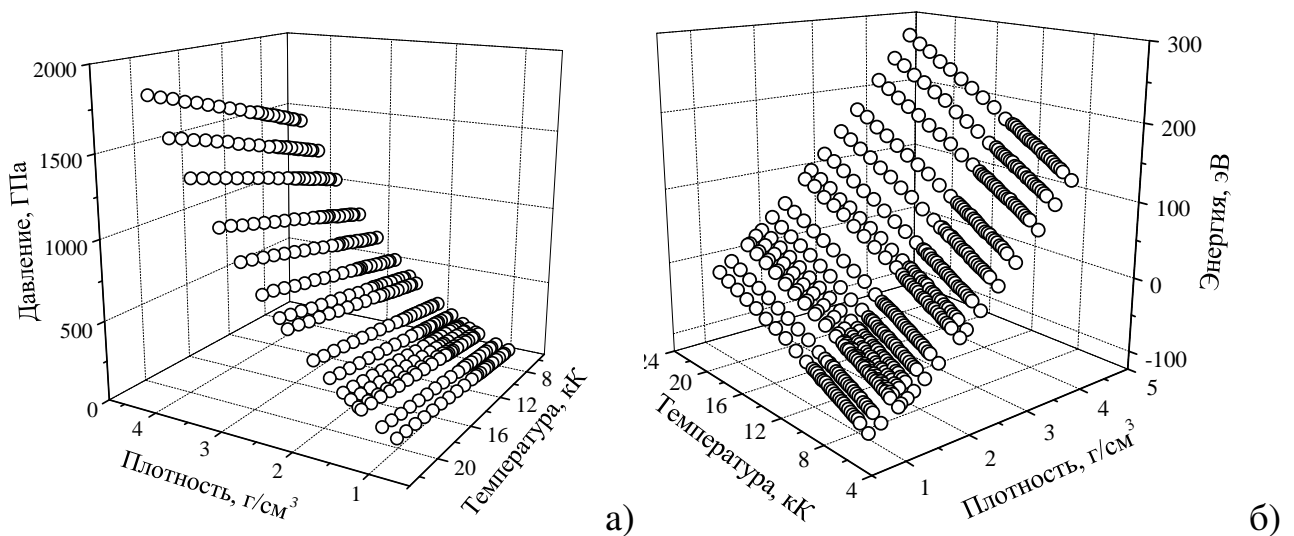


Рис. 6.16. Поверхности давления (а) и энергии (б) по результатам КМД-моделирования для дейтерия,  $6.5 \leq T \leq 21$  кК,  $0.9 \leq \rho \leq 4.3$  г/см<sup>3</sup>.



### 6.2.3. Изохоры и изотермы

На рис. 6.17 представлено давление на изохорах дейтерия, вычисленное методом КМД. Зависимости представляют собой практически прямые линии, за исключением небольших осцилляций в области диссоциации, вызванных недостаточным числом конфигураций для усреднения. Тем не менее, согласие с данными для водорода [316] пересчитанными для дейтерия путём удвоения плотности, хорошее.

Сравнивались также изотермы водорода и дейтерия с другими теоретическими результатами (рис. 6.18). Согласие с работой [316] снова очень хорошее для  $T = 10$  и  $20$  кК; в этом случае КМД-изотермы данной работы были пересчитаны для водорода. Изотерма, вычисленная методом МКРС [360] при  $T = 10$  кК для водорода, близка к КМД-расчёту до плотностей  $\rho \approx 0.7$  г/см<sup>3</sup>; при более высокой плотности она отклоняется в сторону значительно меньших плотностей. Подобное поведение можно объяснить несколькими причинами: ошибками в подгонке короткодействующего отталкивания в потенциалах EXP-6; многочастичным взаимодействием и пренебрежением ионизацией давлением [361]. Эффект ионизации давлением, а также взаимодействия свободных зарядов в плазме был учтён, помимо диссоциации, в работе [316] в рамках химической модели плазмы и вариационной теории жидкости [362] (FVT<sup>+</sup>); это привело к значительному улучшению согласия с КМД-расчётом (см. рис. 6.18).

### 6.2.4. Квазиизоэнтропа сжатия дейтерия

Восстановление изоэнтропы проводилось методом Ферми–Зельдовича, подробно описанном в разделе 6.1. Расчёт проводился путём решения обыкновенного дифференциального уравнения (6.3). В качестве начальной была выбрана точка при плотности  $\rho_0 = 1.09$  г/см<sup>3</sup> и давлении  $P_0 = 77$  ГПа, она соответствует экспериментальной точке при самом низком давлении из работы [169]. Температура в этой точке подбиралась методом КМД так, чтобы получить давление  $P_0$ ,  $T_0 = 7.6$  кК.

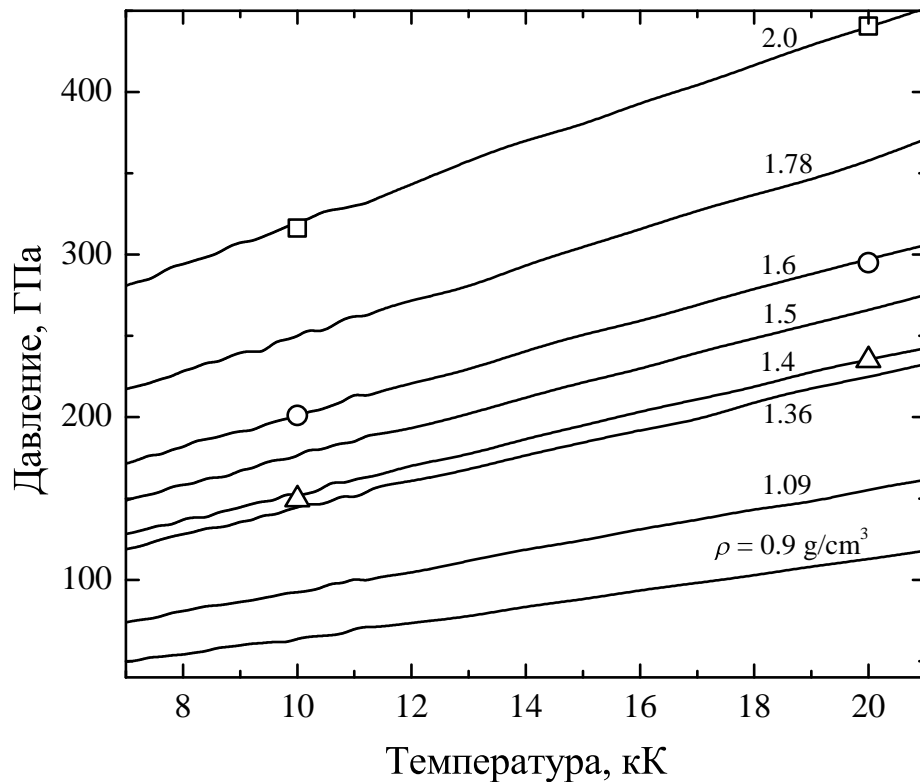


Рис. 6.17. КМД-изохоры дейтерия. — — данная работа, числа около кривых — плотности на изохорах. Значки: данные для водорода из работы [316], пересчитанные для дейтерия,  $\Delta$  —  $\rho = 0.7 \text{ г/см}^3$ ;  $\circ$  —  $\rho = 0.8 \text{ г/см}^3$ ,  $\square$  —  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ .

Это более, чем в два раза выше, чем предсказывают другие модели: полуэмпирическая модель [363] даёт 3.1 кК [169], химическая модель плазмы SANA-D — 2.18 кК [169] и метод МКРС — около 1 кК [8]. Восстановление изоэнтропы из начальных экспериментальных условий было выполнено в работе [334].

На рис. 6.19 представлена вычисленная изоэнтропа сжатия и экспериментальные данные [169; 357]. Хорошо видно, что на кривой, вычисленной методом КМД, нет скачка плотности. С другой стороны, классический метод МКРС [8; 360] согласуется с экспериментальными данными [169]. Причина такого согласия, по-видимому, состоит в том, что модель [360] не учитывает ионизацию. Было показано экспериментально [348], что при многократном ударном сжатии водорода наблюдается резкий рост электропроводности в области плотностей 0.3–0.5 г/см<sup>3</sup>. Следовательно, для дейтерия ионизация давлением является существенной при  $\rho \gtrsim 1 \text{ г/см}^3$ . С другой стороны, КМД не учитывает квантование колебаний в молекулах дейтерия. Именно этот факт даёт возможность простого пересчёта резуль-

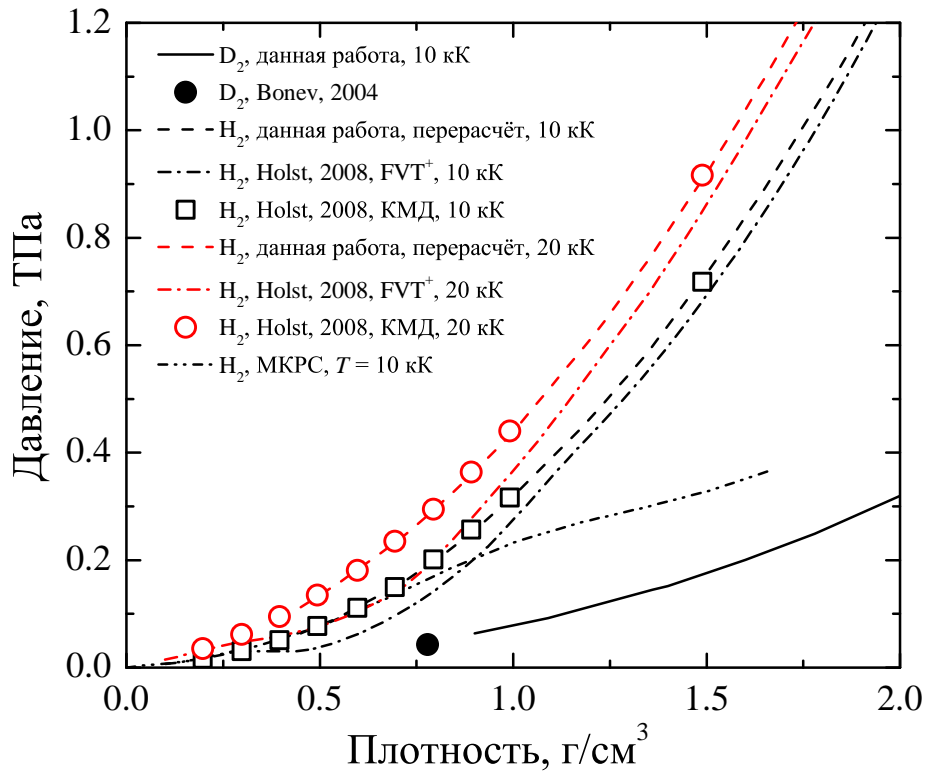


Рис. 6.18. Изотермы водорода и дейтерия. Результаты для  $D_2$ : — — КМД, данная работа,  $T = 10$  кК; ● — КМД, [319]. Результаты для  $H_2$ : - - - - КМД, данная работа,  $T = 10$  кК; - · - · - FVT<sup>+</sup>, [316],  $T = 10$  кК; □ — КМД, [316],  $T = 10$  кК; - - - - КМД, данная работа,  $T = 20$  кК; - · - · - FVT<sup>+</sup>, [316],  $T = 20$  кК; ○ — КМД, [316],  $T = 20$  кК; ····· МКРС, [360],  $T = 10$  кК.

татов КМД-моделирования от дейтерия к водороду и обратно путём скейлинга плотности, так как силы, действующие на ионы, не зависят от массы ионов. Для экспериментальных данных такое преобразование является приближённым, так как колебательные уровни энергии в молекулах водорода и дейтерия являются различными при одной и той же плотности [360]. Следует отметить, что авторы обзора [358] настаивают на неосциллирующем характере квазиизоэнтропы сжатия дейтерия и проводят подробный анализ возможных ошибок эксперимента [169]. В 2013 году было проведено альтернативное КМД-моделирование изоэнтропы сжатия дейтерия [334] в полном согласии с более ранними результатами [13]. Противоречия между различными моделями и экспериментом можно объяснить (на основе химической модели плазмы) аномальными термодинамическими свойствами дейтерия в области скачка плотности на квазиизоэнтропе сжатия и особым характером предполагаемого фазового перехода («энтропийный» фазовый переход) [364].

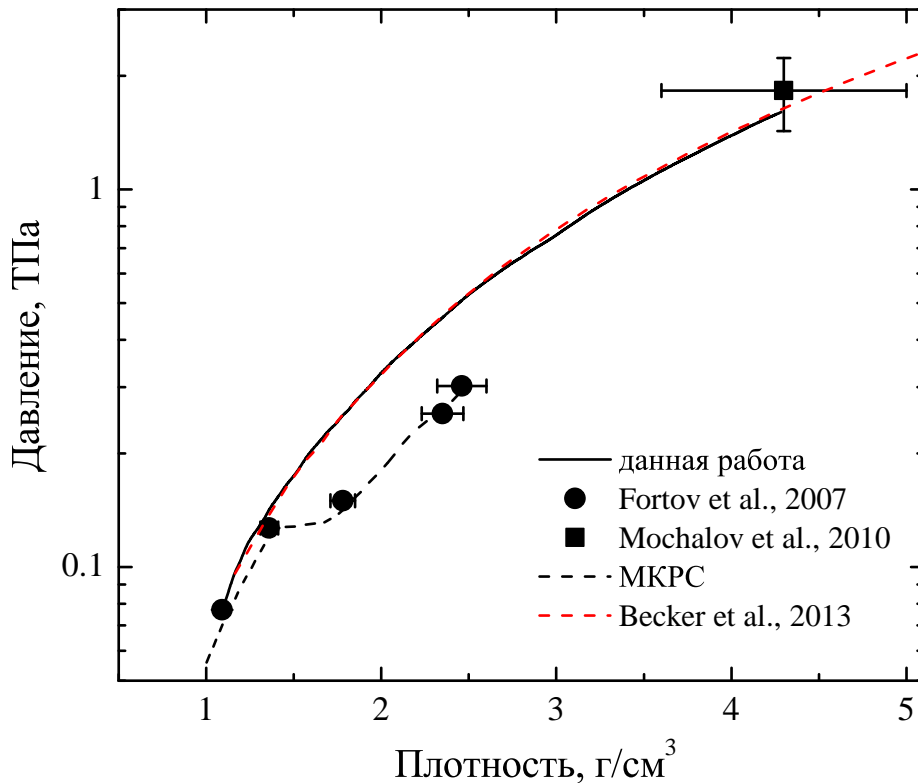


Рис. 6.19. Изоэнтропа сжатия дейтерия. — — КМД-моделирование, ● — [169], ■ — [357], - - - - метод МКРС [8], - · - · — КМД-моделирование [334].

Положение изоэнтропы слабо зависит от начальной точки. На рис. 6.20 варьировалась температура в начальной точке на изоэнтропе при одной и той же плотности  $1.09 \text{ г/см}^3$ : 6.5 кК (соответствующее давление 70 ГПа) и 8.0 кК (81 ГПа).

### 6.3. Моделирование ударно-волновых экспериментов для LiD

Влияние электронной структуры на термодинамические свойства конденсированного вещества представляет собой сложную проблему. Глубокое изучение этого вопроса стало возможным только с появлением современных суперкомпьютеров [195]. Для обоснования физических эффектов, которые могут наблюдаться в расчётах, требуется как высокая точность моделей, так и высокая точность вычислений (примеры можно найти в обсуждениях электронного топологического перехода в цинке [365; 366] и s-d перехода в щелочных металлах [367; 368]). В главе 5 было показано, что возбуждение внутренних электронов в кристаллах металлов при сжатии или нагреве существенно влияет на электронную теплоёмкость,

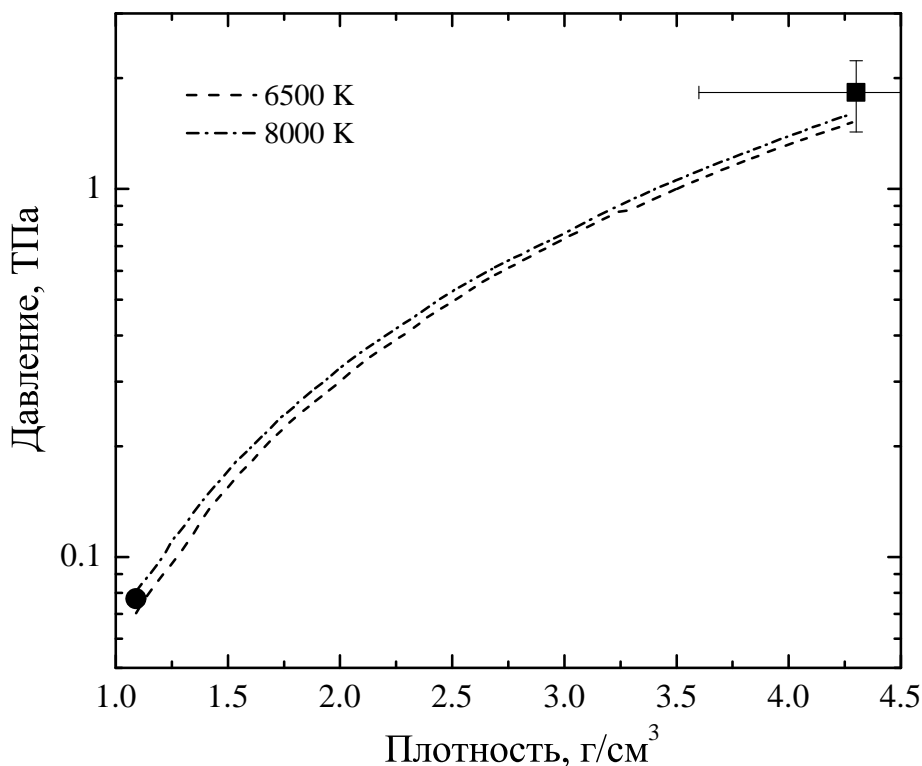


Рис. 6.20. Зависимость изоэнтропы сжатия от начальной точки. ---  $\rho = 1.09 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 6.5 \text{ кК}$ ; - · - · -  $\rho = 1.09 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 8.0 \text{ кК}$ ; экспериментальные точки: ● — [169], ■ — [357].

но слабо на электронное давление. Эти факты были установлены с помощью полноэлектронного и псевдопотенциального расчётов МФП. Фактически, производилось сравнение двух сложных теоретических моделей, и одна из них рассматривалась как эталон. Однако, в разупорядоченной системе подобное сравнение на основе метода КМД (глава 5) или безорбитальной молекулярной динамики (БОМД) [84; 86; 369] ограничено неизвестной точностью аппроксимаций в этих методах. В КМД учитываются только валентные электроны, тогда как остальные включаются в «замороженный» кор. Ионы являются классическими и движутся под действием сил со стороны остальных частиц. Распределение электронной плотности вычисляется МФП при заданных положениях ионов. Термодинамические свойства в методе КМД существенно зависят от типа обменно-корреляционного функционала [326]. В БОМД (в противоположность КМД) учитываются все электроны в квазиклассическом приближении; электронная плотность в этом случае вычисляется без использования волновых функций. Однако, этот подход применим только при достаточно высоких температурах [89]. Для верификации обоих методов исполь-

зуются экспериментальные данные [326; 370], поэтому представляется естественным использовать надёжный эксперимент как эталон для исследования влияния внутренних электронных оболочек на термодинамические свойства.

Дейтерид лития является хорошим кандидатом на эту роль. Статическое сжатие LiD при комнатной температуре исследовалось в алмазных наковальнях до 100 ГПа [371]; недавно диапазон давлений был расширен до 250 ГПа для LiH [372]. Существуют также экспериментальные работы по изучению ударной сжимаемости LiD, собранные в хорошо известный сборник ударно-волновых данных [373]. В этих экспериментах использовались взрывные генераторы для создания давлений за ударной волной до 50 ГПа. Помимо этого, LiD исследовался при очень высоких давлениях (до 10 Мбар) в подземных ядерных взрывах [374]. Тем не менее, положение ударной адиабаты в промежуточной области давлений между 1 и 10 Мбар оставалось неясным; различные полуэмпирические модели УРС [375—377] существенно расходятся в этой области параметров. В недавних экспериментах, проведённых в Сандийских национальных лабораториях [378; 379], была получена новая информация в промежуточной области давлений, включая температурные измерения. С вычислительной точки зрения LiD является удобным кандидатом: его электронная структура очень проста (только s-электроны при нормальных условиях), а среднее число электронов на атом относительно низкое. С другой стороны, для моделирования динамики лёгких ядер требуется короткий временной шаг, что замедляет моделирование [20; 380]. Недавняя работа [89] посвящена КМД- и БОМД-моделированию LiD для улучшения существующих полуэмпирических моделей УРС; было показано хорошее согласие с экспериментальными данными по  ${}^6\text{LiD}$  при низких давлениях.

### 6.3.1. Параметры моделирования

Для моделирования использовался МФП и метод КМД в рамках пакета программ VASP, версия 5.3.5 [211; 213; 216; 381]. Все расчёты проводились с псевдо-

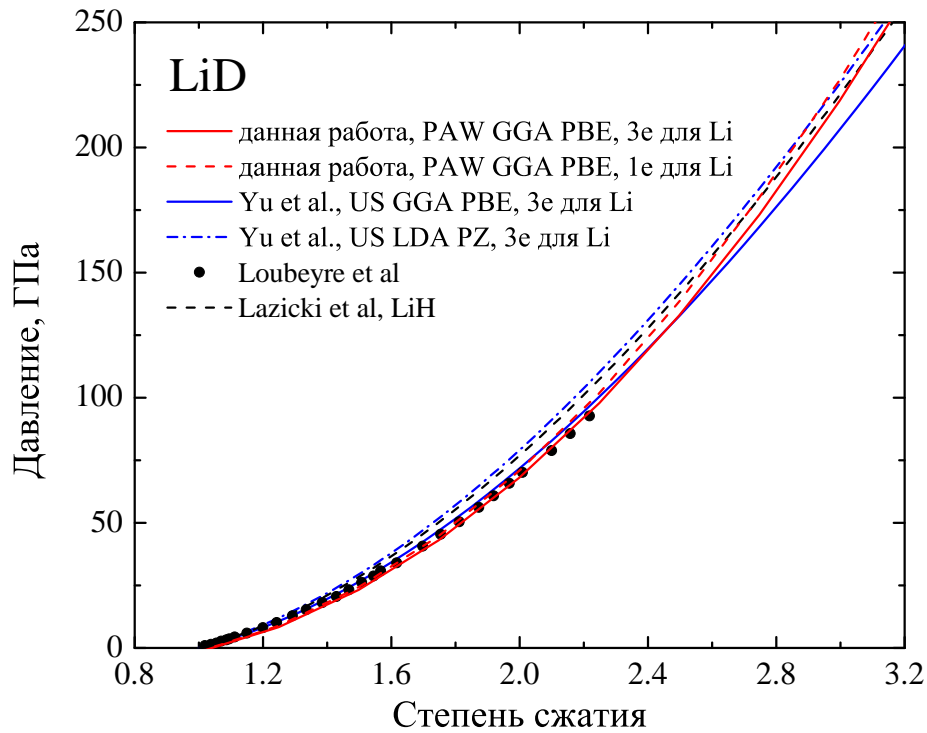


Рис. 6.21. УРС кристаллического LiD. Сравнение с экспериментальными данными и другими расчётами. — — — — — полноэлектронный псевдопотенциал для Li, - - - - - одноэлектронный псевдопотенциал; — — — — — ультрамягкий псевдопотенциал для Li, обобщённо-градиентное приближение [383], - · - · - · — ультрамягкий псевдопотенциал для Li, локальное приближение [383]; ● — экспериментальные данные [371] при 300 К; - - - - - — экспериментальная кривая для LiH при 10–15 К [372].

потенциалами PAW, в качестве обменно–корреляционного функционала использовалось обобщённо–градиентное приближение PBE [248; 382].

Внутренняя (1s) электронная оболочка Li отделена от зоны проводимости энергетической щелью шириной примерно 40 эВ [384]. Это довольно большое значение может помешать возбуждению внутренних электронов при сжатии в доступных для эксперимента пределах. Однако присутствие атомов дейтерия в LiD, а также нагрев могут оказать существенное влияние на термодинамические свойства. Для исследования этой проблемы проводились расчёты с использованием псевдопотенциалов Li с различным числом электронов в коре: только с одним ( $2s^1$ ) электроном и со всеми электронами ( $1s^2 2s^1$ ). В большинстве экспериментов использовался природный литий, содержащий 2–3%  $^6\text{Li}$ ; по этой причине все вычисления проводились для  $^7\text{Li}$ . Энергия обрезания для плоских волн бралась равной 600 эВ для 1-электронного псевдопотенциала Li, тогда как для полноэлектрон-

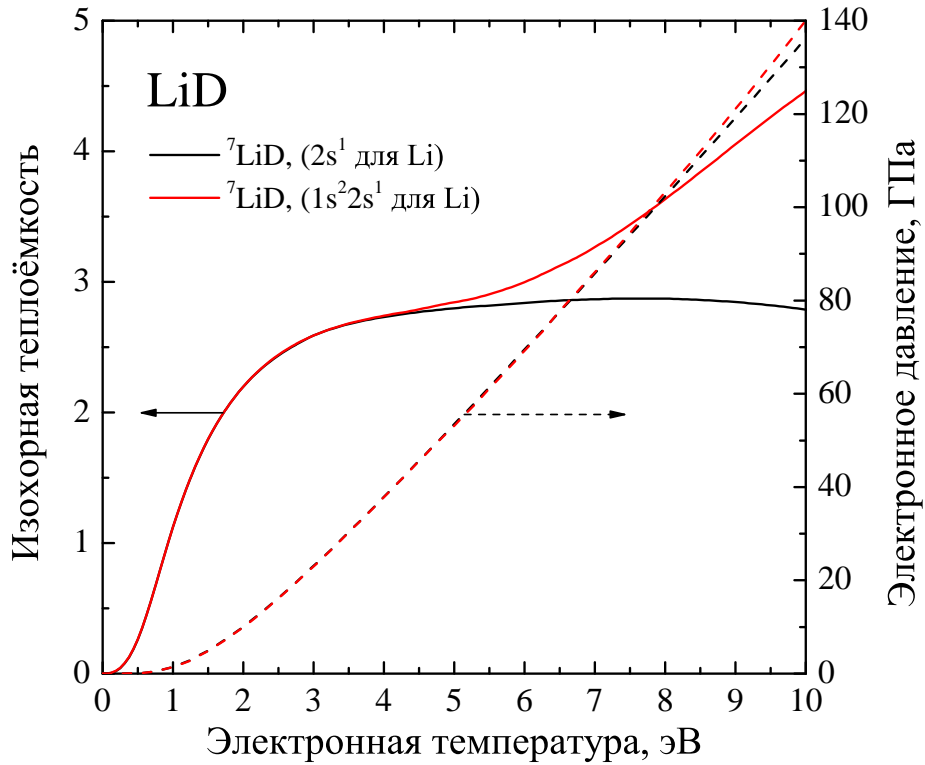


Рис. 6.22. Электронная теплоёмкость (левая ось, сплошные линии) и электронное давление (правая ось, штриховые линии) LiD для кристаллической структуры B1 при постоянной плотности  $0.886 \text{ г/см}^3$ . Для теплоёмкости используются безразмерные единицы. —, - - - - — одноэлектронный псевдопотенциал для Li, —, - - - - — полноэлектронный псевдопотенциал.

ного псевдопотенциала энергии обрезания для плоских волн и присоединённых зарядов выбирались равными 900 и 1700 эВ, соответственно. Радиус «замороженного» кора ( $R_{CORE}$ ) для одноэлектронного псевдопотенциала Li составлял  $2.05a_B$  ( $1.085 \text{ \AA}$ ), а для полноэлектронного —  $1.5a_B$  ( $0.794 \text{ \AA}$ ). Начальные параметры для решения уравнения Гюгонио (6.1) при вычислении ударной адиабаты соответствовали нормальным условиям и брались следующими:  $\rho_0 = 1/V_0 = 0.886 \text{ г/см}^3$ ,  $P_0 = 0$ , а значение  $E_0$  вычислялось методом КМД при  $T_0 = 300 \text{ К}$  и  $V_0$ .

Для всех КМД-расчётов в качестве начальных условий использовалась идеальная кристаллическая решётка B1 (типа NaCl) [385], моделирование проводилось в каноническом ансамбле ( $NVT$ ). Термодинамические свойства LiD с одноэлектронным псевдопотенциалом для Li вычислялись в кубической суперячейке, содержащей 108 атомов Li и 108 атомов D. Моделирование с полноэлектронным псевдопотенциалом для Li проводилось со 108 молекулами LiD при низких давлениях, и с 32 молекулами LiD при  $\rho > 2.0 \text{ г/см}^3$ .





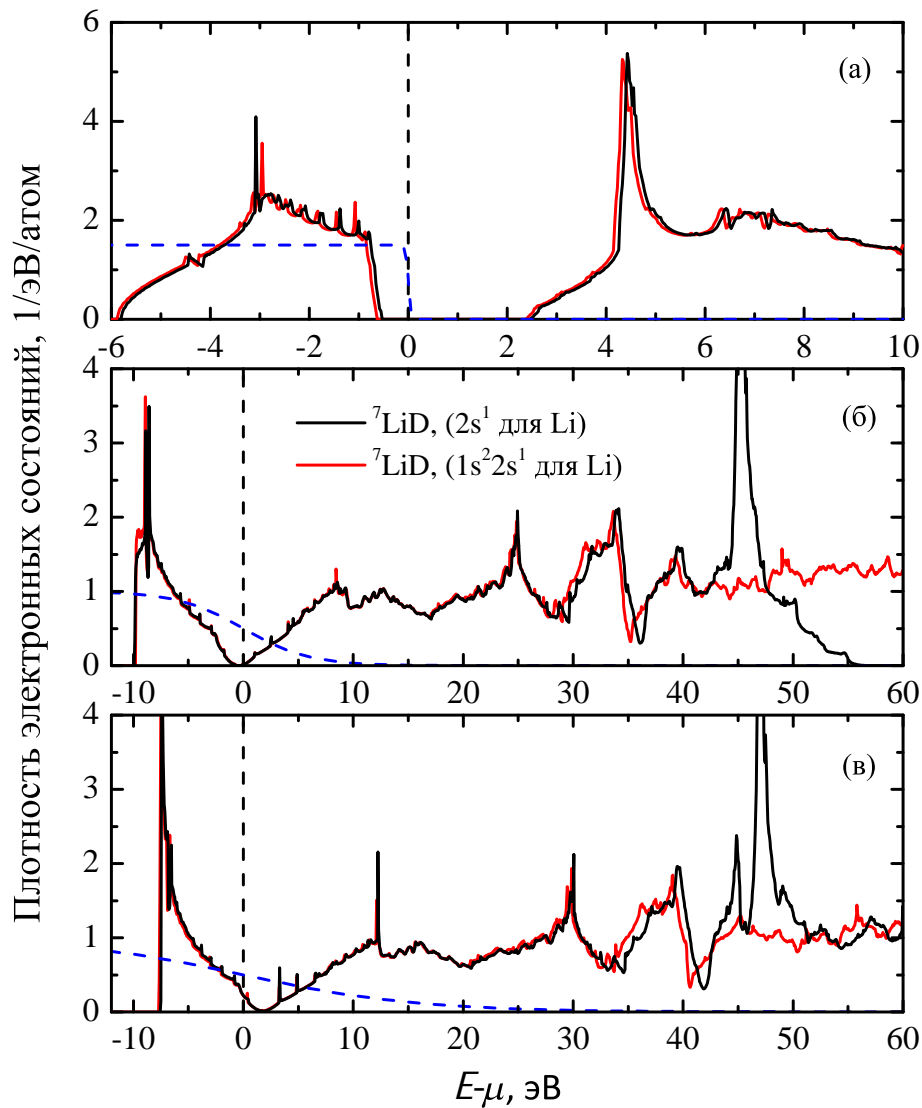


Рис. 6.24. ЭПС для LiD для кристаллической структуры B1 при различных плотностях и электронных температурах: (а) нормальная плотность при 300 К, (б) 2.8 г/см<sup>3</sup> при 3 эВ, (в) 3.2 г/см<sup>3</sup> при 8 эВ. — — одноэлектронный псевдопотенциал для Li, — — — — полноэлектронный псевдопотенциал, - - - - — распределение Ферми–Дирака при различных температурах.

LiH, полученной в недавнем эксперименте в алмазных наковальнях [372]. Были также исследованы различия в сжимаемости кристаллических структур B1 и B2 для LiD (рис. 6.23). На рис. 6.23 показано, что несмотря на перекрытие коров одноэлектронного псевдопотенциала при 2.07 г/см<sup>3</sup>, оба псевдопотенциала для Li дают одну и ту же сжимаемость LiD для кристаллической структуры B1 до  $\rho = 5.0$  г/см<sup>3</sup> и для кристаллической структуры B2 до  $\rho = 4.0$  г/см<sup>3</sup>. Более того, структура B2 оказалась более сжимаемой, чем структура B1. Следует отметить, что расстояние между ближайшими ионами Li достигает  $\approx 1.6$  Å при таких плотностях. Ранее было обнаружено [384], что псевдопотенциалы PAW можно применять

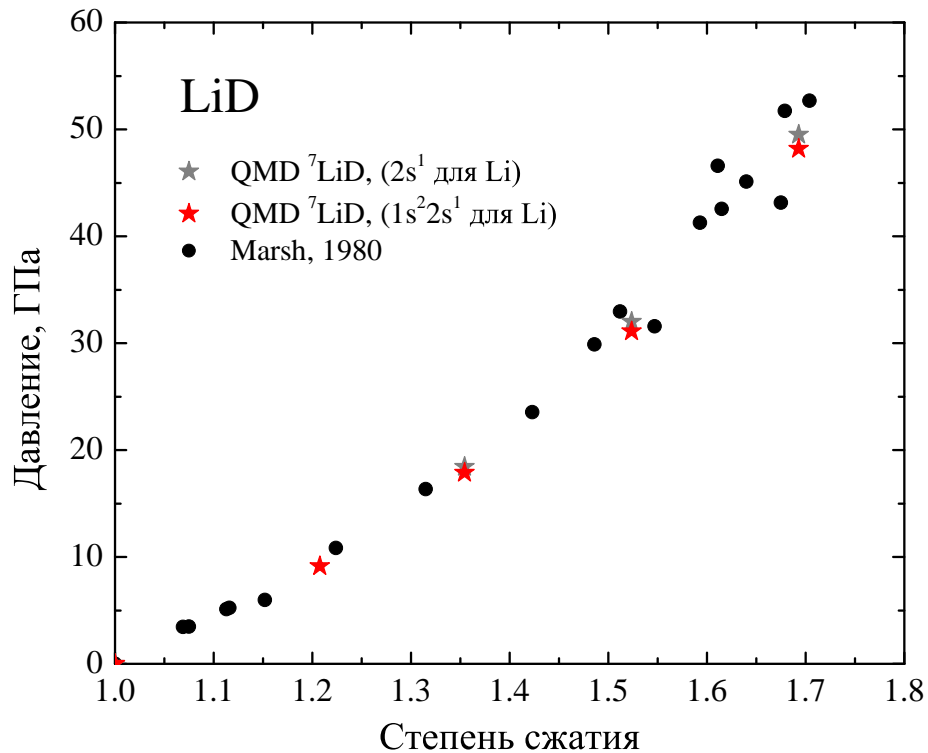


Рис. 6.25. Ударная адиабата LiD до давления 60 ГПа. КМД: ★ — одноэлектронный псевдопотенциал для Li, ★ — полноэлектронный. ● — экспериментальные данные [373].

до степеней сжатия, соответствующих расстоянию  $2 \times R_{CORE}/1.2$  до ближайшего соседа. Однако в данном случае одноэлектронный псевдопотенциал применим и на меньших расстояниях. На рис. 6.22 показано, что электронные теплоёмкости LiD, вычисленные с двумя псевдопотенциалами для Li, существенно различаются при  $T_e > 5$  эВ, в то время как электронные давления практически совпадают до 10 эВ. Это подтверждает ранее сделанный вывод о том, что на электронное давление оказывают влияние только внешние электроны, а локализованные внутренние валентные электроны поглощают энергию, что вызывает изменение электронной теплоёмкости.

Были также вычислены электронные плотности состояний для кристаллического LiD при различных плотностях и электронных температурах. На рис. 6.24 демонстрируется значительное расхождение плотностей состояний, полученных с помощью двух псевдопотенциалов Li, при высоких энергиях, однако, как видно из функций распределения Ферми–Дирака при соответствующих температурах, уровни при этих энергиях остаются незаполненными при нормальных условиях и

при  $\rho = 2.8 \text{ г/см}^3$  и  $T_e \lesssim 3 \text{ эВ}$  (рис. 6.24а и 6.24б). При дальнейшем сжатии и нагреве происходит депопуляция внутренней оболочки Li, поэтому можно ожидать различий в термодинамических свойствах LiD, вызванных влиянием псевдопотенциала.

### 6.3.3. Моделирование ударных адиабат

На рис. 6.25 показана основная ударная адиабата LiD до давления 60 ГПа, вычисленная с двумя псевдопотенциалами для Li. Как видно из рисунка, результаты расчётов как с одноэлектронным псевдопотенциалом для Li, так и с полноэлектронным псевдопотенциалом находятся в отличном согласии с экспериментальными данными [373]. Однако при давлениях выше 200 ГПа различия между ударными адиабатами LiD, полученными с двумя псевдопотенциалами для Li, становятся существенными.

Как видно из рис. 6.25-6.26, одноэлектронный псевдопотенциал для Li даёт немного более жёсткую ударную адиабату при  $\sigma = \rho/\rho_0 \lesssim 2.3$  и значительно более мягкую при  $\sigma \gtrsim 2.3$ . Пересечение ударных адиабат происходит при давлении  $P = 140 \text{ ГПа}$ . Следует отметить, что такое поведение не является универсальным: например, для Kг ударная адиабата, рассчитанная с 8-электронным псевдопотенциалом, приводит к более жёсткой ударной адиабате при высоких степенях сжатия, чем рассчитанная с 18-электронным псевдопотенциалом [386].

Ударная адиабата, вычисленная с полноэлектронным псевдопотенциалом для Li, описывает недавние экспериментальные данные [378; 379] с хорошей точностью. Измерения в подземных ядерных взрывах расположены правее расчёта методом КМД; следует, однако, отметить, что автор статьи [374] не приводит изотопический состав образцов LiD, при этом плотность образцов была  $0.793 \text{ г/см}^3$ , что ниже, чем в данной работе. В работе [378] данные [374] были пересмотрены; скорректированные экспериментальные точки гораздо лучше согласуются с первопринципной кривой, чем оригинальные.

На рис. 6.26 также показано КМД-моделирование ударной адиабаты  ${}^6\text{LiD}$

из работы [89], выполненное с помощью полноэлектронного потенциала для Li. Так как взаимодействие между частицами не зависит от масс ионов, а квантовыми эффектами для ионов пренебрегается, согласие между двумя независимыми КМД-расчётами на диаграмме давление—степень сжатия превосходное.

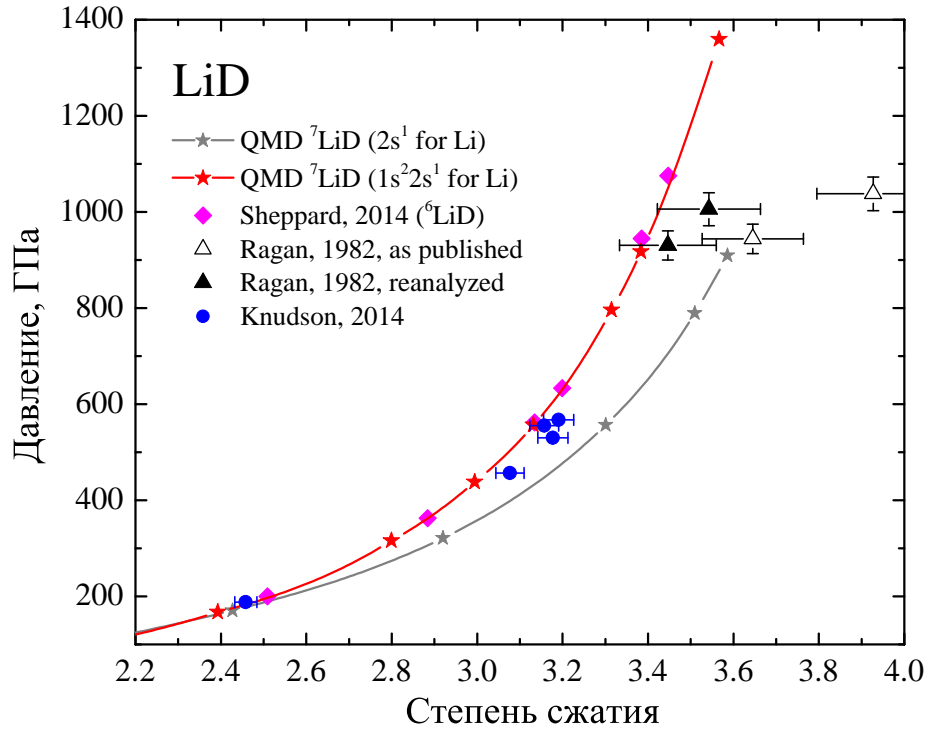


Рис. 6.26. Ударная адиабата LiD при высоких давлениях в диапазоне степеней сжатия от 2.2 до 4.0. КМД: —★— — одноэлектронный псевдопотенциал для Li, —★— — полноэлектронный псевдопотенциал. ● — экспериментальные данные [378; 379], △ — оригинальные экспериментальные данные [374], ▲ — экспериментальные данные [374], скорректированные в работе [378]. ◆ — КМД расчёты  ${}^6\text{LiD}$  ( $\rho_0 = 0.8 \text{ г/см}^3$ ) [89].

Ударные адиабаты на диаграмме скорость ударной волны—массовая скорость (рис. 6.27), как и следовало ожидать, визуально отличаются незначительно. Согласие полноэлектронного расчёта методом КМД с экспериментальными данными [378; 379] хорошее, тогда как ударная адиабата, полученная с одноэлектронным псевдопотенциалом для Li, проходит ниже. Наиболее интересные результаты показаны на рис. 6.28: оба псевдопотенциала дают одно и то же давление при заданной температуре на соответствующей ударной адиабате (при этом плотности различаются, см. рис. 6.26). Следует также отметить отличное согласие с экспериментальными измерениями температуры.

Кроме основной ударной адиабаты, были проанализированы эксперименты

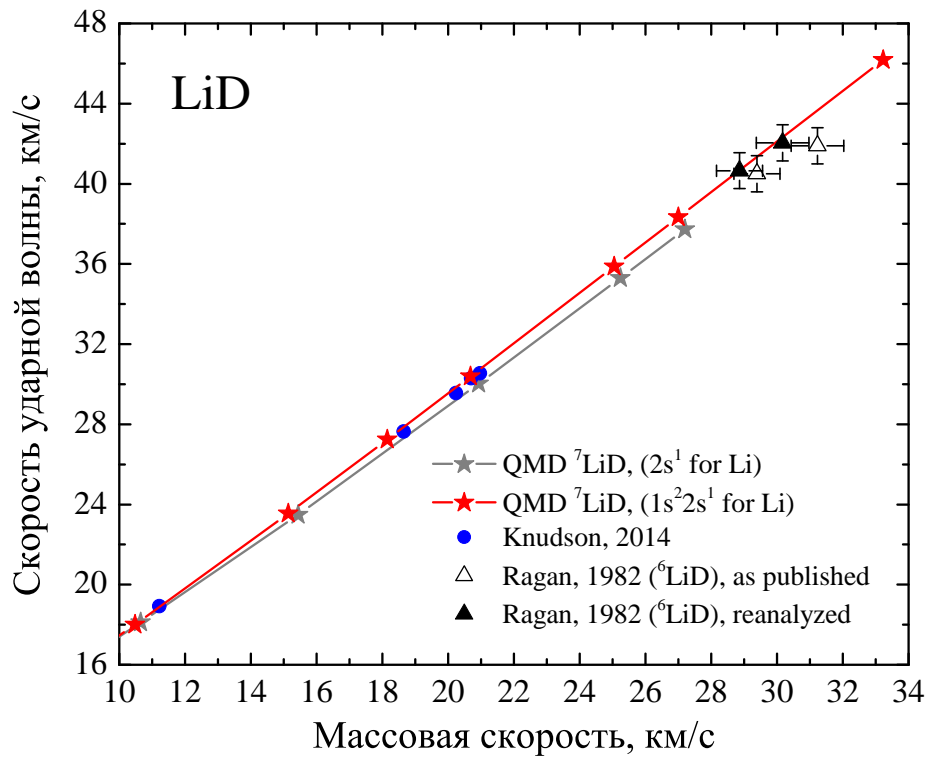


Рис. 6.27. Ударная адиабата LiD в координатах волновая скорость—массовая скорость. КМД: —★— одноэлектронный псевдопотенциал для Li, —★— полноэлектронный псевдопотенциал. ● — экспериментальные данные [378; 379],  $\Delta$  — оригинальные экспериментальные данные [374],  $\blacktriangle$  — экспериментальные данные [374], скорректированные в работе [378].

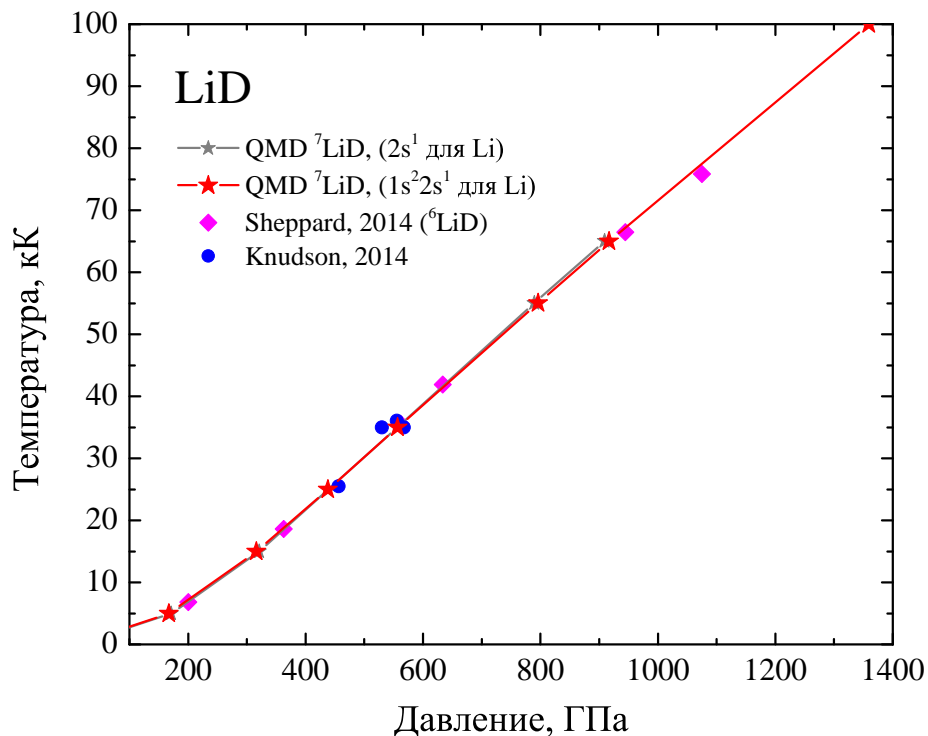


Рис. 6.28. Температура на ударной адиабате LiD. КМД: —★— одноэлектронный псевдопотенциал для Li, —★— полноэлектронный псевдопотенциал. ● — экспериментальные данные [378; 379].  $\blacklozenge$  — КМД-моделирование для  ${}^6\text{LiD}$  из работы [89].

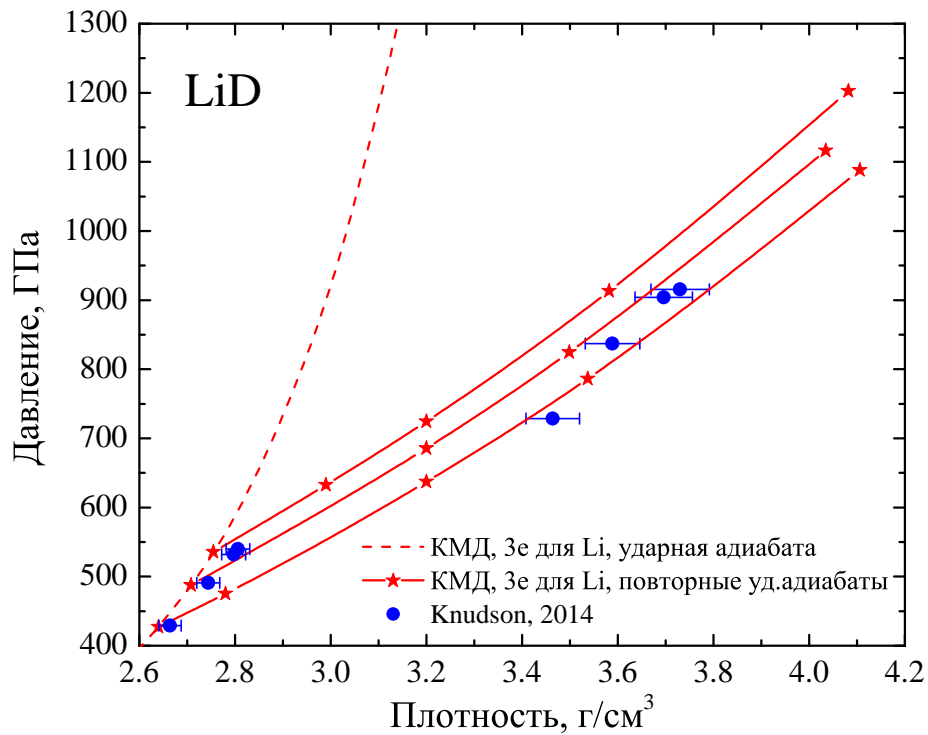


Рис. 6.29. Повторное ударное сжатие LiD. КМД: —★— — повторные ударные адиабаты LiD с полноэлектронным псевдопотенциалом для Li, - - - — основная ударная адиабата. ● — экспериментальные данные [378; 379].

по повторному ударному сжатию LiD [378; 379]. Начальное состояние было выбрано на рассчитанной основной ударной адиабате таким образом, чтобы скорость ударной волны соответствовала экспериментальному значению. На рис. 6.29 показаны три повторных ударных адиабаты, вычисленные с помощью метода КМД с начальными скоростями ударной волны на основной ударной адиабате 26.94, 28.60 и 29.85 км/с. Как видно из рисунка, начальные расчётные точки соответствуют экспериментальным. Две нижние повторные ударные адиабаты, полученные КМД-моделированием, согласуются с экспериментом в пределах экспериментальной погрешности, а верхние проходят на 50 ГПа выше экспериментальных точек.

Данные КМД-моделирования для основной и повторных ударных адиабат LiD с полноэлектронным псевдопотенциалом собраны в приложении В в таблицах В.3 и В.4, соответственно.

## 6.4. Обсуждение результатов для LiD

Из анализа рис. 6.26 можно заметить, что различия между двумя ударными адиабатами LiD, вычисленными с двумя различными псевдопотенциалами для Li, возникают при  $P \approx 200$  ГПа и  $T < 1$  эВ (соответствующая степень сжатия  $\approx 2.5$ ), хотя предыдущий анализ холодной кривой и электронной теплоёмкости показывает, что влияние электронов кора в этой области параметров должно быть слабым. Действительно, из рис. 6.23 видно, что как одноэлектронный, так и полноэлектронный псевдопотенциалы для Li дают одно и то же давление вплоть до пятикратной степени сжатия. Для установления причины расхождения ударных адиабат были предложены две гипотезы: дополнительный вклад в давление от внутренних электронов либо дополнительное притяжение между ионами, приводящее к уменьшению давления. Для проверки первой гипотезы изучалось влияние сжатия и нагрева на электронную подсистему. Для этой цели решалось уравнение (6.1) только для электронов при неподвижных ионах, расположенных в узлах кристаллической решётки B1. Было обнаружено, что эти псевдо-ударные адиабаты, вычисленные с двумя псевдопотенциалами для Li, совпадают до степени сжатия  $\rho/\rho_0 = 2.7$  и электронной температуры  $T_e \approx 50$  кК (см. рис. 6.30); более высокие степени сжатия могут приводить к тепловому возбуждению внутренних электронов Li (рис. 6.22). Для того, чтобы выполнялась вторая гипотеза, ионные конфигурации, полученные путём расчёта с двумя псевдопотенциалами для Li при одних и тех же условиях, должны существенно различаться. Этого, очевидно, не происходит в твёрдой фазе; действительно, анализ коэффициента самодиффузии показывает, что все точки на рис. 6.26, рассчитанные методом КМД, соответствуют неупорядоченной фазе. По результатам КМД-моделирования были также вычислены парные корреляционные функции (ПКФ) для ионов литий–дейтерий (рис. 6.31а) и литий–литий (рис. 6.31б) для сжатого и нагретого неупорядоченного LiD при  $\rho = 2.8$  г/см<sup>3</sup> и  $T = 35$  кК. Корреляции Li-D почти одинаковы для обоих псевдопотенциалов, тогда ПКФ Li-Li существенно различаются для псевдопотен-



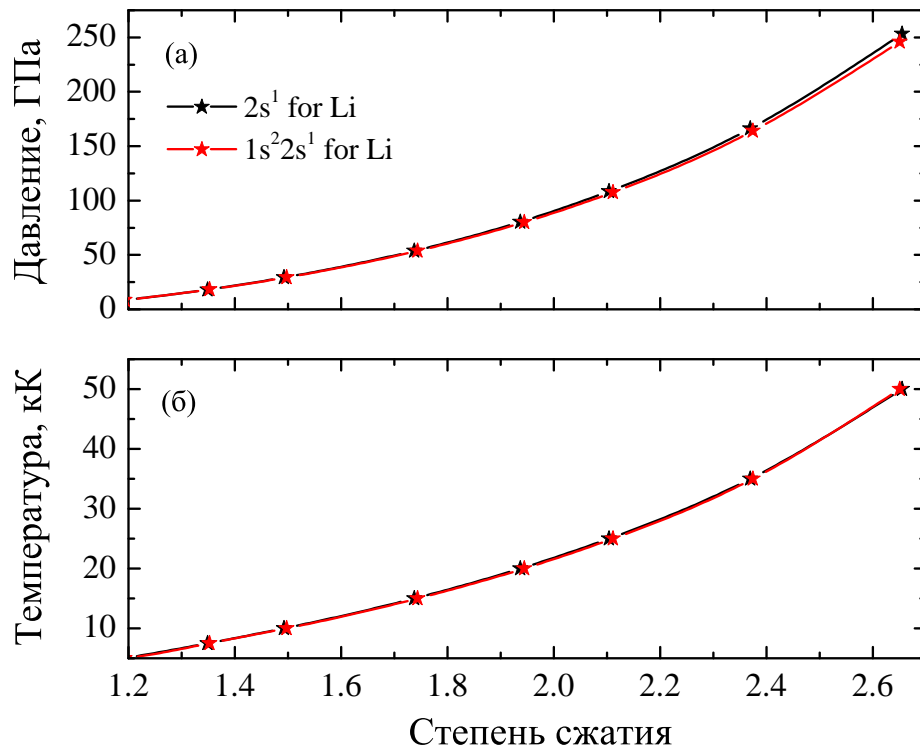


Рис. 6.30. Кривые, соответствующие решению уравнения (6.1) для LiD с кристаллической решёткой B1 с неподвижными ионами и нагретыми электронами, (а) — давление и (б) — температура в зависимости от степени сжатия. —★— — одноэлектронный псевдопотенциал для Li, —★— — полноэлектронный псевдопотенциал.

циалов Li с различным числом валентных электронов. Для полноэлектронного псевдопотенциала Li ПКФ начинается примерно при  $0.65\text{\AA}$  и имеет широкий максимум. С другой стороны, ПКФ для LiD с «замороженной»  $1s$ -оболочкой Li становится отличной от нуля при  $0.25\text{\AA}$  и стремится к 1, слабо осциллируя. Сходные результаты были получены ранее для LiH [387]. Такое поведение характерно при разрушении ближнего порядка и образовании плазменноподобной среды. В случае одноэлектронного псевдопотенциала значительная часть ионов лития может быть обнаружена на меньших расстояниях, чем в случае полноэлектронного. Этот факт свидетельствует о дополнительном притяжении между ионами Li, которое действительно приводит к уменьшению давления по сравнению с полноэлектронным псевдопотенциалом.

Таким образом, ионы в неупорядоченном состоянии становятся мобильными и могут подходить достаточно близко друг к другу, что накладывает строгие ограничения на использование псевдопотенциалов. Для изучения этой проблемы

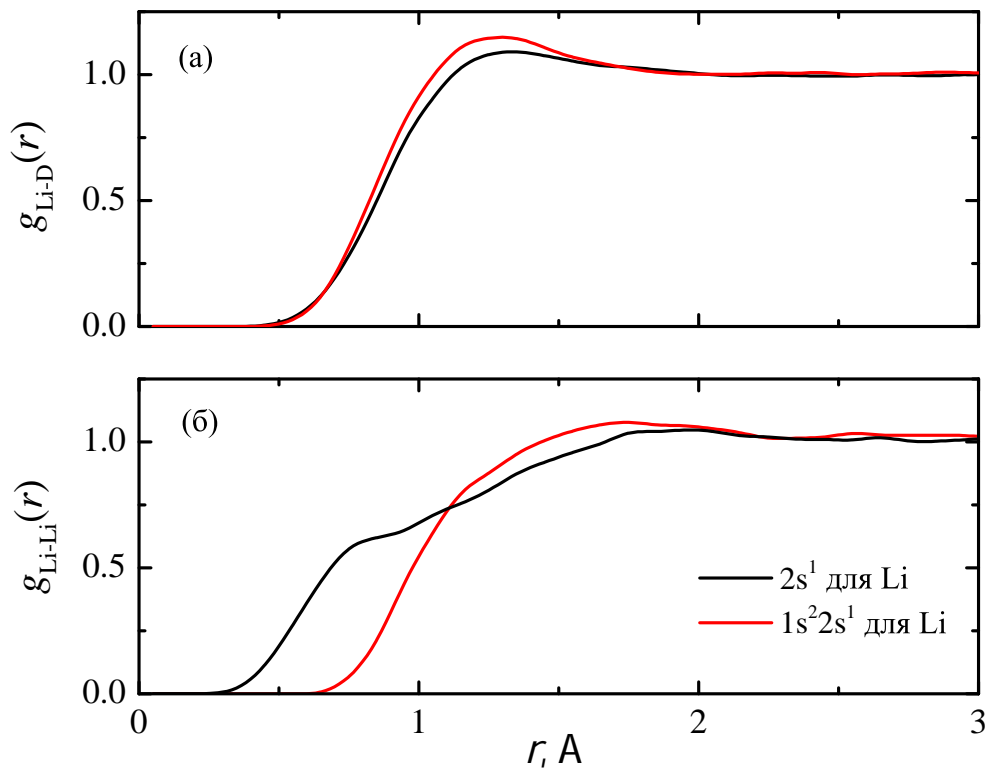


Рис. 6.31. ПКФ LiD при  $\rho = 2.8 \text{ г/см}^3$  и  $T = 35 \text{ кК}$ , рассчитанные методом КМД, для корреляций ионов (а) лития и дейтерия и (б) лития. — — одноэлектронный псевдопотенциал для Li, — — — — — полноэлектронный псевдопотенциал.

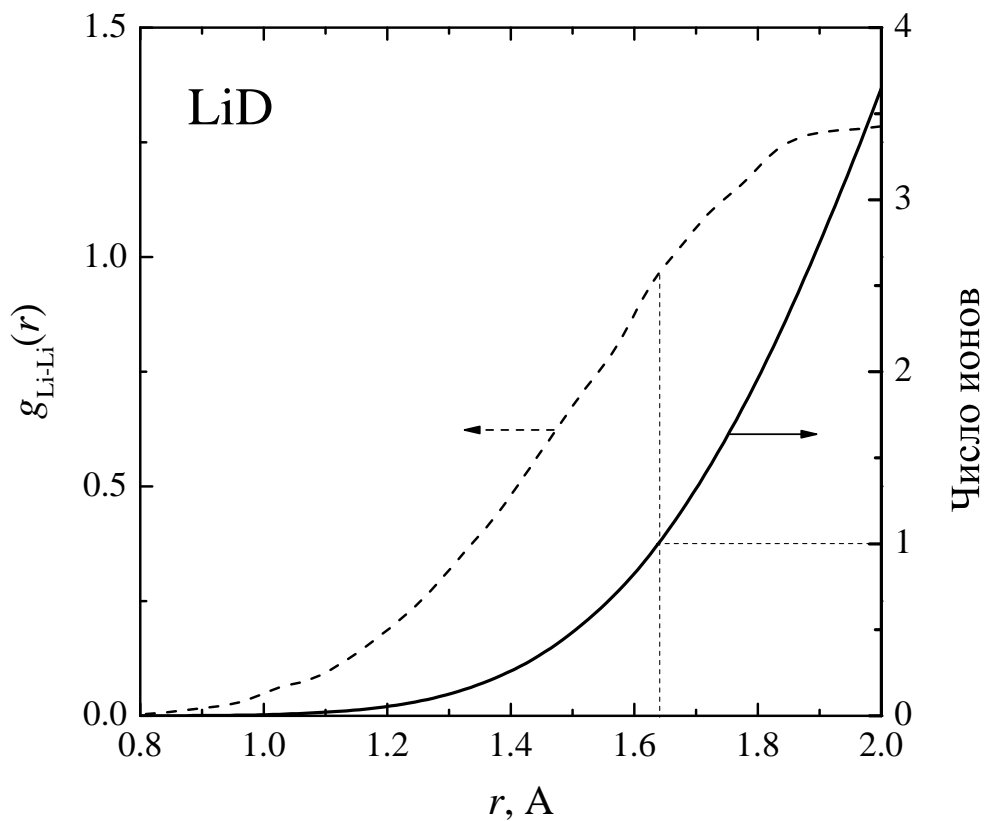


Рис. 6.32. ПКФ LiD при  $\rho = 2.2 \text{ г/см}^3$  и  $T = 5 \text{ кК}$  для корреляций ионов лития (----, левая ось) и среднего числа ионов Li на некотором расстоянии от заданного иона Li (—, правая ось).

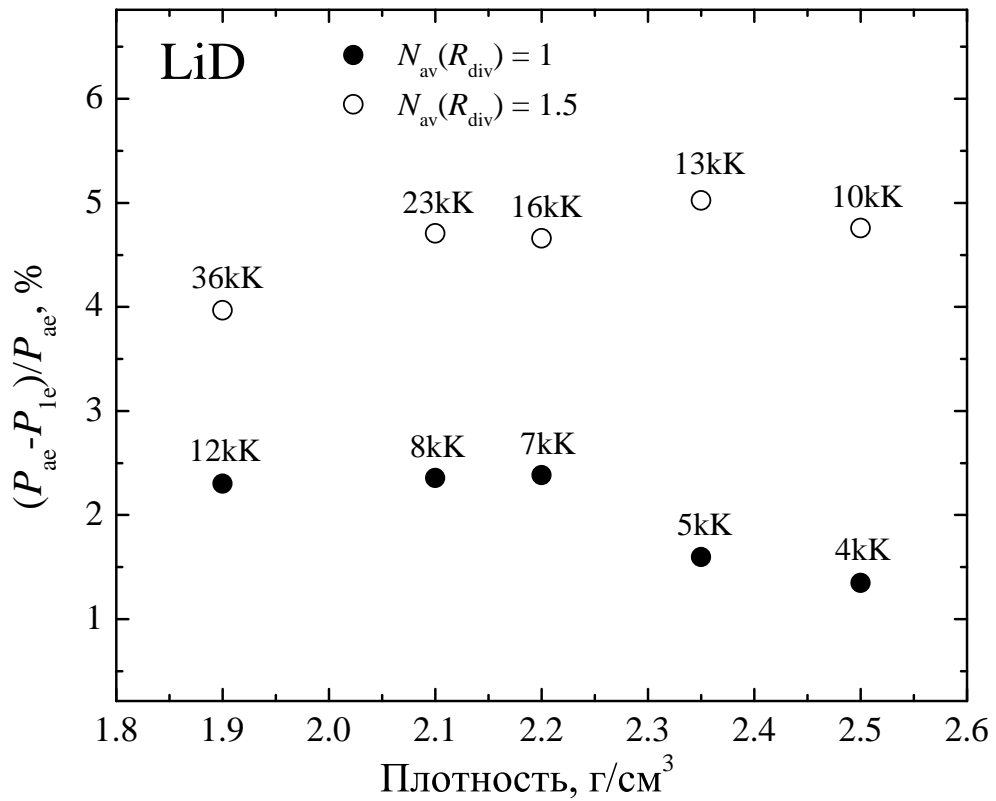


Рис. 6.33. Относительное отклонение между давлениями в неупорядоченном LiD, вычисленными с использованием полноэлектронного и одноэлектронного псевдопотенциала для Li. ● — плотность и температура выбирались таким образом, чтобы обеспечить выполнение условия  $N(R_{div}) \approx 1$  ( $R_{div} = 1.6 \text{ \AA}$ ); ○ — чтобы обеспечить выполнение условия  $N(R_{div}) \approx 1.5$ .

анализировалось среднее число ионов  $N(r)$ , содержащихся в сфере радиуса  $r$  вокруг заданного иона. Число ионов можно найти путём интегрирования ПКФ:  $N(r) = \int_0^r 4\pi n_0 r_1^2 g(r_1) dr_1$ ;  $n_0$  — концентрация ионов. Как видно из рис. 6.26, отличие между ударными адиабатами начинается при  $\rho/\rho_0 \approx 2.5$ , что соответствует плотности  $\rho \approx 2.2 \text{ г/см}^3$ . Ранее было показано, что для кристаллического состояния влияние перекрывающихся коров становится существенным при среднем расстоянии между ионами лития  $R_{div} = 1.6 \text{ \AA}$ . Анализ ПКФ Li-Li показывает (см. рис. 6.32), что  $N(1.64 \text{ \AA}) \approx 1$  при  $\rho = 2.2 \text{ г/см}^3$  и  $T = 5 \text{ кК}$ . Было проверено число атомов Li в координационной сфере радиуса  $R_{div}$  для других плотностей и температур. Выяснилось, что давления, полученные как с помощью одноэлектронного, так и с помощью полноэлектронного псевдопотенциала для Li, отличались примерно на 2% (см. рис. 6.33) при  $N(R_{div}) \approx 1$ . Отличие увеличивалось до более 4% при  $N(R_{div}) \approx 1.5$ . Таким образом, применимость псевдопотенциалов в

разупорядоченном состоянии определяется как плотностью, так и температурой даже в условиях, когда электроны кора не возбуждены. Кроме того, радиус ячейки Вигнера–Зейца  $R_{WS}$ , определяемый из уравнения  $4\pi n_0 R_{WS}^3/3 = 1$ , где  $n_0$  — концентрация ионов, не является подходящим параметром для оценки области применимости псевдопотенциала при сжатии: все плотности, представленные на рис. 6.33, удовлетворяют условию  $R_{WS} > R_{CORE}$ .

Следовательно, учёт 1s-электронов в Li при расчёте ударной адиабаты LiD в области давлений 0.2–1 ТПа приводит к большему давлению и энергии из-за сильного отталкивания ионов Li, в то время как возбуждением внутренних электронов кора можно пренебречь.

В этой связи интересно пересмотреть КМД-моделирование ударно-сжатого LiF [388], в котором использовались одноэлектронный псевдопотенциал для Li и приближение локальной плотности для обменно-корреляционного взаимодействия. Помимо этого, было выполнено несколько расчётов с полноэлектронным псевдопотенциалом для Li и обнаружено отличие в 50 ГПа при степени сжатия 2.6 и давлении 1 ТПа. Также были рассчитаны ПКФ для всех ионов и ПКФ Li-Li (с одноэлектронным псевдопотенциалом) оказалась весьма похожа на чёрную кривую на рис. 6.31б. Таким образом, эффективное притяжение и, соответственно, уменьшение давления при расчётах с одноэлектронным псевдопотенциалом для Li наблюдается также и в LiF. Слабое влияние этого эффекта на ударную адиабату до 1 ТПа можно объяснить доминирующим вкладом тяжёлых по сравнению с Li ионов F, в соответствии с законом аддитивности для смесей [389]. Итак, использование одноэлектронного псевдопотенциала даёт приемлемые термодинамические свойства, однако может неверно воспроизводить структуру неупорядоченного вещества. Так как электронная структура LiD также различна для псевдопотенциалов лития с одним и тремя валентными электронами, электронные транспортные свойства LiD могут зависеть от выбора псевдопотенциала.

## 6.5. Выводы к шестой главе

Впервые на примере Al было продемонстрировано, что метод КМД обеспечивает высокую точность при моделировании ударно-волновых экспериментов, включая данные по ударному сжатию пористых образцов, повторному ударному сжатию, изоэнтропическому расширению и скорости звука. Впервые были проведены расчёты квазиизоэнтропы сжатия дейтерия и продемонстрировано отсутствие аномалий, связываемых с существованием плазменного фазового перехода. Также было выполнено моделирование ударно-волновых экспериментов для LiD и получено хорошее согласие с температурными измерениями и с данными по двукратному ударному сжатию. Сформулирован критерий применимости псевдопотенциалов при моделировании неупорядоченных систем методом КМД.

Результаты, приведенные в главе 6, опубликованы в работах [13–16].

## Глава 7

### Расчет транспортных свойств

Транспортные и оптические свойства веществ в области жидкости и плотной плазмы необходимы для многих фундаментальных и прикладных задач, в частности, при воздействии мощных лазерных импульсов на вещество [390], при пропускании мощных импульсов тока через проводники [391–394], при исследовании перехода металл-диэлектрик [395] и других. Первопринципные расчёты транспортных и оптических свойств, основанные на методе КМД и формуле Кубо–Гринвуда, сегодня нашли широкое применение. Вычисления выполняются для различных классов веществ: жидких металлов [236; 396], водорода [397], расплавов солей [398], кремния [399], инертных газов [400] и пластиков [401].

При высоких температурах электроны являются невырожденными, а положения ионов не коррелированы. Для случая полностью ионизованной слабонеидеальной плазмы справедлива теория Спитцера [402]. При более низких температурах необходимо принимать во внимание эффекты взаимодействия, вырождения [403] и частичной ионизации [404]. В этом случае электроны становятся вырожденными, и для них необходимо применять квантово-механические подходы. Использование для этой цели полуклассических или квантовых кинетических уравнений [405–407] сильно затруднено из-за сложностей корректного учёта межчастичных столкновений. Модели среднего атома [408; 409] учитывают дискретный и непрерывный энергетический спектр атомов и ионов, однако при низких температурах становятся важными ион-ионные корреляции и необходимо учитывать когерентное рассеяние электронов на ионах. Модели среднего атома не учитывают также ион-ионное рассеяние, и поэтому испытывают сложности при вычислении статических коэффициентов электропроводности и теплопроводности [410].

Последовательный учет ион-ионных корреляций и когерентного электронного рассеяния необходим для вычисления транспортных свойств при относительно

низких температурах. Существует несколько подходов для решения этой проблемы.

Одной из самых первых и наиболее простых моделей является модель Друде с эффективной частотой столкновений, зависящей от температур электронов и ионов  $\nu_{\text{eff}} = AT_i + BT_e^2$  [403; 411].

В более сложных аппроксимациях температурный рост эффективной частоты столкновений в жидкой фазе ограничен некоторым максимальным значением [412; 413]. Для расчёта транспортных и оптических свойств в широком диапазоне параметров обычно используют интерполяцию между высокотемпературной и низкотемпературной асимптотиками [403; 412; 413]. Этот подход часто используется при моделировании фемтосекундного лазерного нагрева [414–416].

Ионный структурный фактор можно вычислить с помощью решения интегральных уравнений для функций распределения [417; 418]. Транспортные и оптические свойства затем можно вычислить с помощью теории Займана [417; 418]. Однако учёт возбуждения электронов в металлах со сложной электронной структурой в этом подходе представляет существенные трудности.

Метод, основанный на КМД, МФП и формуле Кубо–Гринвуда широко используется для решения проблемы ион-ионных корреляций. Этот метод был сформулирован в работах [398; 419; 420] и использовался в хорошо известных работах [396; 397; 421]. Позднее этот подход применялся к широкому кругу материалов [236; 399; 422–424].

Вклад электрон-электронных столкновений можно учесть аддитивно совместно с результатами первопринципных расчётов [425].

Работа [420] была одной из первых, в которой первопринципные расчёты применялись для моделирования транспортных и оптических свойств алюминия. В работах [396; 426; 427] исследовались оптические свойства и статическая электропроводность алюминия в области, доступной для электровзрывных экспериментов. Полученные результаты по статической электропроводности сравнивались с опытными данными [391; 427]. Другие работы [421; 428; 429] содержат сравне-

ние с теплофизическими экспериментами по оптическим свойствам, статической электропроводности и теплопроводности.

Во многих работах, в частности, [314; 423] демонстрируется существенное влияние числа частиц на транспортные и оптические свойства. Суперячейка должна содержать 1000–2000 атомов для того, чтобы была достигнута сходимость по числу атомов. Расчёты [314; 423] выполнялись для водорода и натрия, соответственно. Статья [315] показывает, что увеличение числа атомов до 1024 необходимо для достижения хорошей сходимости транспортных свойств для твердого железа. Таким образом, проблема зависимости результатов моделирования от технических параметров является весьма важной и требует тщательного исследования.

Экспериментам по взаимодействию фемтосекундных лазерных импульсов с веществом посвящено сегодня множество работ [390; 430–432]. При сверхбыстром нагреве вещество оказывается в двухтемпературном состоянии с нагретыми электронами и относительно холодными ионами. Для моделирования подобных экспериментов применяются различные подходы, среди которых широко используются двухтемпературная гидродинамическая модель [413] и гибридное континуально–атомистическое моделирование [411].

Для тонких мишеней на начальной стадии облучения требуется информация об оптических свойствах, электронной и ионной теплоёмкостях и коэффициенте электрон-ионного обмена [430] (см. также главу 8 диссертации). Изучение оптических свойств возможно с использованием современной пикосекундной диагностики [430; 431] и численных методов [430; 433].

Для моделирования толстых мишеней необходим также и коэффициент теплопроводности [414; 415]. Во время начальной стадии эксперимента плотность мишени остаётся практически постоянной, поэтому изучение свойств материалов вдоль нормальной изохоры является весьма важным.

Если необходимо изучить весь процесс нагрева мишени и дальнейшую её эволюцию, то нужно привлекать полноценное гидродинамическое моделирование



[413]. Для этого необходимо двухтемпературное УРС в широком диапазоне плотностей и температур.

Свойства вещества в двухтемпературном режиме существенно отличаются от равновесных. Ранее в двухтемпературном режиме изучались структурные свойства [434], оптические свойства [433], температуры плавления [234; 239], плотность состояний [235; 435], фононные спектры [435], электрон–ионный обмен [436] и УРС (глава 5).

В этой главе исследуются оптические свойства, а также коэффициенты статической электропроводности и теплопроводности жидкого алюминия при нормальной плотности в однотемпературном и двухтемпературном режимах.

## 7.1. Формула Кубо–Гринвуда

Расчёт транспортных и оптических свойств состоит из трёх этапов: КМД–моделирование, вычисление зонной структуры и вычисление транспортных и оптических свойств с помощью формулы Кубо–Гринвуда.

В начальный момент времени атомы помещаются в суперячейку с блоховскими граничными условиями. Затем выполняется КМД–моделирование при заданной плотности и температуре, описанное в главе 5, и определяются траектории ионов. Независимые ионные конфигурации, по которым затем производится усреднение, выбираются на равновесном участке КМД–моделирования.

Вычисление зонной структуры выбранных ионных конфигураций производится с помощью МФП, при этом используются технические параметры, которые обеспечивают более высокую точность расчёта, чем на первом этапе. Полученные волновые функции затем привлекаются для вычисления матричных элементов оператора скорости.

Действительная часть динамической электропроводности вычисляется с помощью формулы Кубо–Гринвуда (7.2) с использованием матричных элементов, собственных значений энергии и ферми–весов, полученных при вычислении зон-

ной структуры. Значения динамической электропроводности для каждой ионной конфигурации усредняются. Мнимая часть динамической электропроводности восстанавливается с помощью преобразования Крамерса–Кронига (7.4). Если действительная и мнимая части динамической электропроводности известны, можно также вычислить и оптические свойства.

Динамические коэффициенты Онзагера вычисляются с помощью формулы Кубо–Гринвуда (7.16). Значения коэффициентов Онзагера, полученные для различных ионных конфигураций, усредняются. Статические коэффициенты Онзагера вычисляются путём экстраполяции к нулевой частоте. Теплопроводность выражается через статические коэффициенты Онзагера (7.14).

### 7.1.1. Вычисление зонной структуры ионных конфигураций

Ионные конфигурации, выбранные на этапе КМД-моделирования, используются для расчёта зонной структуры. Для этих конфигураций ещё раз решаются уравнения Кона–Шэма, но с большими значениями энергии обрезания, числа зон, числа  $\mathbf{k}$ -точек в зоне Бриллюэна. Ионы считаются неподвижными. Волновые функции  $\Psi_i(\mathbf{r})$ , вычисленные при решении уравнений Кона–Шэма, необходимы для вычисления матричных элементов оператора скорости  $\langle \Psi_i | \nabla_\alpha | \Psi_j \rangle$ .

### 7.1.2. Вычисление оптических свойств

Комплексная динамическая электропроводность  $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$  является коэффициентом пропорциональности между плотностью тока  $\mathbf{j}_\omega$  и приложенным электрическим полем  $\mathbf{E}_\omega$  частоты  $\omega$ :

$$\mathbf{j}_\omega = (\sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega))\mathbf{E}_\omega. \quad (7.1)$$

Действительная часть динамической электропроводности  $\sigma_1(\omega)$  связана с энергией, поглощенной электронами. Она вычисляется с помощью формулы Кубо–Гринвуда для каждой ионной конфигурации:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m^2 \omega \Omega} \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) |\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle|^2 \times \\ \times [f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})] \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega). \quad (7.2)$$

Здесь сумма берётся по всем  $\mathbf{k}$ -точкам в зоне Бриллюэна (суммирование по  $\mathbf{k}$ ), по всем зонам, участвующим в расчёте (по  $i$  и  $j$ ), по трём пространственным координатам (по  $\alpha$ );  $W(\mathbf{k})$  — весовой коэффициент конкретной  $\mathbf{k}$ -точки в зоне Бриллюэна. Простой и интуитивно понятный вывод формулы Кубо–Гринвуда для динамической электропроводности приведен в статье [437].

Для практического расчёта  $\delta$ -функции в формуле Кубо–Гринвуда (7.2) должны быть заменены функциями Гаусса некоторой ширины  $\Delta E$ :

$$\delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta E} \exp\left(-\frac{(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega)^2}{2(\Delta E)^2}\right). \quad (7.3)$$

Значения динамической электропроводности, полученные для различных ионных конфигураций, усредняются.

Мнимая часть динамической электропроводности восстанавливается с помощью преобразования Крамерса–Кронига [397]:

$$\sigma_2(\omega) = -\frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\sigma_1(\nu) \omega}{\nu^2 - \omega^2} d\nu, \quad (7.4)$$

где символ  $P$  означает интеграл в смысле главного значения.

Если комплексная динамическая электропроводность известна, можно вычислить следующие оптические свойства:

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

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\sigma_2(\omega)}{\omega\varepsilon_0}; \quad \varepsilon_2(\omega) = \frac{\sigma_1(\omega)}{\omega\varepsilon_0}, \quad (7.5)$$

где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума (в системе СИ);

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

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{|\varepsilon(\omega)| + \varepsilon_1(\omega)}; \quad (7.6)$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{|\varepsilon(\omega)| - \varepsilon_1(\omega)}; \quad (7.7)$$

отражательную способность (при нормальном падении излучения с частотой  $\omega$ ):

$$r(\omega) = \frac{[1 - n(\omega)]^2 + k(\omega)^2}{[1 + n(\omega)]^2 + k(\omega)^2}; \quad (7.8)$$

коэффициент поглощения:

$$\alpha(\omega) = 2k(\omega) \frac{\omega}{c}. \quad (7.9)$$

### 7.1.3. Вычисление коэффициента теплопроводности

Коэффициенты Онзагера  $\mathcal{L}_{mn}$ ,  $m, n = 1, 2$  связывают плотность электрического тока  $\mathbf{j}$  и плотность потока тепла  $\mathbf{j}_q$  с приложенным постоянным электрическим полем напряжённости  $\mathbf{E}$  и градиентом температуры  $\nabla T$ :

$$\mathbf{j} = \frac{1}{e} \left( e\mathcal{L}_{11}\mathbf{E} - \frac{\mathcal{L}_{12}\nabla T}{T} \right), \quad (7.10)$$

$$\mathbf{j}_q = \frac{1}{e^2} \left( e\mathcal{L}_{21}\mathbf{E} - \frac{\mathcal{L}_{22}\nabla T}{T} \right). \quad (7.11)$$

Коэффициент Онзагера  $\mathcal{L}_{11}$  совпадает со статической электропроводностью  $\sigma_{\text{IDC}}$ . Матрица коэффициентов Онзагера является симметричной [438]:

$$\mathcal{L}_{12} = \mathcal{L}_{21}. \quad (7.12)$$

Типичные эксперименты по измерению коэффициента теплопроводности выполняются при нулевой плотности тока. При этом условии коэффициент тепло-

проводности  $K$  определяется как коэффициент пропорциональности между плотностью потока тепла и приложенным градиентом температуры:

$$\mathbf{j}_q = -K\nabla T. \quad (7.13)$$

Если плотность электрического тока в (7.10) положить равной нулю, коэффициент теплопроводности можно выразить из соотношений (7.11) и (7.13):

$$K = \frac{1}{e^2 T} \left( \mathcal{L}_{22} - \frac{\mathcal{L}_{12}\mathcal{L}_{21}}{\mathcal{L}_{11}} \right). \quad (7.14)$$

Можно показать [439], что при относительно низких температурах второй член в выражении (7.14) (обычно называемый термоэлектрическим) даёт пренебрежимо малый вклад в коэффициент теплопроводности, поэтому часто используется приближённое выражение:

$$K \approx \frac{\mathcal{L}_{22}}{e^2 T}. \quad (7.15)$$

Для вычисления динамических коэффициентов Онзагера  $\mathcal{L}_{mn}(\omega)$  используется формула Кубо–Гринвуда [440]:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{mn}(\omega) = & (-1)^{m+n} \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m^2 \omega \Omega} \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \left( \frac{\epsilon_{i,\mathbf{k}} + \epsilon_{j,\mathbf{k}}}{2} - \mu \right)^{m+n-2} |\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle|^2 \times \\ & \times [f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})] \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (7.16)$$

Так как  $\mathcal{L}_{11}(\omega)$  является действительной частью динамического коэффициента электропроводности, то уравнение (7.16) в этом случае сводится к уравнению (7.2). Другие динамические коэффициенты Онзагера не имеют прямой физической интерпретации и используются только для вычисления статических коэффициентов Онзагера путём экстраполяции к нулевой частоте.

Уравнение (7.16) даёт равные значения  $\mathcal{L}_{12}(\omega)$  и  $\mathcal{L}_{21}(\omega)$  при ненулевой ча-

стоте.

Согласно экспериментальному закону Видемана–Франца, отношение коэффициента теплопроводности  $K$  к произведению статической электропроводности и температуры  $\sigma_1 T$  является константой:

$$\frac{K(T)}{\sigma_1(T) \cdot T} = L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e^2}, \quad (7.17)$$

Это отношение  $L$  называется числом Лоренца. Можно вычислить его идеальное значение  $L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3 e^2} = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ . В работе [441] закон Видемана–Франца и идеальное значение числа Лоренца обосновываются теоретически при довольно общих предположениях.

Была создана специальная параллельная компьютерная программа, которая позволяет вычислить динамические коэффициенты Онзагера, выполнить их экстраполяцию к нулевой частоте и вычислить коэффициенты электропроводности и теплопроводности. Программа использует информацию о волновых функциях и матричных элементах из результатов КМД-расчётов.

## 7.2. Результаты для алюминия

Результаты для динамической электропроводности на изохоре нормальной плотности для алюминия показаны на рис. 7.1. Частотная зависимость динамической электропроводности имеет вид, характерный для теории Друде. Динамическая электропроводность уменьшается с ростом температуры при низких частотах, и увеличивается при высоких частотах. Также интересно отметить, что динамическая электропроводность не зависит от температуры при  $\omega \approx 1.25 \text{ эВ}$ .

Расчёты для жидкого алюминия на нормальной изобаре для температур от 973 К до 1473 К были выполнены для сравнения со справочными данными. Значения плотности жидкого алюминия на нормальной изобаре для КМД-расчётов взяты из [442]. Результаты моделирования и справочные данные показаны на рис. 7.2.

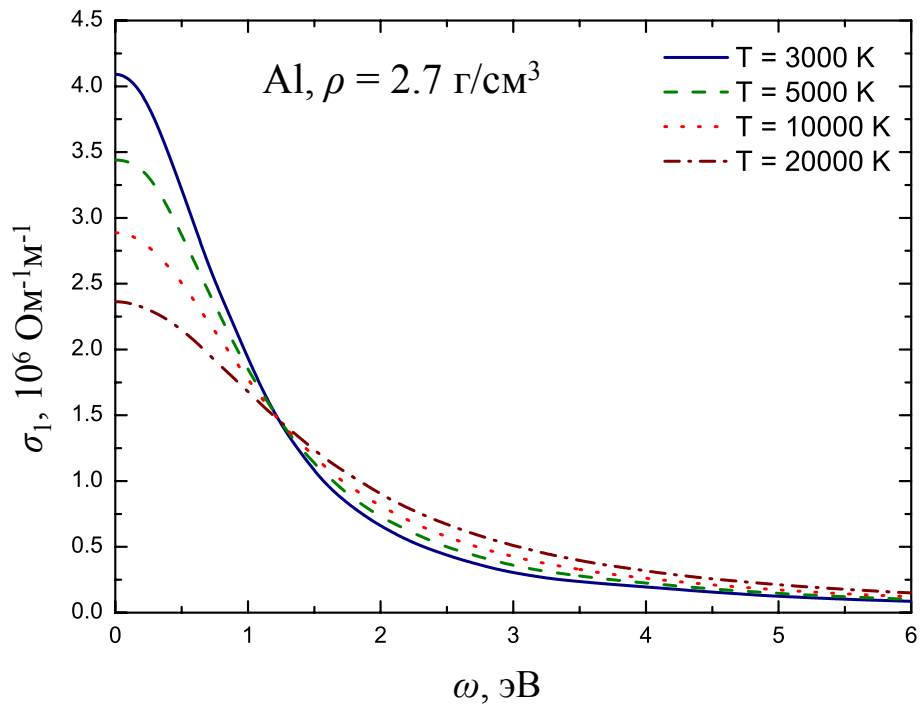


Рис. 7.1. Частотная зависимость динамической электропроводности на нормальной изохоре алюминия при различных температурах.

Отличие между рассчитанными значениями и справочными данными составляет  $\sim 25\%$ . Факторы, увеличивающие значение электропроводности, дают полную ошибку  $+22\%$ . Факторы, уменьшающие значение электропроводности, дают ошибку  $-9\%$ . Детальное выяснение причин этих ошибок затруднено, так как для этого требуются очень большие вычислительные ресурсы. Тем не менее, наклон зависимости электропроводности от температуры близок к наклону справочной кривой (см. рис. 7.2).

Статическая электропроводность наиболее сильно зависит от числа атомов. Результаты для меньшего числа атомов — 108 — также показаны на рис. 7.2, различие со справочными данными около  $12\%$ . Тем не менее, по-видимому, более корректно считать результаты с большим числом атомов в качестве предварительных, несмотря на большую ошибку в справочных данных. Доскональное исследование сходимости статической электропроводности для алюминия при  $T = 1273$  К и  $\rho = 2.249$  г/см<sup>3</sup>, проведенное в работе [443] под моим руководством, показало, что сходимость достигается при числе частиц 256 и сетке  $k$ -точек  $5 \times 5 \times 5$ ; полученное значение показано на рис. 7.2.

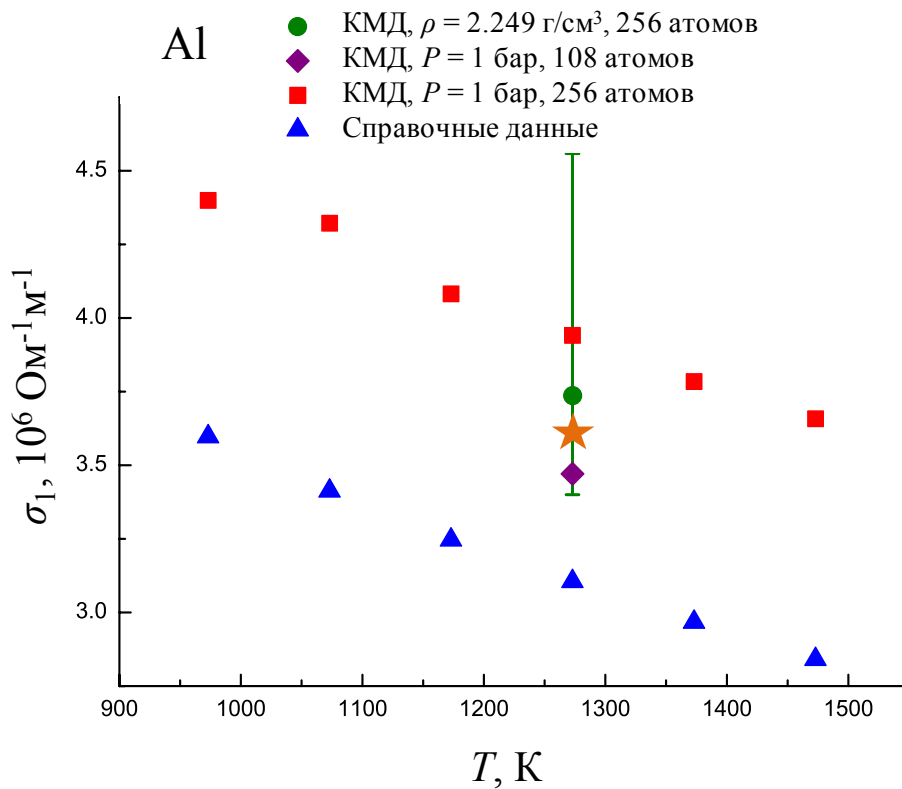


Рис. 7.2. Сравнение вычисленной статической электропроводности на нормальной изобаре со справочными данными [444]. КМД при  $T = 1273 \text{ К}$ ,  $\rho = 2.249 \text{ г/см}^3$ : ● — 256 атомов,  $\Gamma$ -точка; ★ — 256 атомов, сетка  $k$ -точек  $5 \times 5 \times 5$ , достигнута сходимость. ◆ — КМД-моделирование со 108 атомами. ■ — КМД-моделирование нормальной изобары, 256 атомов. ▲ — справочные данные [444].



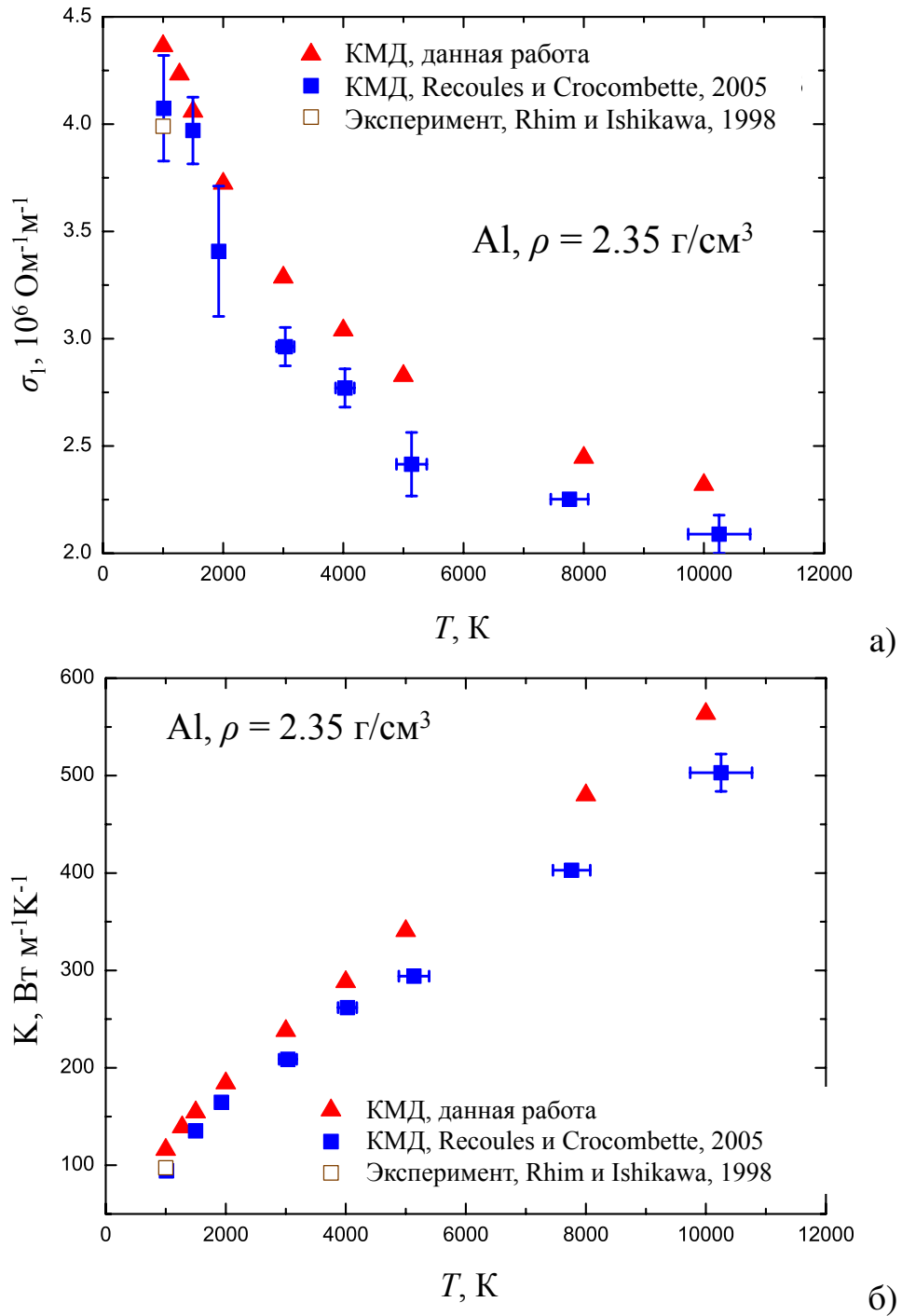


Рис. 7.3. Рассчитанная статическая электропроводность (а) и теплопроводность (б) в сравнении с экспериментальными данными вдоль изохоры  $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$ .  $\blacktriangle$  — КМД-моделирование, 256 атомов;  $\blacksquare$  — КМД-моделирование [421], 108 атомов;  $\square$  — эксперимент [445]. Уширение  $\delta$ -функции при температурах до 2000 К бралось равным  $\Delta E = 0.07 \text{ эВ}$ .

Для сравнения результатов моделирования с другими работами вычислялась статическая электропроводность и коэффициент теплопроводности жидкого алюминия с плотностью  $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$ . Температура изменялась от 1000 К до 10000 К. Результаты расчётов в сравнении с результатами других авторов [421] и экспериментальными данными [445] показаны на рис. 7.3.

Статическая электропроводность уменьшается с ростом температуры, а коэффициент теплопроводности увеличивается. Для всех температур до 10000 К термоэлектрический член в уравнении (7.14) даёт малый вклад (не более 2%) в коэффициент теплопроводности, поэтому можно пользоваться приближённой формулой (7.15). Рассчитанные значения статической электропроводности оказались больше, чем в расчётах [421] и эксперименте [445]. Это можно объяснить теми же причинами, что и для нормальной изобары: использованием большего количества атомов (256), чем в работе [421] (108 атомов). При относительно низких температурах (до 2000 К) условия моделирования близки к нормальной изобаре, поэтому оценка погрешности справедлива и в этом случае.

Что касается коэффициента теплопроводности, его значения также выше, чем в расчётах [421] и эксперименте [445]. Зависимость коэффициента теплопроводности от технических параметров не исследовалась.

Вычисленные значения числа Лоренца по сравнению с расчётами [421] и идеальным значением  $L = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \Omega \cdot \text{К}^{-2}$  показаны на рис. 7.4. Различие между вычисленным числом Лоренца, результатами моделирования [421] и идеальным не превосходит ошибки расчёта  $\sim 20\%$ .

Результаты расчётов для нормальной изохоры  $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$  и изохоры  $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$  показаны на рис. 7.5.

Качественно зависимости коэффициентов статической электропроводности и теплопроводности от температуры при плотности  $\rho = 2.70 \text{ г/см}^3$  и  $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$  имеют один и тот же вид. Коэффициенты статической электропроводности и теплопроводности уменьшаются с ростом плотности.

Зависимости коэффициента теплопроводности от температуры, вычислен-

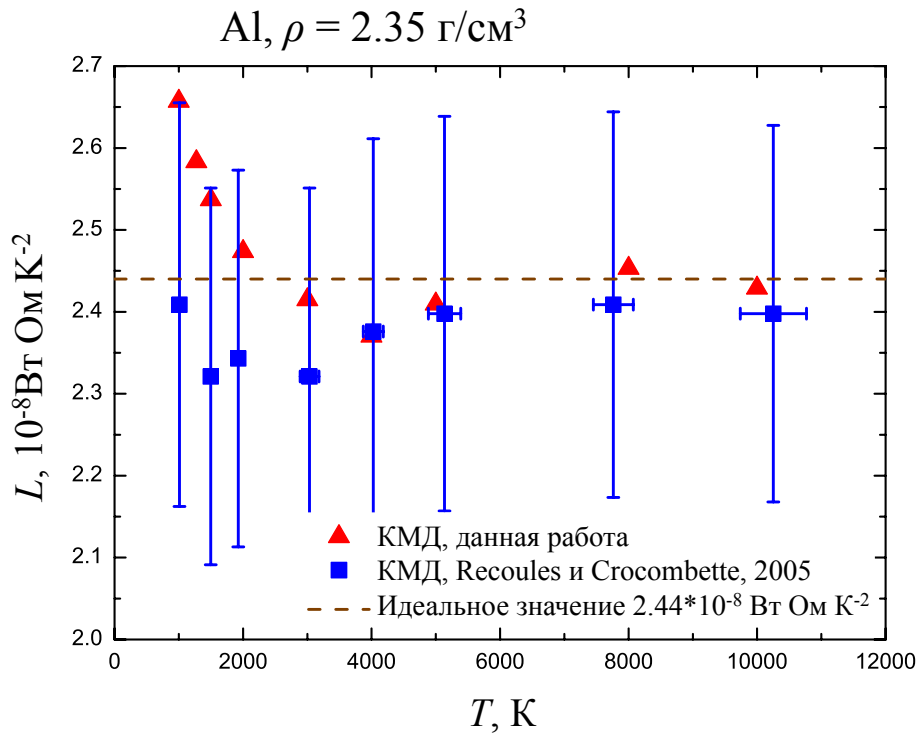


Рис. 7.4. Число Лоренца на изохоре  $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$ .  $\blacktriangle$  — КМД-моделирование данной работы;  $\blacksquare$  — работа [421];  $-\cdot-\cdot-$  — идеальное значение числа Лоренца  $L = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \Omega \cdot \text{К}^{-2}$ .

ные по приближённому (7.15) и точному (7.14) выражениям с учётом термоэлектрического члена показаны на рис. 7.6. Относительный вклад термоэлектрического члена возрастает с ростом температуры. При температурах менее 1000 К его вклад менее 1%, поэтому справедливо приближённое выражение (7.15). При максимальной из рассмотренных температур  $T = 20000 \text{ К}$  относительный вклад термоэлектрического члена около 10%.

### 7.3. Электропроводность и электронная теплопроводность плазмы эффективного состава $\text{CН}_2$

Углеводородные пластики широко используются в качестве абляторов в экспериментах по воздействию мощных лазерных импульсов на вещество, в частности, в инерциальном термоядерном синтезе [446; 447] и при ударно-волновых исследованиях [448; 449]. В подобных экспериментах возникает плотная плазма с различными концентрациями углерода и водорода, транспортные свойства кото-

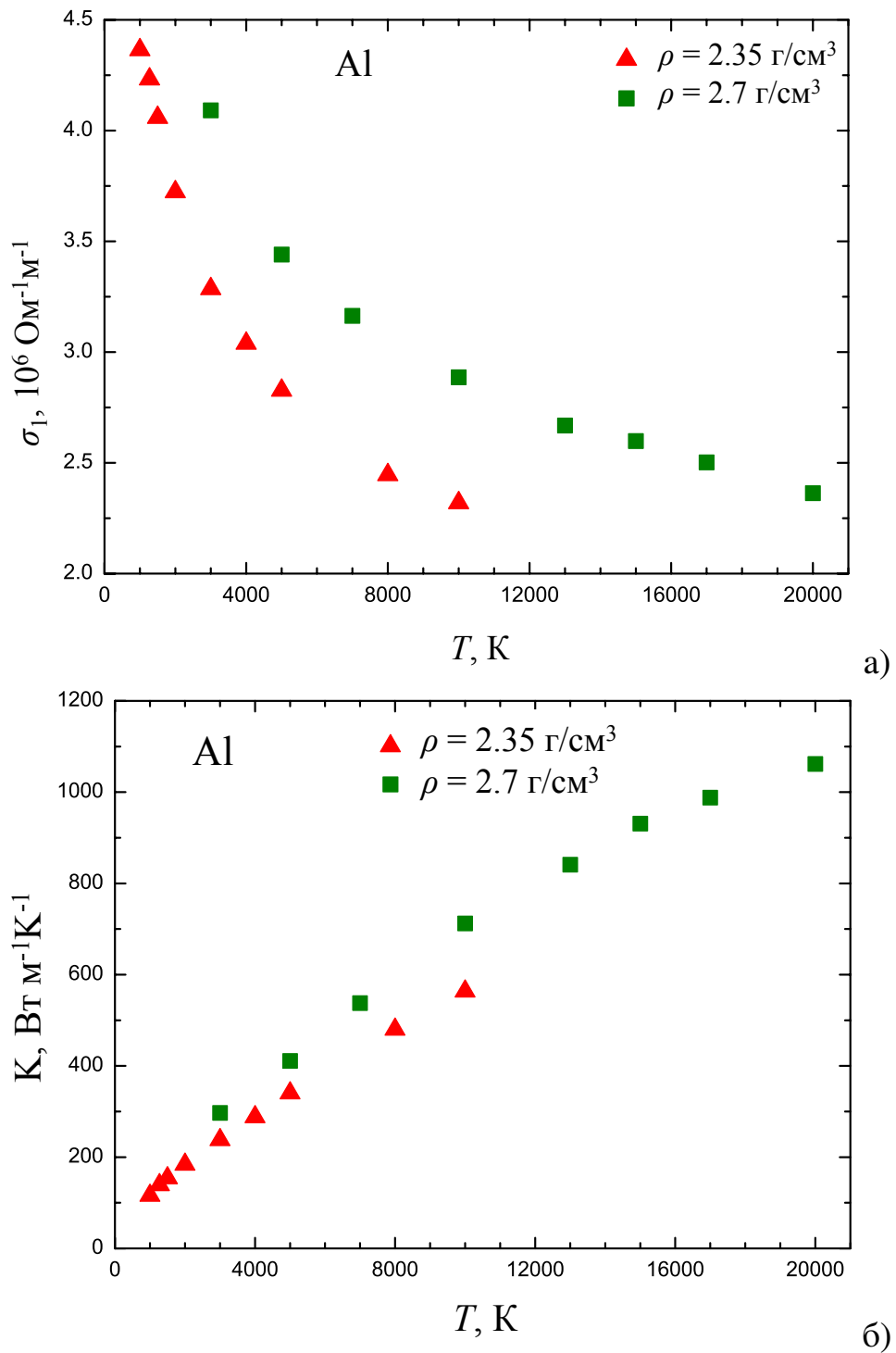


Рис. 7.5. Коэффициенты статической электропроводности (а) и теплопроводности (б) для алюминия,  $\blacktriangle$  —  $\rho = 2.35 \text{ г/см}^3$ ,  $\blacksquare$  —  $\rho = 2.7 \text{ г/см}^3$ . Уширение  $\delta$ -функции при температурах до 2000 К бралось равным  $\Delta E = 0.07 \text{ эВ}$ .

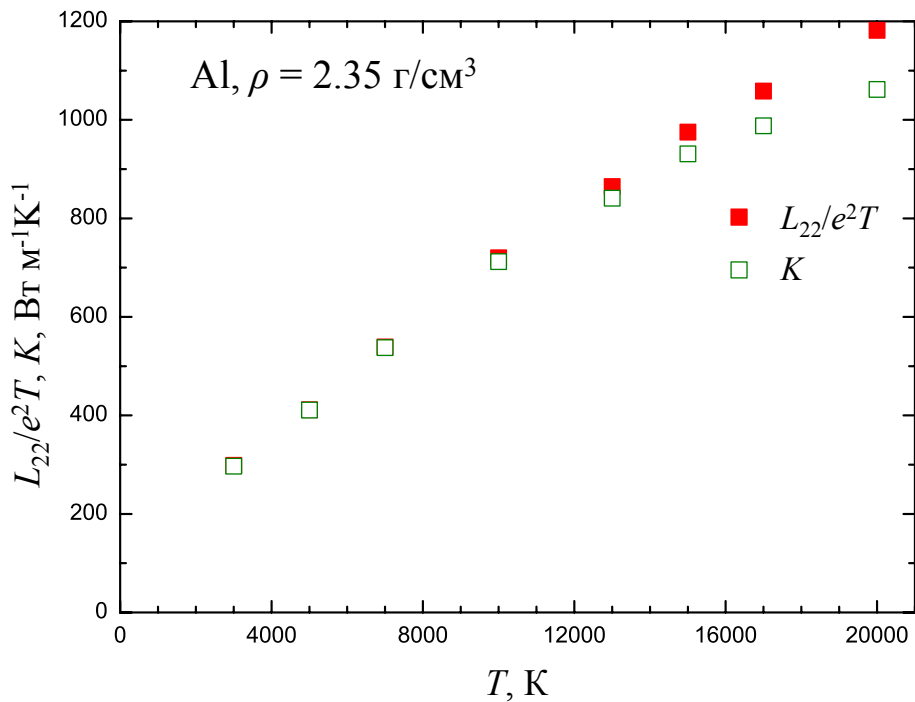


Рис. 7.6. Влияние термоэлектрического члена на коэффициент теплопроводности. ■ —  $\mathcal{L}_{22}/e^2T$ , приближённое выражение (7.15). □ — точное выражение (7.14).

рой плохо изучены. В данном разделе исследуется плазма эффективного состава  $\text{CH}_2$ , которая получается при нагреве полиэтилена или полиметилпентена.

При работе с веществами, содержащими несколько элементов, необходимо обеспечить однородность распределения атомов различных элементов в вычислительной ячейке. Один из наиболее простых и при этом эффективных методов заключается в следующем: атомы выбираются случайно в соответствии с заданным составом и помещаются в узлы кубической кристаллической решётки. Затем производится КМД-моделирование для достижения термодинамического равновесия и однородности распределения атомов по ячейке. Контроль однородности осуществляется по парным корреляционным функциям. Для  $\text{CH}_2$  для достижения однородного состояния достаточно 15000 шагов при заданной температуре с шагом по времени 0.2 фс.

При КМД-моделировании использовался обменно-корреляционный функционал LDA, псевдопотенциалы PAW [205; 206] с четырьмя валентными электронами для углерода и одним валентным электроном для водорода. При самой высокой температуре моделирования 100 кК проводились также расчёты с 6-электронным

псевдопотенциалом для углерода без заметного влияния на результаты. Максимальная энергия плоских волн выбиралась равной 300 эВ, использовалась одна  $k$ -точка ( $\Gamma$ -точка) в зоне Бриллюэна. Число зон в расчётах увеличивалось с ростом температуры для учёта эффекта возбуждения электронов. Зоны с числами заполнения меньше, чем  $5 \times 10^{-6}$  считались незаполненными. Большинство расчётов было проведено для 120 атомов (40 атомов углерода и 80 атомов водорода). Шаг по времени выбирался равным 0.2 фс, как и на этапе приведения моделируемой системы в термодинамическое равновесие. Столь малый шаг по времени объясняется тем, что в моделировании участвуют легкие частицы (водород). Конфигурации с номерами от 2500 до 12500 (0.5 и 2.5 пс, соответственно) считались равновесными; на равновесном участке выбирались 15 ионных конфигураций для усреднения. Динамические коэффициенты Онзагера (7.16) вычислялись для частот от 0.005 эВ до 40 эВ с шагом по частоте 0.005 эВ. Уширение  $\delta$ -функции в формуле Кубо–Гринвуда (7.16) выбиралось равным  $\Delta E = 0.2$  эВ.

На рис. 7.7 показаны графики динамической электропроводности плазмы эффективного состава  $\text{CH}_2$  на изохоре  $0.954 \text{ г/см}^3$  при температурах от 5 до 10 кК. Хорошо заметно, что зависимости сильно отличаются от поведения, характерного для модели Друде (см. рис. 7.1): в диапазоне частот от 5 до 10 эВ имеется выраженный максимум. Этот максимум присутствует и при более высоких температурах (до 100 кК), смещаясь в область низких частот. Соответственно, поведение динамической электропроводности различается при низких и высоких частотах: при частотах слева от максимума наблюдается рост с увеличением температуры, справа от максимума — падение.

На рис. 7.8а приведена температурная зависимость статического коэффициента электропроводности  $\sigma_{\text{IDC}} = \sigma_1(0)$  на изохоре  $0.954 \text{ г/см}^3$ . Температурный диапазон можно условно разделить на три участка: от 5 до 10 кК (электропроводность резко возрастает), от 20 до 60 кК (слабое изменение с ростом температуры) и от 60 до 100 кК (слабый рост электропроводности). Резкий рост на участке 5–10 кК, по-видимому, связан с ионизацией атомов углерода, на участке 60–100 кК — с

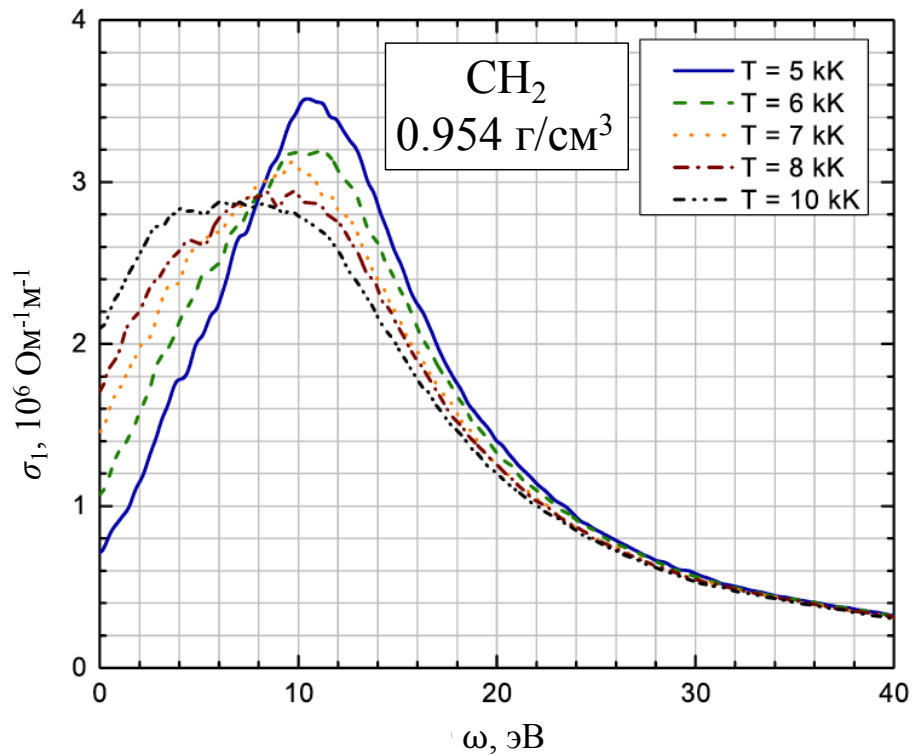


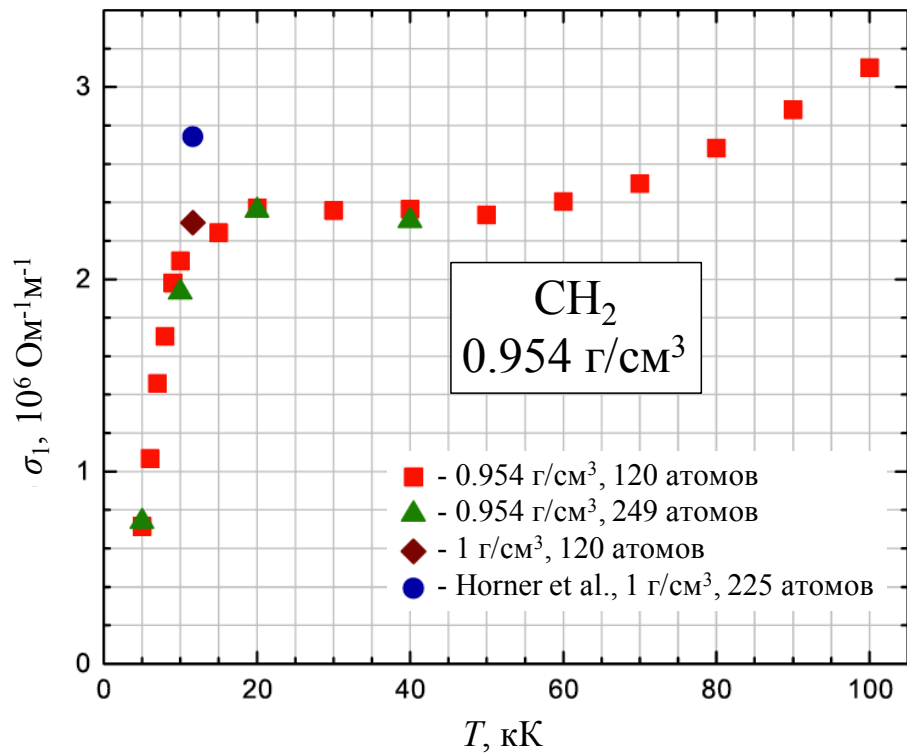
Рис. 7.7. Частотные зависимости динамической электропроводности плотной плазмы эффективного состава  $\text{CH}_2$  при различных температурах и плотности  $0.954 \text{ г/см}^3$ .

ионизацией атомов водорода.

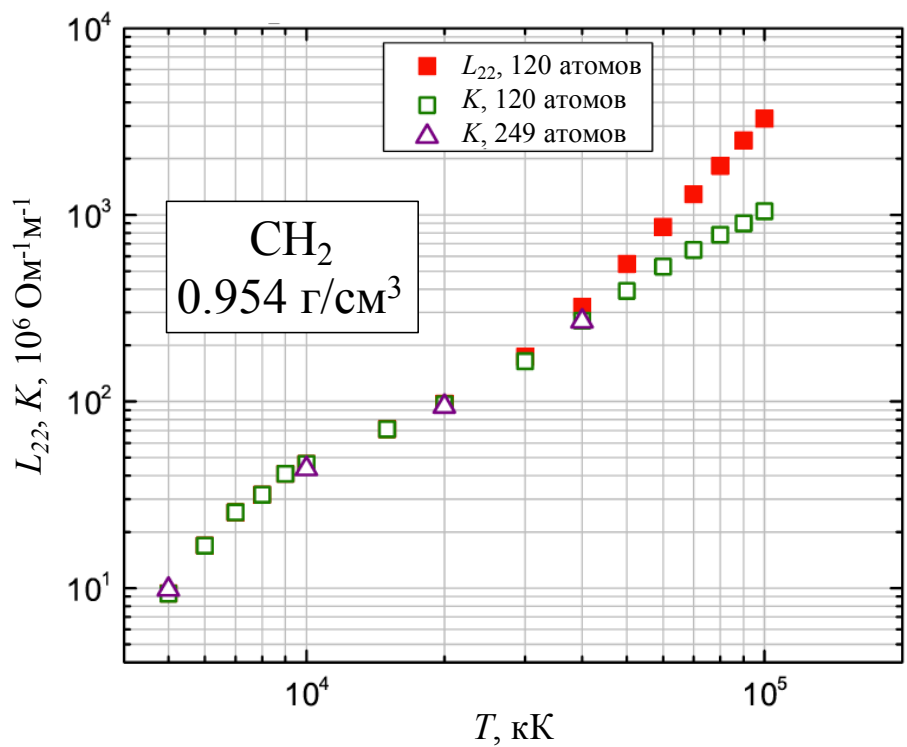
На рис. 7.8б показаны температурные зависимости коэффициента Онзагера  $L_{22}$  и электронного коэффициента теплопроводности  $K$ . Коэффициент теплопроводности монотонно растёт во всём диапазоне рассматриваемых температур. При температурах до 30 кК  $K$  практически совпадает с  $L_{22}$  (термоэлектрический вклад мал). Различие между  $K$  и  $L_{22}$  становится существенным (около 18%) при температуре 40 кК. При  $T = 100 \text{ кК}$   $L_{22}$  в три раза превышает  $K$ .

#### 7.4. Результаты для алюминия для двухтемпературного случая

КМД-моделирование производилось в кубической суперячейке, содержащей 256 атомов. В начальный момент времени атомы располагались в узлах идеальной гцк-решётки. Уравнения Ньютона интегрировались с помощью алгоритма Верле. Шаг интегрирования выбирался равным 2 фс, производилось 1500 шагов КМД-моделирования. Использовался ультрамягкий псевдопотенциал [204] совместно



а)



б)

Рис. 7.8. Температурные зависимости транспортных свойств плотной плазмы эффективного состава  $\text{CH}_2$ . (а) Статическая электропроводность: ■ —  $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$ , 120 атомов; ▲ —  $\rho = 0.954 \text{ г/см}^3$ , 249 атомов; ◆ —  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ , 120 атомов; ● —  $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 1 \text{ эВ}$  [450]. (б) Электронная теплопроводность: ■ —  $L_{22}$ , 120 атомов; □ —  $K$ , 120 атомов; △ —  $K$ , 249 атомов.



с приближением локальной плотности для обменно-корреляционного функционала. Согласно главе 5, влияние внутренних электронов на термодинамические свойства становится существенным только при  $T_e \lesssim 80$  кК. В расчётах  $T_e$  не превышала 50 кК, поэтому моделирование проводилось с тремя валентными электронами. Электронная структура рассчитывалась для одной  $\mathbf{k}$ -точки в зоне Бриллюэна ( $\Gamma$ -точки), а энергия обрезания бралась равной  $E_{\text{cut}} = 100$  эВ. Число зон, учитываемых в расчёте, зависело от температуры. Конфигурации для вычисления зонной структуры и расчёта транспортных и оптических свойств выбирались каждые 100 шагов, начиная с некоторой начальной конфигурации на равновесном участке моделирования.

Для вычисления зонной структуры отдельных конфигураций использовались, в основном, те же параметры моделирования. Энергия обрезания увеличивалась до  $E_{\text{cut}} = 200$  эВ, также использовалось большее число зон.

Динамические коэффициенты Онзагера вычислялись в диапазоне частот от 0.005 эВ до 10 эВ с шагом 0.005 эВ. Оптимальное значение для уширения  $\delta$ -функции в формуле Кубо–Гринвуда  $\Delta E = 0.1$  эВ было определено в более ранних расчётах. Статические коэффициенты Онзагера вычислялись с помощью линейной экстраполяции динамических коэффициентов к нулевой частоте.

Все точки  $(\rho, T_i, T_e)$  вычислялись с параметрами, перечисленными выше; единственное исключение составляют точки при температуре  $T_e = 50$  кК, которые вычислялись для 108 атомов.

Расчёты проводились для алюминия нормальной плотности. Температуры электронов и ионов задавались в диапазоне от 3 кК до 50 кК. Выполнялись три типа расчётов:

1. Равновесный случай  $T_e = T_i$ , температуры изменялись от 3 кК до 20 кК.
2. Температура ионов фиксирована на уровне  $T_i = 3$  кК, температура электронов  $T_e$  изменялась от 3 кК до 20 кК.
3. Температура электронов фиксирована на уровне  $T_e = 20$  кК, температура

ионов  $T_i$  изменялась от 3 кК до 20 кК.

Температурные зависимости статической электропроводности показаны на рис. 7.9.

На рис. 7.9а температура электронов  $T_e$  меняется. Если  $T_i = T_e$ , электропроводность уменьшается, но если  $T_i$  зафиксирована на уровне 3 кК, электропроводность меняется не слишком сильно; для  $T_e$  в диапазоне от 3 кК до 20 кК электропроводность остаётся практически постоянной.

На рис. 7.9б меняется температура ионов  $T_i$ . Равновесная зависимость при  $T_i = T_e$ , очевидно, такая же, как и на рис. 7.9а. При постоянной температуре электронов  $T_e = 20$  кК, и меняющейся  $T_i$  результаты практически совпадают с равновесными зависимостями (рис. 7.9б).

Зависимости коэффициента теплопроводности от электронной температуры  $T_e$  показаны на рис. 7.10а. В равновесном случае, при  $T_i = T_e$ , коэффициент теплопроводности возрастает с ростом температуры. В неравновесном случае  $T_i$  фиксирована на уровне 3 кК, а коэффициент теплопроводности возрастает более быстро.

Зависимости коэффициента теплопроводности от ионной температуры  $T_i$  показаны на рис. 7.10б. В равновесном случае  $T_e = T_i$  зависимости те же, что и на рис. 7.10а. Если  $T_e$  постоянна и равна 20 кК, а  $T_i$  меняется от 3 кК до 20 кК, коэффициент теплопроводности падает.

Зависимости термоэлектрического члена от электронной температуры  $T_e$  показаны на рис. 7.10а. В равновесном случае вклад термоэлектрического члена растёт с увеличением температуры. Если  $T_i$  фиксирована, термоэлектрический вклад также возрастает с ростом  $T_e$ .

Зависимости термоэлектрического члена от ионной температуры  $T_i$  показаны на рис. 7.10б. Равновесные результаты на рис. 7.10б, очевидно, такие же, как и на рис. 7.10а: термоэлектрический член возрастает с ростом температуры. Если  $T_e$  поддерживать постоянной, то термоэлектрический член практически не зависит

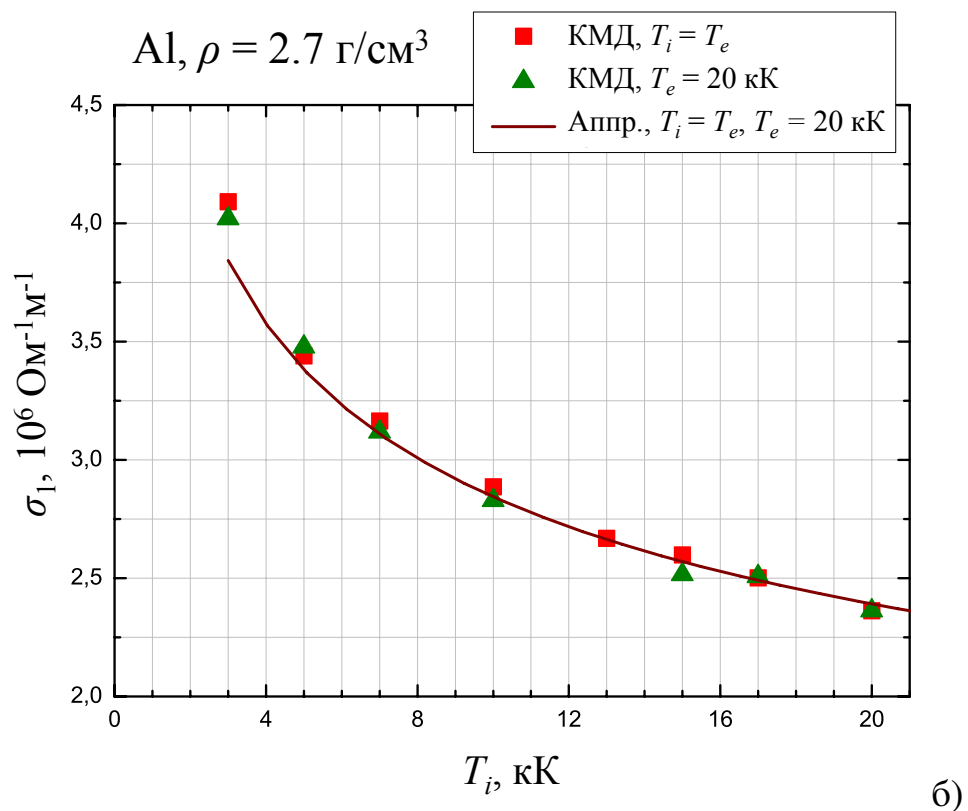
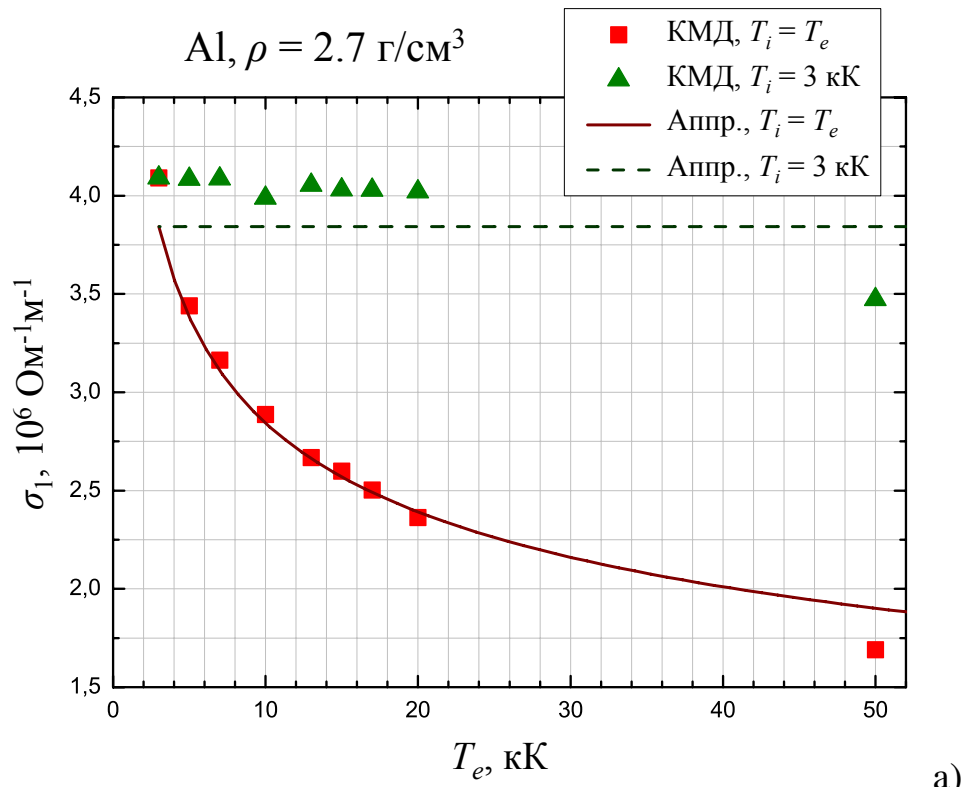


Рис. 7.9. Температурные зависимости статической электропроводности. а) Зависимости от электронной температуры  $T_e$ .  $\blacksquare$  — равновесный случай при  $T_i = T_e$ ;  $\blacktriangle$  — неравновесный случай,  $T_i = 3 \text{ КК}$ ,  $T_e$  меняется. — — — — — аппроксимация [19] для равновесного случая, - - - - - аппроксимация (7.18) при фиксированной  $T_i = 3 \text{ КК}$ . б) Зависимости от ионной температуры  $T_i$ .  $\blacksquare$  — равновесный случай  $T_e = T_i$ ;  $\blacktriangle$  — неравновесный случай,  $T_e = 20 \text{ КК}$ ,  $T_i$  меняется. — — — — — аппроксимация (7.18) как для равновесного, так и для неравновесного случаев.

от ионной температуры  $T_i$ .

Из полученных результатов можно сделать следующий вывод. Транспортные свойства жидкого Al нормальной плотности в диапазоне температур 3–20 кК не зависят от  $T_e$ , только от  $T_i$ . В частности, в равновесном случае статическая электропроводность уменьшается с ростом температуры; это уменьшение полностью связано с ростом  $T_i$ . В неравновесном случае статическая электропроводность полностью определяется  $T_i$ .

Поведение коэффициента теплопроводности определяется поведением коэффициента Онзагера  $L_{22}$ . Коэффициент  $L_{22}$  зависит как от  $T_e$ , так и от  $T_i$ . Рост  $T_e$  ведет к росту  $L_{22}$ , рост  $T_i$  ведет к уменьшению  $L_{22}$ . Следовательно, в равновесном случае коэффициент теплопроводности определяется двумя противоборствующими механизмами. Влияние  $T_e$  оказывается более сильным и  $L_{22}$  возрастает с ростом температуры. В неравновесном случае при  $T_e > T_i$ , что типично для фемтосекундного лазерного нагрева, коэффициент теплопроводности больше, чем в равновесном случае при той же температуре ионов  $T_i$ . Вклад термоэлектрического члена весьма мал в рассматриваемом диапазоне температур (максимальный относительный вклад около 10% при  $T_i = T_e = 20$  кК). Термоэлектрический член не зависит от  $T_i$  и возрастает с ростом  $T_e$ .

Две точки при нормальной плотности —  $T_i = T_e = 50$  кК и  $T_i = 3$  кК,  $T_e = 50$  кК — были вычислены при температурах выше, чем 20 кК. При этих температурах некоторые выводы нарушаются. Транспортные свойства и статическая электропроводность начинают зависеть от  $T_e$  (рис. 7.9а). Термоэлектрический член даёт существенный вклад в теплопроводность (рис. 7.10а).

На основе полученных результатов в двухтемпературном случае для алюминия были построены простые аппроксимации статических транспортных свойств в диапазоне температур  $3 \text{ кК} \leq T_i \leq T_e \leq 20 \text{ кК}$ :

$$\sigma_{1DC}(T_i, T_e) = \frac{A}{T_i^{0.25}}, \quad (7.18)$$

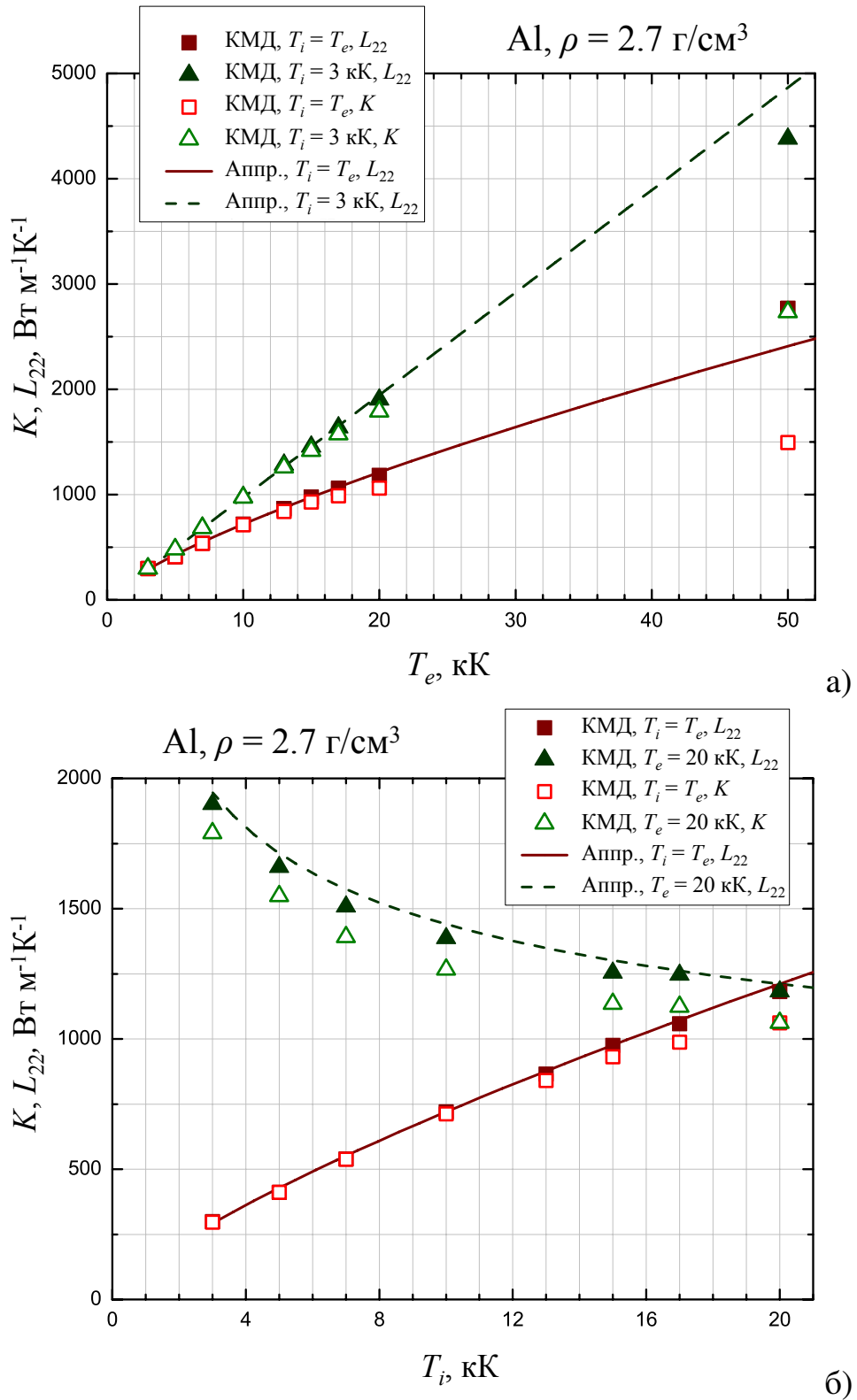


Рис. 7.10. Температурные зависимости коэффициента теплопроводности и коэффициента Онзагера  $L_{22}$ . ■, ▲ — коэффициент Онзагера  $L_{22}$ , □, △ — коэффициент теплопроводности. а) Зависимости от электронной температуры  $T_e$ . Равновесный случай,  $T_i = T_e$ : ■ —  $L_{22}$ , □ —  $K$ . Неравновесный случай,  $T_i = 3 \text{ кК}$ ,  $T_e$  меняется: ▲ —  $L_{22}$ , △ —  $K$ . — — — аппроксимация (7.19) в равновесном случае, - - - - — аппроксимация (7.19) при постоянной температуре ионов  $T_i = 3 \text{ кК}$ . б) Зависимости от ионной температуры  $T_i$ . Равновесный случай,  $T_e = T_i$ : ■ —  $L_{22}$ ; □ —  $K$ . Неравновесный случай,  $T_e = 20 \text{ кК}$ ,  $T_i$  меняется: ▲ —  $L_{22}$ , △ —  $K$ . — — — аппроксимация (7.19) в равновесном случае, - - - - — аппроксимация (7.19) при фиксированной  $T_e = 20 \text{ кК}$ .

$$L_{22}(T_i, T_e) \approx K(T_i, T_e) = B \frac{T_e}{T_i^{0.25}}, \quad (7.19)$$

$$L = \frac{B}{A}. \quad (7.20)$$

Здесь  $A$  и  $B$  — подгоночные параметры. Следует отметить, что выбранные функциональные зависимости обеспечивают выполнение закона Видемана–Франца и постоянство числа Лоренца по формуле (7.20). Аппроксимации (7.18) и (7.19) показаны на рис. 7.9 и 7.10, использовались следующие значения параметров в системе СИ:  $A = 2.844 \cdot 10^7$ ,  $B = 0.720$ .

### **Широкодиапазонная аппроксимационная модель транспортных и оптических свойств алюминия**

Широкодиапазонные аппроксимации транспортных и оптических свойств позволяют объединить результаты различных моделей в аналитическое выражение, которое можно применять для практических расчётов. Модель Поварницына М. Е. с соавторами (одним из которых является и автор диссертации) [413] является примером подобных аппроксимаций.

При температурах, существенно меньших температуры Ферми, коэффициент теплопроводности в этой модели вычисляется согласно модели Друде. При температурах выше плавления время релаксации  $\tau_e$  вычисляется согласно выражению  $1/\tau_e = AT_i + BT_e^2$ . Это время релаксации уменьшается, если  $T_i$  и/или  $T_e$  возрастают, поэтому существует некоторое минимальное время релаксации  $\tau_{\min} = Cr_0/v_F$  [412]. Здесь  $v_F$  — скорость Ферми,  $r_0$  — среднее межчастичное расстояние,  $C$  — безразмерная константа. Если  $1/(AT_i + BT_e^2) < \tau_{\min}$ , время релаксации берётся равным  $\tau_{\min}$  и практически не зависит от температур при  $T_i, T_e < 50$  кК.

При температурах, сравнимых с температурой Ферми, формула Друде экспоненциально подавляется, и доминирующей становится формула Спитцера, справедливая для полностью ионизованной слабонеидеальной плазмы.

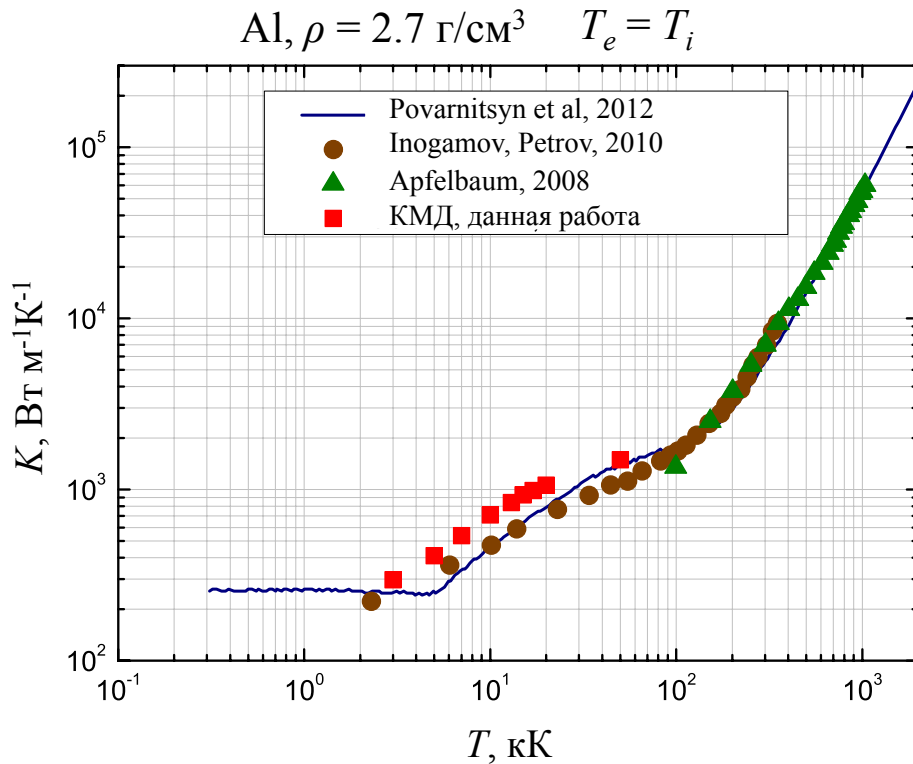


Рис. 7.11. Широкодиапазонная зависимость коэффициента теплопроводности от температуры. — полуэмпирическая модель [413]. ● — модель [425]. ▲ — модель [451]. ■ — КМД, данная работа.

Модель [413] содержит некоторое число параметров, которые можно настраивать для достижения согласия с другими моделями и экспериментальными данными. Результаты расчётов по модели [413], а также по другим моделям, показаны на рис. 7.11 в сравнении с первопринципными расчётами.

При достаточно низких температурах в равновесном случае ( $AT \gg BT^2$ ) модель [413] даёт практически постоянное значение  $K$ , что характерно для твёрдой фазы (рис. 7.11). Это не подтверждается результатами первопринципных расчётов. Однако, начиная с  $T = 5$   $\text{кК}$ , время релаксации становится постоянным  $\tau_{\min}$ , и поэтому коэффициент теплопроводности пропорционален  $T$ . Результаты первопринципных расчётов дают несколько более слабую зависимость  $\propto T^{0.75}$ . Тем не менее, линейный рост в модели [413] значительно лучше согласуется с данными КМД, чем очень слабый рост  $K$  в модели [452]. При более высоких температурах наблюдается плавный переход от поведения, характерного для металлов, к плазменному ( $\propto T^{5/2}$ ). Высокотемпературная ветвь аппроксимации [413] хорошо

воспроизводит результаты [404].

## 7.5. Выводы к седьмой главе

Было продемонстрировано, что с помощью метода КМД и формулы Кубо–Гринвуда удаётся получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными по статической электропроводности и электронной теплопроводности для алюминия. Показано, что результаты моделирования сильно зависят от числа частиц и в меньшей степени от числа  $k$ -точек в зоне Бриллюэна. Получены новые данные по переносным свойствам плотной плазмы алюминия и пластика с эффективным составом  $\text{CH}_2$ , в том числе в случае различных температур электронов и ионов. Установлено, что отрыв электронной температуры при воздействии ультракоротких лазерных импульсов на металлы существенным образом влияет на переносные и оптические свойства вещества.

Результаты, приведенные в главе 7, опубликованы в работах [17–20].



## Глава 8

## Континуальное моделирование воздействия лазерного излучения на вещество

Воздействие субпикосекундных лазерных импульсов с релятивистской интенсивностью  $I \gtrsim 10^{19}$  W/cm<sup>2</sup> на различные материалы широко используется на практике [453], особенно для разработки рентгеновских источников, исследования тёплого плотного вещества [454], быстрого поджига [455; 456], генерации ударных волн [457—460] и ускорения заряженных частиц [461]. Для этих экспериментов ключевым параметром является контраст лазерного импульса, определяемый как отношение характерной интенсивности предимпульса к пиковой интенсивности. В зависимости от метода усиления лазерного импульса длительность и интенсивность предимпульса может быть различной, в частности, контраст в случае усиления посредством внутриимпульсной линейной частотной модуляции (так называемое чирпирование) за 1 нс до прихода основного короткого импульса составляет  $10^{-6}$  [462]. Нежелательные эффекты длинного предимпульса можно уменьшить, по крайней мере, на несколько порядков величины с использованием технологии плазменного зеркала [461; 463] или частотного удвоения [454]. Реальные лазерные системы с достаточно хорошими характеристиками имеют контраст порядка  $10^{-8}$ , что соответствует уровню интенсивности в  $I \sim 10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> для наносекундного предимпульса. Подобная интенсивность предимпульса достаточна для создания плазмы на поверхности твердой мишени, изменения динамики взаимодействия высокоинтенсивного лазерного импульса с веществом [464] и разрушения поверхностно структурированных мишеней [465]. В этой главе изучается способ уменьшения влияния предимпульса на мишень с помощью тонкой плёнки из Al или CH<sub>2</sub>.

## 8.1. Континуальная модель

### 8.1.1. Уравнения радиационной гидродинамики

Используется одномерная гидродинамическая модель, учитывающая поглощение лазерного излучения, двухтемпературные неравновесные состояния для электронной и ионной подсистем, электронную теплопроводность и перенос излучения в диффузионном приближении. Эволюция параметров сплошного вещества описывается с помощью законов сохранения массы, импульса и энергии для электронной и ионной подсистем в одножидкостном двухтемпературном приближении в форме Лагранжа:

$$\frac{\partial(1/\rho)}{\partial t} - \frac{\partial u}{\partial m} = 0, \quad (8.1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial(P_i + P_e)}{\partial m} = 0, \quad (8.2)$$

$$\frac{\partial e_e}{\partial t} + P_e \frac{\partial u}{\partial m} = -\gamma_{ei}(T_e - T_i)/\rho + Q_L/\rho + \frac{\partial}{\partial m} \left( \rho \kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial m} \right) - \frac{\partial S}{\partial m}, \quad (8.3)$$

$$\frac{\partial e_i}{\partial t} + P_i \frac{\partial u}{\partial m} = \gamma_{ei}(T_e - T_i)/\rho. \quad (8.4)$$

Здесь  $\rho$  — плотность;  $t$  — время;  $m$  — лагранжева массовая координата, связанная с пространственной координатой  $z$  соотношением  $dm = \rho dz$ ;  $u$  — скорость;  $P$ ,  $e$ ,  $T$  — давление, удельная внутренняя энергия и температура, соответственно. Индексы  $e$  и  $i$  относятся к электронной и ионной подсистемам. Обмен энергией между электронами и ионами описывается соответствующим членом с коэффициентом электрон–ионного взаимодействия  $\gamma_{ei}(\rho, T_e, T_i)$ . Перенос тепла характеризуется коэффициентом электронной теплопроводности  $\kappa_e(\rho, T_e, T_i)$ . Оптические и транспортные свойства плазмы алюминия и серебра описываются широкодиапазонными моделями [390; 413] (см. также главу 7). Для  $\text{CH}_2$  используется аналогичный подход, состоящий в интерполяции между моделью Друде для конденсированного

вещества и модели Спицера для идеальной плазмы [402].

Тормозное поглощение лазерного излучения учитывается с помощью источника тепла  $Q_L(t, z)$ . Количество поглощённого тепла в единицу времени рассчитывается с помощью решения уравнения Гельмгольца для напряжённости электрического поля лазера (предполагается нормальное падение)

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} + \frac{\omega_L^2}{c^2} \epsilon(z) E = 0,$$

где  $E$  — огибающая электрического поля,  $\omega_L$  — лазерная частота,  $c$  — скорость звука,  $\epsilon(\rho, T_e, T_i)$  — комплексная диэлектрическая проницаемость. Источник поглощённого лазерного излучения  $Q_L$  определяется формулой

$$Q_L(t, z) = I(t) \frac{\omega_L}{c} \text{Im}\{\epsilon(t, z)\} |E(t, z)/E_L(t)|^2,$$

где амплитуда поля лазерного излучения  $E_L(t) = \sqrt{8\pi I(t)/c}$ .

Перенос излучения учитывается интегралом по спектральному потоку  $S = \int_{\omega} S_{\omega} d\omega$ . Уравнения переноса излучения записываются в диффузионном приближении:

$$\frac{\partial S_{\omega}}{\partial z} = 4\pi j_{\omega} - \kappa_{\omega} c U_{\omega}, \quad (8.5)$$

$$S_{\omega} = -\frac{c}{3\kappa_{\omega}} \frac{\partial U_{\omega}}{\partial z}, \quad (8.6)$$

$$S_{\omega}|_{\Omega} = \mp \frac{c U_{\omega}}{2}, \quad (8.7)$$

где  $S_{\omega}$  — плотность радиационного потока,  $U_{\omega}$  — лучистая плотность потока,  $j_{\omega}$  и  $\kappa_{\omega}$  — излучательная способность и поглощение, соответственно, и  $\Omega$  — внешняя граница плазмы.

УРС для Al, CH<sub>2</sub> и Ag определяют соотношения  $P_e(\rho, T_e)$ ,  $P_i(\rho, T_i)$ ,  $e_e(\rho, T_e)$ ,  $e_i(\rho, T_i)$ , необходимые для замыкания системы (8.1)–(8.4). Эти УРС основаны на

аналитическом выражении для свободной энергии Гельмгольца, которое имеет вид  $\mathcal{F}(\rho, T_i, T_e) = \mathcal{F}_i(\rho, T_i) + \mathcal{F}_e(\rho, T_e)$  и состоит из двух частей. Первая часть относится к ионам  $\mathcal{F}_i(\rho, T_i) = \mathcal{F}_c(\rho) + \mathcal{F}_a(\rho, T_i)$  и содержит вклады электрон-ионного взаимодействия  $\mathcal{F}_c$  (при  $T_i = T_e = 0$  К) и теплового движения ионов  $\mathcal{F}_a$ . Аналитическая форма  $\mathcal{F}_i$  различна для твёрдой и жидкой фаз [466]. Таблицы термодинамических параметров вычисляются с учётом фазовых переходов и метастабильных состояний [392; 394; 467]. Вторая часть  $\mathcal{F}_e(\rho, T_e)$  описывает тепловой вклад электронов, вычисленный на основе модели ТФКТ [1] (см. также главу 2).

## 8.2. Постановка задачи и результаты моделирования

Плётка из Al или  $\text{CH}_2$  устанавливается параллельно мишени из Ag на расстоянии 600 мкм между передними поверхностями плётки и мишени. Толщина плётки варьировалась от 400 до 2250 нм, толщина мишени была выбрана равной 100 мкм. Начало отсчёта оси  $z$ , вдоль которой распространяется лазерный импульс слева направо по нормали к поверхности плётки, соответствует передней поверхности плётки. Отсчёт времени начинается в момент прихода основного импульса, поэтому моделирование осуществляется для моментов времени  $-2000 \leq t \leq 20$  пс. В начальный момент времени ( $t = -2000$  пс) плётка представляет собой холодное конденсированное вещество сверхкритической плотности, поэтому излучение через плётку не проходит и предимпульс не достигает мишени, при этом часть излучения отражается от плётки. Затем происходит расширение плётки, что приводит к увеличению поглощения энергии до 100%, сильному нагреву плётки и образованию слоя плазмы перед плёткой. Постепенно плотность электронов в плётке падает ниже критического значения, и плётка становится прозрачной для лазерного излучения. Для различных начальных толщин плётки наблюдаются различные моменты появления прозрачности, поэтому можно подобрать толщину таким образом, чтобы плётка становилась прозрачной к моменту прихода основного импульса. При численном моделировании профиль лазерного импульса задавался

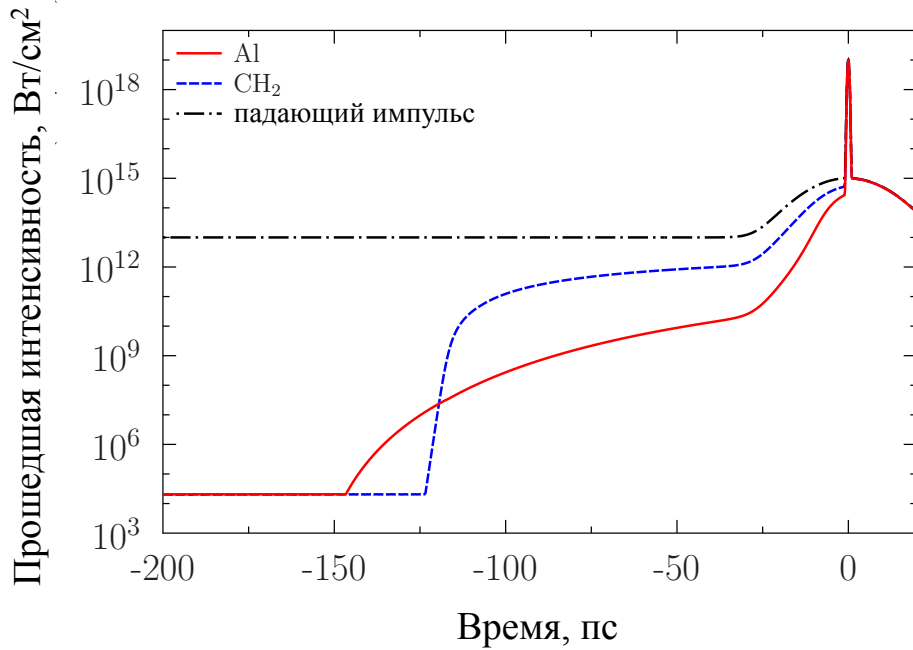


Рис. 8.1. Интенсивность лазерного излучения, прошедшего через плёнки. — плёнка из Al толщиной 400 нм; - - - - - плёнка из CH<sub>2</sub> толщиной 2250 нм; - · - · - падающая интенсивность лазерного импульса.

следующей зависимостью:

$$I(t) = I_{\max} \left\{ C_{\text{ns}} + C_{\text{ps}} \exp \left[ -\ln(16)t^2/\tau_1^2 \right] + \exp \left[ -\ln(16)t^2/\tau_0^2 \right] \right\},$$

где  $I_{\max} = 10^{19}$  Вт/см<sup>2</sup>,  $C_{\text{ns}} = 10^{-6}$ ,  $C_{\text{ps}} = 10^{-4}$ ,  $\tau_0 = 0.5$  пс,  $\tau_1 = 20$  пс и  $-2000 \leq t \leq 20$  пс. Это типичный профиль для петаваттных лазерных установок [462], а интенсивность предимпульса порядка  $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>, что достаточно для ионизации диэлектриков в течение нескольких пикосекунд [468; 469]. В качестве материала плёнки использовался Al и CH<sub>2</sub>. Для плёнки из CH<sub>2</sub> модель ТФКТ (глава 2) даёт средний заряд  $\langle Z \rangle = 1.12$  при нормальных условиях, что соответствует частично ионизованному сверхкритическому состоянию.

«Оптимальная» толщина плёнки из Al и CH<sub>2</sub> определялась в серии расчётов и составляла 400 и 2250 нм, соответственно. Как видно из рис. 8.1, плёнки указанных толщин могут существенно уменьшить уровень прошедшего излучения за время действия предимпульса, после чего образовавшаяся на месте плёнки плазма становится прозрачной для основного субпикосекундного импульса.

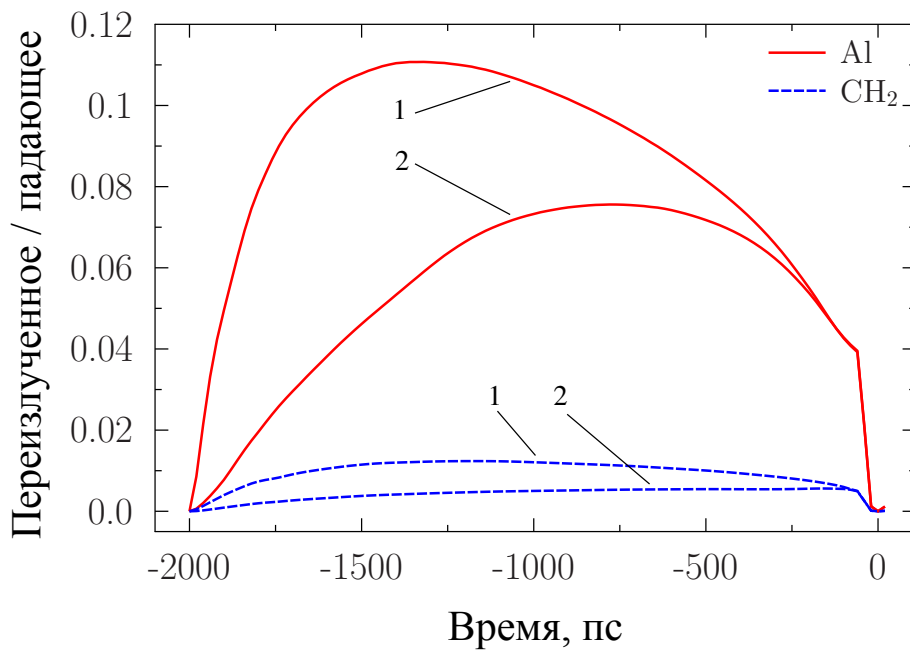


Рис. 8.2. Тепловой радиационный поток на переднюю (1) и заднюю (2) поверхности плёнки из Al и CH<sub>2</sub>. — Al, - - - - CH<sub>2</sub>.

### 8.3. Радиационный поток на мишень

Трансформация лазерной энергии в мягкое рентгеновское излучение приводит к сильному излучению плазмы, образовавшейся из плёнки, что вызывает предварительный нагрев мишени. На рис. 8.2 представлено отношение радиационного потока, проинтегрированного по спектру от 0 до 10 кэВ, к падающей интенсивности  $S(t)/I(t)$ . Это отношение может достигать 7% на тыльной стороне плёнки из Al (при  $t \approx -700$  пс) и до 11% на передней стороне плёнки (при  $t \approx -1400$  пс). Как обсуждается ниже, подобных интенсивностей оказывается достаточно для того, чтобы существенно нагреть и ионизовать мишень до прихода основного импульса. Начальные положения плёнки из Al и мишени из Ag показаны на рис. 8.3(а) стрелками. Расстояние между передними поверхностями плёнки и мишени составляет 600 мкм. Расширение мишени заметно уже к моменту времени  $t = -1000$  пс. Плазма мишени начинает взаимодействовать с плазмой плёнки при  $t \approx -200$  пс и  $z \approx 425$  мкм (максимумы на рис. 8.3(а), (б) и (г)). Характеристическая температура в плазме плёнки составляет около 900 эВ. Хорошо видно из рис. 8.3(а) последовательное уменьшение электронной плотности от сверхкритического значения (при

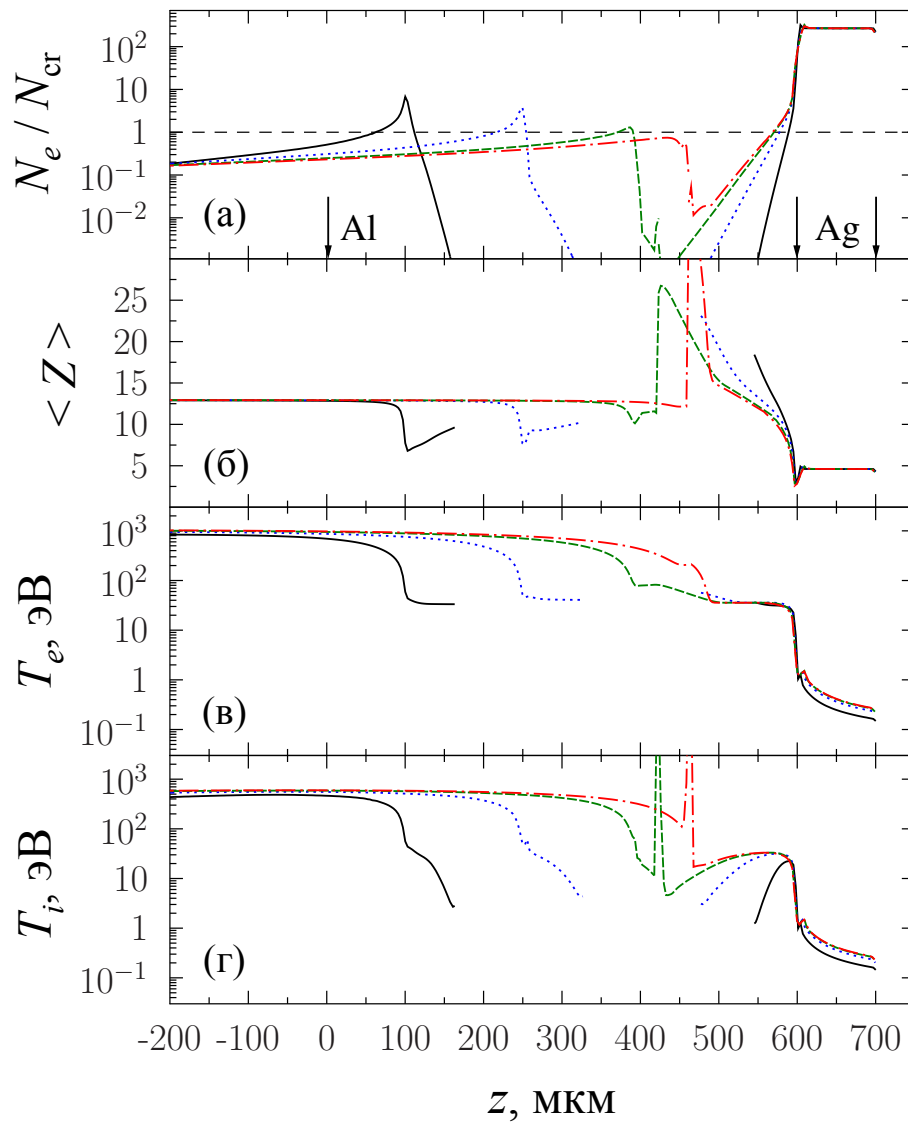


Рис. 8.3. Эволюция основных параметров в экранирующей плёнке из Al (400 нм) и в мишени из Ag толщиной 100 мкм). Плотность электронов по отношению к критической плотности — (а); средний заряд иона — (б); температура электронов — (в); температура ионов — (г). Моменты времени: — — -1000 пс; ..... — -500 пс; - - - -200 пс; - · - · -100 пс. Начальное положение плёнки из Al и мишени из Ag представлено на панели (а).

$t = -1000, -500, -200$  пс) до докритического при  $t = -100$  пс. Степень ионизации в плазме мишени достигает  $\approx 25$ , а сама плазма мишени занимает около 150 мкм. В тот же момент времени температура в глубине мишени не превышает 1 эВ, однако присутствие расширяющейся плазмы с околоскритической плотностью может изменить взаимодействие основного импульса с мишенью. Следует учесть, что в одномерном моделировании температура плазмы плёнки может быть выше, чем в трёхмерном, так как лазерное пятно ограничено в размерах, а расширение плазмы необходимо описывать в пространстве трёх измерений.

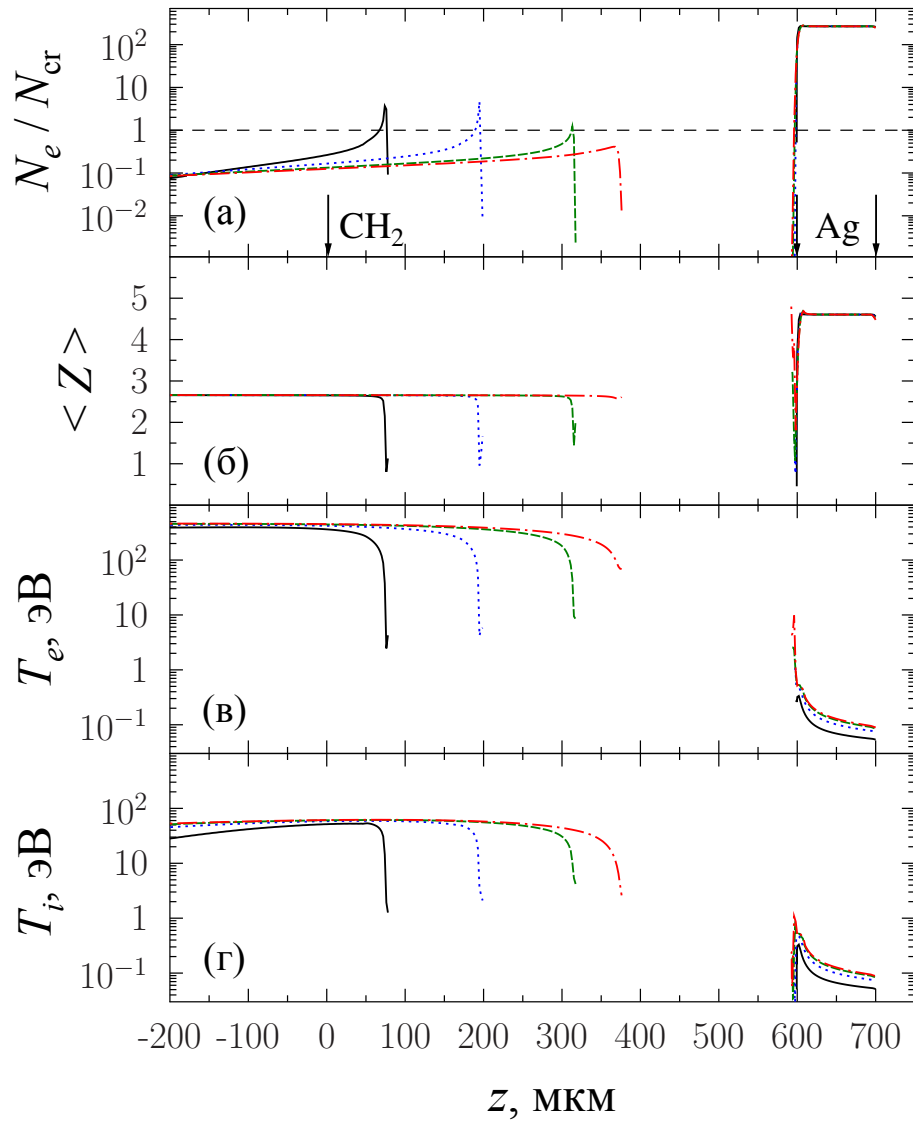


Рис. 8.4. То же, что и на рис. 8.3, но для экранирующей плёнки из  $\text{CH}_2$ .

В противоположность рассмотренной ситуации для Al, при использовании плёнки из  $\text{CH}_2$  радиационный поток оказывается примерно на порядок величины меньше (см. рис. 8.1), поэтому мишень нагревается предимпульсом относительно слабо. Во время действия предимпульса даже к моменту времени  $t = -100$  пс расширение мишени пренебрежимо мало, см. рис. 8.4(a). Температура мишени оказывается порядка 1 эВ, в то время как вещество плёнки полностью ионизируется к моменту времени  $t = -100$  пс и температуры электронов и ионов оказываются примерно 400 и 40 эВ, соответственно.

Модель переноса излучения позволяет вычислить спектральное распределение энергии фотонов. Сравнение спектров Al и  $\text{CH}_2$  представлено на рис. 8.5 и



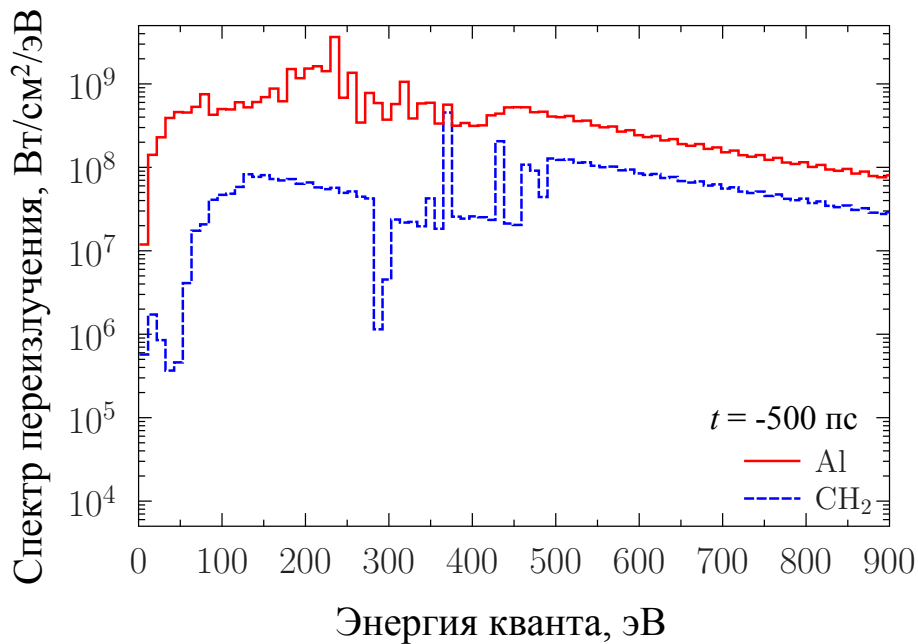


Рис. 8.5. Спектр излучения с тыльной стороны плёнок в момент времени  $t = -500$  пс: Al — —; CH<sub>2</sub> — — —.

показывает, что плазма алюминия имеет бóльшую излучательную способность в диапазоне энергий фотона от 0 до 900 эВ. Максимальная интенсивность излучения производится плазмой алюминия в диапазоне 200–300 эВ, тогда как для плазмы CH<sub>2</sub> максимум интенсивности приходится на диапазон 350–450 эВ. Линии  $K_\alpha$  для Al расположены при 2 кэВ и не дают значимого вклада в радиационный поток энергии. Таким образом, применение тонких плёнок, состоящих из лёгких элементов (CH, CH<sub>2</sub>, и т.д.) может быть эффективным для изменения или улучшения контраста.

#### 8.4. Выводы к восьмой главе

Для исследования динамики тонких плёнок Al и CH<sub>2</sub>, а также мишени из Ag, облучённой длинными наносекундными предимпульсами использовалась двухтемпературная одножидкостная гидродинамическая модель с учётом переноса излучения. Модель описывает поглощение лазерного излучения, электрон-ионный обмен и двухтемпературные эффекты, перенос излучения, термодинамические свойства материалов. С помощью этой модели было изучено воздействие нано-

секундного предимпульса на экранирующие плёнки из Al и  $\text{CH}_2$ . Баланс между падающей лазерной интенсивностью, прошедшей интенсивностью и радиационным потоком изучался в численном эксперименте. Доля лазерной энергии, прошедшей через плёнку, определяется совместно с оценкой испускаемого теплового радиационного потока.

Было обнаружено, что существует «оптимальная» толщина пленки, которая может полностью поглотить энергию предимпульса и стать прозрачной к моменту прихода главного высокоинтенсивного субпикосекундного лазерного импульса. В то же время переизлучение энергии предимпульса с тыльной поверхности экранирующей плёнки может быть существенным для Al плёнок, вызывая нежелательный нагрев и расширение мишени, расположенной за плёнкой. Однако для плёнки из  $\text{CH}_2$  поток излучения с тыльной поверхности плёнки примерно на порядок меньше, что не вызывает существенного возмущения мишени. Таким образом, экранирующие плёнки, состоящие из лёгких элементов, могут быть эффективны для устранения влияния наносекундных предимпульсов низкой интенсивности.

Результаты, приведенные в главе 8, опубликованы в работах [21; 22].

## Заключение

Квантово-статистические подходы появились практически сразу после создания квантовой механики и продолжают развиваться до настоящего времени. Область применения таких подходов подразумевает описание квантовых систем с высокими параметрами вырождения; для теплофизических свойств это, в первую очередь, электронная подсистема в веществах в конденсированном состоянии. В силу чрезвычайной трудоёмкости квантово-статистических подходов расчёты теплофизических свойств длительное время проводились только для электронной подсистемы, как, например, в моделях Томаса-Ферми, Хартри-Фока или при моделировании кристаллов в квазигармоническом приближении, а вклад ионов и атомов учитывался аддитивно. Делались также попытки создания методов, основанных на прямом вычислении матрицы плотности системы, в частности, квантового метода Монте-Карло с интегралами по траекториям, который на имеющихся суперкомпьютерах можно применять лишь для водорода и, в некоторых случаях, для гелия при температурах выше 1 эВ. С появлением метода функционала плотности и разработки обменно-корреляционных функционалов с градиентными поправками появилась возможность приближённого моделирования теплофизических свойств конденсированных веществ. Бурное развитие компьютерной техники сделало возможным появление метода квантовой молекулярной динамики, в котором явным образом моделируются вклады как электронной, так и ионной подсистем. Это, в свою очередь, сделало возможным расчёт теплофизических свойств конденсированных веществ с высокой точностью без привлечения эмпирической информации, что позволило описать ударно-волновые эксперименты в конденсированных средах, ранее не поддававшиеся теоретической интерпретации. Вклад автора в это бурно развивающееся научное направление отражён в настоящей диссертации, в которой были получены следующие основные результаты:

1. Разработана методика вычисления тепловой части термодинамических функций, включая вторые производные термодинамического потенциала, с за-

данной точностью по моделям Томаса–Ферми при конечной температуре и Томаса–Ферми для смеси элементов.

2. Разработан программный код для вычисления тепловой части термодинамических функций для моделей Томаса–Ферми при конечной температуре и Томаса–Ферми для смеси элементов, разработан графический интерфейс для вычисления таблиц термодинамических функций.
3. Разработаны полуэмпирические широкодиапазонные уравнения состояния для ряда металлов, в которых в качестве теплового вклада электронов используется модель Томаса–Ферми при конечной температуре.
4. Выполнены расчёты давления и энергии для сильнонеидеальной вырожденной смеси водорода с гелием при температурах выше 10 кК с помощью метода Монте-Карло с интегралами по траекториям.
5. Выполнены расчёты кривых плавления алюминия, меди и никеля с помощью метода функционала плотности, квазигармонического приближения и критерия Линдемана.
6. С помощью метода функционала плотности, квазигармонического приближения и критерия Линдемана рассчитаны зависимости температуры плавления от электронной температуры для металлических кристаллов алюминия, меди и никеля различной плотности.
7. Выполнены расчеты холодных кривых, теплового давления и электронной теплоёмкости для металлов с помощью псевдопотенциального и полноэлектронного методов функционала плотности с целью выявления границ применимости псевдопотенциалов.
8. Выполнена интерпретация ударно-волновых экспериментов для алюминия, дейтерия и LiD с помощью метода квантовой молекулярной динамики.

9. С помощью метода квантовой молекулярной динамики и формулы Кубо–Грин-вуда получены новые данные по транспортным свойствам плотной плазмы алюминия и пластика эффективного состава  $\text{CH}_2$ , в том числе в двухтемпературном приближении.
10. Проведено одномерное гидродинамическое моделирование воздействия мощного лазерного импульса на тонкую плёнку, установленную перед мишенью, с учётом переноса излучения, выполнены оценки оптимальных толщин плёнок из алюминия и  $\text{CH}_2$  для лазерного импульса с заданным временным профилем интенсивности.

Безусловно, предстоит ещё решить множество проблем для того, чтобы компьютерное моделирование теплофизических свойств конденсированных веществ составило серьёзную конкуренцию реальным экспериментам. Так, для задач, связанных с фазовыми переходами, необходимо моделировать тысячи и десятки тысяч частиц, что в настоящее время возможно только с использованием дополнительных приближений с плохо контролируемой точностью. При протекании химических реакций в веществе ограничения связаны с длительными временами процессов (микросекунды), которые сложно достичь даже в классическом атомистическом моделировании. Ещё сложнее учесть реальную структуру твердых или аморфных материалов на молекулярном уровне. Наконец, существуют сложности при описании разреженных систем, веществ с водородными связями или существенным ван-дер-ваальсовым взаимодействием, полупроводников, а также эффектов, связанных с температурным возбуждением. В последнем случае требуется создание нового класса обменно–корреляционных функционалов с явной зависимостью от температуры. Тем не менее, достигнутый за последние 50 лет впечатляющий прогресс позволяет надеяться, что все эти проблемы в будущем будут решены.

## Список литературы

1. Thermal contribution to thermodynamic functions in the Thomas–Fermi model / O. P. Shemyakin, P. R. Levashov, L. R. Obruchkova, K. V. Khishchenko // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. — 2010. — Vol. 43, no. 33. — P. 335003.
2. *Shemyakin O. P., Levashov P. R., Krasnova P. A.* TFmix: A high-precision implementation of the finite-temperature Thomas–Fermi model for a mixture of atoms // *Computer Physics Communications*. — 2019. — Vol. 235. — P. 378–387.
3. *Shemyakin O. P., Levashov P. R., Khishchenko K. V.* Equation of state of al based on the Thomas–Fermi model // *Contributions to Plasma Physics*. — 2012. — Vol. 52, no. 1. — P. 37–40.
4. Path integral Monte Carlo calculations of dense hydrogen and helium thermodynamics / P. R. Levashov, V. S. Filinov, M. Bonitz, V. E. Fortov // *Journal of Plasma Physics*. — 2006. — Vol. 72, no. 6. — P. 813–816.
5. Correlation effects in partially ionized mass asymmetric electron-hole plasmas / V. S. Filinov, H. Fehske, M. Bonitz, V. Fortov, P. R. Levashov // *Phys. Rev. E*. — 2007. — Vol. 75, no. 3. — P. 036401.
6. Monte Carlo calculations of thermodynamic properties of deuterium under high pressures / P. R. Levashov, V. S. Filinov, A. Bořan, M. Bonitz, V. E. Fortov // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2008. — Vol. 121, no. 1. — P. 012012.
7. Center-of-mass tomographic approach to quantum dynamics / V. Filinov, G. Schubert, P. Levashov, M. Bonitz, H. Fehske, V. Fortov, A. Filinov // *Physics Letters A*. — 2008. — Vol. 372, no. 30. — P. 5064–5070.

8. Thermodynamic properties and electrical conductivity of strongly correlated plasma media / V. S. Filinov, P. R. Levashov, A. V. Boţan, M. Bonitz, V. E. Fortov // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2009. — Vol. 42, no. 21. — P. 214002.
9. Ordered structure formation in 2D mass asymmetric electron–hole plasmas / V. S. Filinov, H. Fehske, M. Bonitz, V. E. Fortov, P. R. Levashov // *Physics Letters A.* — 2008. — Vol. 372, no. 31. — P. 5208–5214.
10. Pseudopotential and full-electron DFT calculations of thermodynamic properties of electrons in metals and semiempirical equations of state / P. R. Levashov, G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov, D. V. Minakov, O. P. Shemyakin, K. V. Khishchenko // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2010. — Vol. 22, no. 50. — P. 505501.
11. Thermodynamic functions of the heated electron subsystem in the field of cold nuclei / G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov, A. A. Ovechkin, P. R. Levashov, K. V. Khishchenko // *High Energy Density Physics.* — 2013. — Vol. 9, no. 2. — P. 309–314.
12. *Minakov D. V., Levashov P. R.* Melting curves of metals with excited electrons in the quasiharmonic approximation // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Vol. 92, no. 22. — P. 224102.
13. *Chentsov A. V., Levashov P. R.* Isentropic compression of deuterium by quantum molecular dynamics // *Contrib. Plasma Phys.* — 2012. — Vol. 52, no. 1. — P. 33–36.
14. Isentropic expansion of copper plasma in Mbar pressure range at “Luch” laser facility / S. A. Bel'kov, V. N. Derkach, S. G. Garanin, E. I. Mitrofanov, I. N. Voronich, V. E. Fortov, P. R. Levashov, D. V. Minakov // *J. Appl. Phys.* — 2014. — Vol. 115, no. 3. — P. 033506.
15. Quantum molecular dynamics simulation of shock-wave experiments in aluminum / D. Minakov, P. Levashov, K. Khishchenko, V. Fortov // *J. Appl. Phys.* — 2014. — Vol. 115, no. 22. — P. 223512.

16. *Minakov D., Levashov P.* Thermodynamic properties of LiD under compression with different pseudopotentials for lithium // *Computational Materials Science*. — 2016. — Vol. 114. — P. 128–134.
17. *Povarnitsyn M. E., Knyazev D. V., Levashov P. R.* Ab initio simulation of complex dielectric function for dense aluminum plasma // *Contributions to Plasma Physics*. — 2012. — Vol. 52, no. 2. — P. 145–148.
18. *Knyazev D. V., Levashov P. R.* Ab initio calculation of transport and optical properties of aluminum: Influence of simulation parameters // *Computational Materials Science*. — 2013. — Vol. 79. — P. 817–829.
19. *Knyazev D. V., Levashov P. R.* Transport and optical properties of warm dense aluminum in the two-temperature regime: Ab initio calculation and semiempirical approximation // *Phys. Plasmas*. — 2014. — Vol. 21. — P. 073302.
20. *Knyazev D. V., Levashov P. R.* Ab initio calculation of thermodynamic, transport, and optical properties of CH<sub>2</sub> plastics // *Phys. Plasmas*. — 2015. — Vol. 22. — P. 053303.
21. *Krasnova P. A., Levashov P. R.* Two-phase isochoric Stefan problem for ultrafast processes // *Int. J. Heat Mass Transfer*. — 2015. — Vol. 83. — P. 311–316.
22. Laser irradiation of thin films: Effect of energy transformation / M. E. Povarnitsyn, N. E. Andreev, P. R. Levashov, K. V. Khishchenko, D. A. Kim, V. G. Novikov, O. N. Rosmej // *Laser and Particle Beams*. — 2013. — Vol. 31, no. 4. — P. 663–671.
23. *Filinov V. S., Larkin A. S., Levashov P. R.* Uniform electron gas at finite temperature by fermionic-path-integral Monte Carlo simulations // *Phys. Rev. E*. — 2020. — Vol. 102, no. 3. — P. 033203.
24. *Kozharin A. S., Levashov P. R.* Thermodynamic coefficients of ideal Fermi gas // *Contributions to Plasma Physics*. — 2021. — Vol. 61, no. 10. — e202100139.



25. *Filinov V. S., Levashov P. R., Larkin A. S.* Thermodynamic properties of the finite-temperature electron gas by the fermionic path integral Monte Carlo method // *Phys. Plasmas*. — 2021. — Vol. 28, no. 7. — P. 073503.
26. *Хуанг К.* Статистическая механика. — Москва : Мир, 1966.
27. *Никифоров А. Ф., Новиков В. Г., Уваров В. Б.* Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы и методы расчета росселадновых пробегов и уравнений состояния. — Москва : Физико-математическая литература, 2000.
28. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. Часть I. — М. : Наука, 1995.
29. *Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — Москва : Наука, 1972.
30. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — Москва : Наука, 1966.
31. *Жарков В. Н., Калинин В. А.* Уравнения состояния твёрдых тел при высоких давлениях и температурах. — Москва : Наука, 1968.
32. *Сапожников А. Т., Першина А. В.* Полуэмпирическое уравнение состояния металлов в широком диапазоне плотностей и температур // *ВАНТ. Серия: Методики и программы численного решения задач математической физики*. — 1979. — 4(6).
33. *Бушман А. В., Фортвов В. Е.* Модели уравнения состояния вещества // *Успехи физических наук*. — 1983. — т. 140, № 6. — с. 177—232.
34. Определение транспортных и оптических свойств неидеальной плазмы твердотельной плотности при фемтосекундном лазерном воздействии / М. Б. Агранат, Н. Е. Андреев, С. И. Ашитков, М. Е. Вейсман, П. Р. Левашов, А. В. Овчинников, Д. С. Ситников, В. Е. Фортвов, К. В. Хищенко // *Письма в ЖЭТФ*. — 2007. — т. 85, № 6. — с. 328—333.

35. *Cody W. J., Thacher Jr H. C.* Rational Chebyshev approximations for Fermi-Dirac integrals of orders-1/2, 1/2 and 3/2 // *Mathematics of Computation.* — 1967. — Vol. 21, no. 97. — P. 30–40.
36. *Anita H. M.* Rational Function Approximations for Fermi-Dirac Integrals // *Astrophys. J. Suppl.* — 1993. — Vol. 84. — P. 101.
37. *Feynman R. P., Metropolis N., Teller E.* Equations of state of elements based on the generalized Fermi-Thomas theory // *Phys. Rev.* — 1949. — Vol. 75, no. 10. — P. 1561.
38. *Киржниц Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатаковская Г. В.* Статистическая модель вещества // *Успехи физических наук.* — 1975. — т. 117, № 9. — с. 3—47.
39. *Шпатаковская Г. В.* Квазиклассическая модель строения вещества // *Успехи физических наук.* — 2012. — т. 182, № 5. — с. 457—494.
40. *Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В.* Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии. Препринт 35. — Москва : ИПМ АН СССР, 1975.
41. *Dyachkov S. A., Levashov P. R.* Region of validity of the finite-temperature Thomas-Fermi model with respect to quantum and exchange corrections // *Phys. Plasmas.* — 2014. — Vol. 21, no. 5. — P. 052702.
42. *Киржниц Д. А.* Квантовые поправки к уравнению Томаса-Ферми // *ЖЭТФ.* — 1957. — т. 32, № 1. — с. 115—123.
43. *Калиткин Н. Н.* Модель атома Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками // *ЖЭТФ.* — 1960. — т. 38, № 5. — с. 1534—1540.
44. *Golden S.* Statistical theory of many-electron systems. General considerations pertaining to the Thomas-Fermi theory // *Phys. Rev.* — 1957. — Vol. 105, no. 2. — P. 604.
45. *Zink J. W.* Shell structure and the Thomas-Fermi equation of state // *Phys. Rev.* — 1968. — Vol. 176, no. 1. — P. 279.

46. *Киржниц Д. А., Шпатаковская Г. В.* Осцилляционные эффекты атомной структуры // *ЖЭТФ*. — 1972. — т. 62, № 6. — с. 2082.
47. *Киржниц Д. А., Шпатаковская Г. В.* Осцилляции упругих констант // *ЖЭТФ*. — 1974. — т. 66, № 5. — с. 1828.
48. *Гомбаи П.* Проблема многих частиц в квантовой механике. — Москва : Издательство иностранной литературы, 1952.
49. *Scott J.* LXXXII. The binding energy of the Thomas-Fermi Atom // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. — 1952. — Vol. 43, no. 343. — P. 859–867.
50. *Киржниц Д. А., Шпатаковская Г. В.* Статистическая модель вещества, исправленная в окрестности ядер // *ЖЭТФ*. — 1995. — т. 108, № 4. — с. 1238—1252.
51. *Rozsnyai B. F.* Relativistic Hartree–Fock–Slater calculations for arbitrary temperature and matter density // *Phys. Rev. A*. — 1972. — Vol. 5, no. 3. — P. 1137–1149.
52. *Орлов Н. Ю.* Метод расчёта самосогласованных потенциалов для смеси химических элементов // *Журнал вычислительной математики и математической физики*. — 1986. — т. 26, № 8. — с. 1215—1222.
53. A new quotidian equation of state (QEOS) for hot dense matter / R. M. More, K. H. Warren, D. A. Young, G. B. Zimmerman // *Phys. Fluids*. — 1988. — Vol. 31, no. 10. — P. 3059–3078.
54. Theory of the aluminum shock equation of state to 104 Mbar / D. A. Young, J. K. Wolford, F. J. Rogers, K. S. Holian // *Physics Letters A*. — 1985. — Vol. 108, no. 3. — P. 157–160.
55. *Holian K. S.* A new equation of state for aluminum // *J. Appl. Phys.* — 1986. — Vol. 59, no. 1. — P. 149–157.

56. *Kerley G. I.* Theoretical equation of state for aluminum // *International Journal of Impact Engineering*. — 1987. — Vol. 5, no. 1–4. — P. 441–449.
57. *Киржниц Д. А., Шпатаковская Г. В.* Широкодиапазонное уравнение состояния вещества на основе усовершенствованной статистической модели. Препринт 33. — Москва : ФИ РАН, 1998.
58. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика (нерелятивистская теория), 4-е изд. — М. : Наука, 1989.
59. *Matsubara T.* A new approach to quantum-statistical mechanics // *Prog. Theor. Phys.* — 1955. — Vol. 14, no. 4. — P. 351–378.
60. *Хартри Д.* Расчёты атомных структур. — М. : ИИЛ, 1960.
61. *Slater J. C.* A simplification of the Hartree–Fock method // *Phys. Rev. A.* — 1951. — Vol. 81, no. 3. — P. 385–390.
62. *Kohn W., Sham L. J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140, 4A. — A1133.
63. *Никифоров А. Ф., Новиков В. Г., Уваров В. Б.* Модифицированная модель Хартри–Фока–Слэтера для веществ с заданной температурой и плотностью // *ВАНТ. Серия: Методики и программы численного решения задач математической физики*. — 1979. — 4(6). — с. 16–26.
64. *Gupta U., Rajagopal A. K.* Inhomogeneous electron gas at nonzero temperatures: Exchange effects // *Phys. Rev. A.* — 1980. — Vol. 21, no. 6. — P. 2064.
65. *Воропинов А. И., Гандельман Г. М., Подвальный В. Г.* Электронные энергетические спектры и уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах // *Успехи физических наук*. — 1970. — т. 100, № 2. — с. 193–224.
66. *Синько Г. В.* Использование метода самосогласованного поля для расчёта термодинамических функций электронов в простых веществах // *Теплофизика высоких температур*. — 1983. — т. 21, № 6. — с. 1041–1052.

67. *Lieberman D. A.* Self-consistent field model for condensed matter // *Phys. Rev. B.* — 1979. — Vol. 20, issue 12. — P. 4981–4989.
68. Purgatorio — a new implementation of the Inferno algorithm / B. Wilson, V. Sonnad, P. Sterne, W. Isaacs // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* — 2006. — Vol. 99, no. 1–3. — P. 658–679.
69. *Овечкин А. А., Новиков В. Г., Грушин А. С.* Особенности вычисления энтропии в моделях самосогласованного поля // *Теплофизика высоких температур.* — 2011. — т. 49, № 6. — с. 845—855.
70. *Lieberman D. A.* INFERNO: A better model of atoms in dense plasmas // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* — 1982. — Vol. 27, no. 3. — P. 335–339.
71. *Fromy P., Deutsch C., Maynard G.* Thomas–Fermi-like and average atom models for dense and hot matter // *Phys. Plasmas.* — 1996. — Vol. 3, issue 3. — P. 714.
72. Equation of state, occupation probabilities and conductivities in the average atom purgatorio code / P. A. Sterne, S. B. Hansen, B. G. Wilson, W. A. Isaacs // *High Energy Density Physics.* — 2007. — Vol. 3, no. 1/2. — P. 278–282.
73. *Pain J. C.* Equation-of-state model for shock compression of hot dense matter // *Phys. Lett. A.* — 2007. — Vol. 362. — P. 120–124.
74. *Pain J. C.* Shell-structure effects on high-pressure Rankine–Hugoniot shock adiabats // *High Energy Density Physics.* — 2007. — Vol. 3. — P. 204–210.
75. RESEOS—A model of thermodynamic and optical properties of hot and warm dense matter / A. A. Ovechkin, P. A. Loboda, V. G. Novikov, A. S. Grushin, A. D. Solomyannaya // *High Energy Density Physics.* — 2014. — Vol. 13. — P. 20–33.
76. *Слэтер Д.* Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. — М. : Мир, 1978.

77. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136, 3B. — B864.
78. *Mermin N. D.* Thermal properties of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 137, 5A. — A1441.
79. Lattice constants and cohesive energies of alkali, alkaline-earth, and transition metals: Random phase approximation and density functional theory results / L. Schimka, R. Gaudoin, J. Klimeš, M. Marsman, G. Kresse // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87, no. 21. — P. 214102.
80. *Car R., Parrinello M.* Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // *Phys. Rev. Lett.* — 1985. — Vol. 55, no. 22. — P. 2471.
81. Bipolarons in metal-metal halide solutions / E. Fois, A. Selloni, M. Parrinello, R. Car // *The Journal of Physical Chemistry.* — 1988. — Vol. 92, no. 11. — P. 3268–3273.
82. *Kato T.* On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics // *Comm. Pure Appl. Math.* — 1957. — Vol. X. — P. 151–177.
83. *Yang W.* Ab initio approach for many-electron systems without invoking orbitals: An integral formulation of density-functional theory // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Vol. 59, no. 14. — P. 1569.
84. *Clerouin J., Pollock E. L., Zerah G.* Thomas-Fermi molecular dynamics // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 46, issue 8. — P. 5130–5137.
85. *Clérouin J., Bernard S.* Dense hydrogen plasma: Comparison between models // *Phys. Rev. E.* — 1997. — Vol. 56, no. 3. — P. 3534.
86. *Lambert F., Clérouin J., Zérah G.* Very-high-temperature molecular dynamics // *Phys. Rev. E.* — 2006. — Vol. 73, issue 1. — P. 016403.
87. *Lambert F., Clérouin J., Mazevet S.* Structural and dynamical properties of hot dense matter by a Thomas-Fermi-Dirac molecular dynamics // *EPL (Europhysics Letters).* — 2006. — Vol. 75, no. 5. — P. 681.

88. *Karasiev V. V., Trickey S. B.* Issues and challenges in orbital-free density functional calculations // *Computer Physics Communications*. — 2012. — Vol. 183, no. 12. — P. 2519–2527.
89. Combining Kohn-Sham and orbital-free density-functional theory for Hugoniot calculations to extreme pressures / D. Sheppard, J. D. Kress, S. Crockett, L. A. Collins, M. P. Desjarlais // *Phys. Rev. E*. — 2014. — Vol. 90, issue 6. — P. 063314.
90. *Филинов В. С.* Применение метода Монте-Карло к исследованию неидеальных слабо вырожденных ферми-систем // *Теплофизика высоких температур*. — 1975. — т. 13, № 6. — с. 1146—1152.
91. *Замалин В. М., Норман Г. Э., Филинов В. С.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. — М. : Наука, 1977.
92. 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.
93. *Dornheim T., Groth S., Bonitz M.* The uniform electron gas at warm dense matter conditions // *Physics Reports*. — 2018. — Vol. 744. — P. 1–86.
94. *Ceperley D. M.* Path integrals in the theory of condensed helium // *Rev. Mod. Phys.* — 1995. — Vol. 67, no. 2. — P. 279.
95. *Militzer B., Pollock E. L.* Variational density matrix method for warm, condensed matter: Application to dense hydrogen // *Phys. Rev. E*. — 2000. — Vol. 61, no. 4. — P. 3470.
96. Thermodynamic properties and plasma phase transition in dense hydrogen / V. S. Filinov, M. Bonitz, V. E. Fortov, W. Ebeling, P. Levashov, M. Schlages // *Contrib. Plasma Phys.* — 2004. — Vol. 44, no. 5/6. — P. 388–394.
97. *Militzer B., Ceperley D. M.* Path integral Monte Carlo simulation of the low-density hydrogen plasma // *Phys. Rev. E*. — 2001. — Vol. 63, no. 6. — P. 066404.

98. *Militzer B.* Path integral Monte Carlo and density functional molecular dynamics simulations of hot, dense helium // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79, no. 15. — P. 155105.
99. Comparison of path integral Monte Carlo simulations of helium, carbon, nitrogen, oxygen, water, neon, and silicon plasmas / К. P. Driver, F. Soubiran, S. Zhang, B. Militzer // *High Energy Density Physics.* — 2017. — Vol. 23. — P. 81–89.
100. *Driver K. P., Soubiran F., Militzer B.* Path integral Monte Carlo simulations of warm dense aluminum // *Phys. Rev. E.* — 2018. — Vol. 97, no. 6. — P. 063207.
101. *Иосилевский И. Л., Грязнов В. К.* О сравнительной точности термодинамического описания свойств газовой плазмы в приближениях Томаса–Ферми и Саха // *ТВТ.* — 1981. — т. 19, вып. 6. — с. 1121—1126.
102. *Brachman M. K.* Thermodynamic functions on the generalized Fermi–Thomas theory // *Phys. Rev.* — 1951. — Vol. 84. — P. 1263.
103. *Gilvarry J. J.* Thermodynamics of the Thomas–Fermi atom at low temperature // *Phys. Rev.* — 1954. — Vol. 96, no. 4. — P. 934–943.
104. URL: <http://www.gnu.org/software/gsl>.
105. *Баско М. М.* Уравнение состояния металлов в приближении среднего иона // *Теплофизика высоких температур.* — 1985. — т. 23, № 3. — с. 483—491.
106. *Lomonosov I. V.* Multi-phase equation of state for aluminum // *Las. Part. Beams.* — 2007. — Dec. — Vol. 25, issue 04. — P. 567–584.
107. *Фортвов В. Е., Ломоносов И. В.* Я.Б. Зельдович и проблемы уравнений состояния вещества в экстремальных условиях // *Усп. физ. наук.* — 2014. — т. 184, № 3. — с. 231—245.



108. *Волков Н. Б., Чингина Е. А.* Термодинамическое описание твердого и жидкого состояний металла и фазовых переходов кристалл-жидкость и жидкость-пар при интенсивном импульсном энергоотводе // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2014. — т. 57, № 12—2. — с. 146—151.
109. *Ломоносов И. В., Фортва С. В.* Широкодиапазонные полуэмпирические уравнения состояния вещества для численного моделирования высокоэнергетических процессов // Теплофизика высоких температур. — 2017. — т. 55, № 4. — с. 596—626.
110. *Shpatakovskaya G. V., Kuz'menkov E. A.* Shell effects in the equation of state of metals // International journal of thermophysics. — 1992. — Vol. 13, no. 2. — P. 315–329.
111. *Хищенко К. В.* Уравнение состояния магния в области высоких давлений // Письма в ЖТФ. — 2004. — т. 30, № 19. — с. 65—71.
112. *Калиткин Н. Н., Говорухина И. А.* Интерполяционные формулы холодного сжатия веществ // Физика твердого тела. — 1965. — т. 7, № 2. — с. 355—362.
113. *Бушман А. В., Ломоносов И. В., Фортва В. Е.* Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. — Черноголовка : ИХФЧ РАН, 1992.
114. Ударная сжимаемость алюминия при  $P \geq 1$  Гбар / А. С. Владимиров, Н. П. Волошин, В. Н. Ногин, А. В. Петровцев, В. А. Симоненко // Письма в ЖЭТФ. — 1984. — т. 39, № 2. — с. 69—72.
115. Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности / Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, И. П. Дудоладов, Е. А. Дынин, Р. Ф. Трунин, Б. С. Чекин // ПМТФ. — 1981. — т. 2. — с. 3—34.

116. Экспериментальное изучение оболочечных эффектов на ударных адиабатах конденсированных веществ / Е. Н. Аврорин, Б. К. Водолага, Н. П. Волошин, Г. В. Коваленко, В. Ф. Куропатенко, В. А. Симоненко, Б. Т. Черноволюк // ЖЭТФ. — 1987. — т. 93, 2(8). — с. 613—626.
117. Экспериментальное изучение термодинамики плотной плазмы металлов при высоких концентрациях энергии / Б. Л. Глушак, А. П. Жарков, М. В. Жерноклетов, В. Я. Терновой, А. С. Филимонов, В. Е. Фортов // ЖЭТФ. — 1989. — т. 96, № 4. — с. 1301—1318.
118. Near-absolute Hugoniot measurements in aluminum to 500 GPa using a magnetically accelerated flyer plate technique / M. D. Knudson, R. W. Lemke, D. B. Hayes, C. A. Hall, C. Deeney, J. R. Asay // J. Appl. Phys. — 2003. — Vol. 94, no. 7. — P. 4420–4431.
119. *Marsh S. P.* LASL Shock Hugoniot Data. — Berkeley : Univ. California Press, 1980.
120. *Mitchell A. C., Nellis W. J.* Shock compression of aluminum, copper and tantalum // J. Appl. Phys. — 1981. — Vol. 52. — P. 3363–3374.
121. Абсолютные измерения ударной сжимаемости алюминия при давлениях  $P > 1$  ТПа / В. А. Симоненко, Н. П. Волошин, А. С. Владимиров, А. П. Нагибин, В. Н. Ногин, В. А. Попов, В. А. Василенко, Ю. А. Шойдин // ЖЭТФ. — 1985. — т. 88, № 4. — с. 1452—1459.
122. Новые данные по сжимаемости алюминия плексигласа и кварца, полученные в условиях сильной ударной волны подземного ядерного взрыва / Р. Ф. Трунин, М. А. Подурец, Г. В. Симаков, Л. В. Попов, А. Г. Севастьянов // ЖЭТФ. — 1995. — т. 108, 3(9). — с. 851—861.
123. *Трунин Р. Ф., Панов Н. Б., Медведев А. Б.* Ударная сжимаемость железа, алюминия и тантала при терапаскальных давлениях // Хим. физика. — 1995. — т. 14, № 2/3. — с. 97—99.

124. Трунин Р. Ф., Панов Н. Б., Медведев А. Б. Сжимаемость железа, алюминия, молибдена, титана и тантала при давлениях ударных волн 1–2.5 ТПа // Письма в ЖЭТФ. — 1995. — т. 62, № 7. — с. 572—575.
125. Dynamical compression of porous metals and equation of state with variable heat capacity at high temperatures / S. B. Kormer, A. I. Funtikov, V. D. Urlin, A. N. Kolesnikova // JETP Lett. — 1962. — Vol. 42, no. 3. — P. 686–702.
126. Баканова А. А., Дудолодов И. П., Сутулов Ю. Н. Ударная сжимаемость пористых вольфрама, молибдена, меди и алюминия в области низких давлений // ПМТФ. — 1974. — т. 2. — с. 117—122.
127. *van Thiel M.* Compendium of shock wave data. Lawrence Livermore Laboratory Report UCRL–50108. — Livermore, 1977.
128. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ / Р. Ф. Трунин, Л. Ф. Гударенко, М. В. Жерноклетов, Г. В. Симаков. — Саров : РФЯЦ–ВНИИЭФ, 2006.
129. Изэнтропы расширения алюминия, железа, молибдена, свинца и тантала / М. В. Жерноклетов, Г. В. Симаков, Ю. Н. Сутулов, Р. Ф. Трунин // ТВТ. — 1995. — т. 33, № 1. — с. 40—43.
130. Об испарении ударно-сжатых металлов при расширении / А. А. Баканова, М. В. Дудолодов, М. В. Жерноклетов, В. Н. Зубарев, Г. В. Симаков // ПМТФ. — 1983. — т. 2. — с. 76—81.
131. *Knudson M. D., Asay J. R., Deeney C.* Adiabatic release measurements in aluminum from 240– to 500–GPa states on the principal Hugoniot // J. Appl. Phys. — 2005. — Vol. 97. — P. 073514.
132. Изэнтропическая сжимаемость алюминия, меди, свинца и железа при высоких давлениях / Л. В. Альтшулер, С. Б. Кормер, М. И. Бражник, Л. А. Владимиров, М. П. Сперанская, А. И. Фунтиков // ЖЭТФ. — 1960. — т. 38, № 4. — с. 1061—1073.

133. *Neal T.* Mach waves and reflected rarefactions in aluminum // *J. Appl. Phys.* — 1975. — Vol. 46. — P. 2521–2527.
134. *McQueen R. G., Fritz J. N., Morris C. E.* The velocity of sound behind strong shock waves in 2024 Al // *Shock Waves in Condensed Matter–83* / ed. by J. R. Asay, R. A. Graham, G. K. Straub. — Amsterdam : North Holland, 1984. — P. 95–98.
135. *Шпатаковская Г. В.* К теории ионизации оболочек атома. Препринт 67. — Москва : ИПМ АН СССР, 1983.
136. Equation of state modeling with pseudoatom molecular dynamics / A. A. Ovechkin, P. A. Loboda, A. L. Falkov, P. A. Sapozhnikov // *Phys. Rev. E.* — 2021. — Vol. 103. — P. 053206.
137. *Трунин Р. Ф.* Ударная сжимаемость конденсированных веществ в мощных ударных волнах подземных ядерных взрывов // *УФН.* — 1994. — т. 164, № 11. — с. 1215—1237.
138. Измерение ударной сжимаемости железа, меди, свинца и титана при давлениях в 20 ГПа / Р. Ф. Трунин, Л. А. Илькаева, М. А. Подурец, Л. В. Попов, Б. В. Печенкин, Л. В. Прохоров, А. Г. Севастьянов, В. В. Хрусталева // *ТВТ.* — 1994. — т. 32, № 5. — с. 692—695.
139. *Ragan C. E.* Shock-wave experiments at threefold compression // *Phys. Rev. A.* — 1984. — Vol. 29, no. 3. — P. 1391–1402.
140. *Альтшулер Л. В., Чекин Б. С.* Метрология импульсных давлений // Сборник докладов 1-го Всесоюзного симпозиума по импульсным давлениям. — М. : ВНИИФТРИ, 1974. — с. 5—22.
141. Экспериментальная проверка модели Томаса–Ферми для металлов при высоком давлении / Р. Ф. Трунин, М. А. Подурец, Г. В. Симаков, Л. В. Попов, Б. Н. Моисеев // *ЖЭТФ.* — 1972. — т. 62, № 3. — с. 1043—1048.

142. Ударные адиабаты при сверхвысоких давлениях / Л. В. Альтшулер, Н. Н. Калиткин, Л. В. Кузьмина, Б. С. Чекин // ЖЭТФ. — 1977. — т. 72, № 1. — с. 317—325.
143. Ударная сжимаемость и уравнение состояния меди в области высоких давлений / В. Н. Зубарев, М. А. Подурец, Л. В. Попов, Г. В. Симаков, Р. Ф. Трунин // Детонация. — Черноголовка : ОИХФ АН СССР, 1978. — с. 61—65.
144. Изэнтропы разгрузки и уравнение состояния металлов при высоких плотностях энергии / Л. В. Альтшулер, А. В. Бушман, М. В. Жерноклетов, В. Н. Зубарев, А. А. Леонтьев, В. Е. Фортов // ЖЭТФ. — 1980. — т. 78. — с. 741—760.
145. Сжимаемость пористых металлов в ударных волнах / Р. Ф. Трунин, Г. В. Симаков, Ю. Н. Сутулов, А. Б. Медведев, Б. Д. Рогозкин, Ю. Е. Федоров // ЖЭТФ. — 1989. — т. 96, № 9. — с. 1024—1038.
146. Ударное сжатие пористых железа, меди и вольфрама и их уравнение состояния в области терапаскальных давлений / Р. Ф. Трунин, А. Б. Медведев, А. И. Фунтиков, М. А. Подурец, Г. В. Симаков, А. Г. Севастьянов // ЖЭТФ. — 1989. — т. 95. — с. 631—641.
147. *Алексеев Ю. Л., Ратников Б. П., Рыбаков А. П.* Ударные адиабаты пористых металлов // ПМТФ. — 1971. — т. 2. — с. 101—106.
148. *Жерноклетов М. В., Зубарев В. Н., Сутулов Ю. Н.* Адиабаты пористых образцов и изэнтропы расширения сплошной меди // ПМТФ. — 1984. — т. 1. — с. 119—123.
149. *Nellis W. J., Mitchell A. C., Young D. A.* Equation-of-state measurements for aluminum, copper, and tantalum in the pressure range 80–440 GPa (0.8–4.4 Mbar) // J. Appl. Phys. — 2003. — Vol. 93, no. 1. — P. 304–310.

150. *Hayes D., Hixson R. S., McQueen R. G.* High pressure elastic properties, solid-liquid phase boundary and liquid equation of state from release wave measurements in shock-loaded copper // *Shock Compression of Condensed Matter—1999* / ed. by M. D. Furnish, L. C. Chhabildas, R. S. Hixson. — New York : Melville, 2000. — P. 483–488.
151. *Skidmore I. C., Morris E.* Experimental equation-of-state data for uranium and its interpretation in the critical region // *Thermodynamics of Nuclear Materials*. — Vienna : IAEA, 1962. — P. 173–216.
152. *Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Дудолодов И. П.* Влияние электронной структуры на сжимаемость металлов при высоких давлениях // *ЖЭТФ*. — 1967. — т. 53. — с. 1967—1976.
153. *Isbell W. H., Shipman F. H., Jones A. H.* Hugoniot equation of state measurements for eleven materials to five megabars. Tech. rep. / General Motors Corp., Mat. Sci. Lab. — 1968.
154. The equation of state of solids from shock wave studies / R. G. McQueen, S. P. Marsh, J. W. Taylor, J. N. Fritz, W. Carter // *High Velocity Impact Phenomena*. — New York : Academic Press, 1970. — P. 293–417.
155. *McQueen R. G., Marsh S. P.* Equation of state for nineteen metallic elements // *J. Appl. Phys.* — 1960. — Vol. 31. — P. 1253–1269.
156. *Крупников К. К., Бражник М. И., Крупникова В. П.* Ударное сжатие пористого вольфрама // *ЖЭТФ*. — 1962. — т. 42, № 3. — с. 675—685.
157. *Jones A. H., Isbell W. H., Maiden C. J.* Measurements of the very high-pressure properties of materials using a light-gas gun // *J. Appl. Phys.* — 1966. — Vol. 37. — P. 3493–3499.
158. *Ragan C. E.* Shock compression measurements at 1 to 7 TPa // *Phys. Rev. A*. — 1982. — Vol. 25, no. 6. — P. 3360–3375.

159. *Hixson R. S., Fritz J. N.* Shock compression of tungsten and molybdenum // *J. Appl. Phys.* — 1992. — Vol. 71, no. 4. — P. 1721–1728.
160. *Boade R. R.* Dynamic compression of porous tungsten // *J. Appl. Phys.* — 1969. — Vol. 40. — P. 3781–3792.
161. Shock-wave compressions of twenty-seven metals equations of state of metals / *J. M. Walsh, M. H. Rice, R. G. McQueen, F. L. Yarger* // *Phys. Rev.* — 1957. — Vol. 108. — P. 196–216.
162. *Альтшулер Л. В., Крупников К. К., Бражник М. И.* Динамическая сжимаемость металлов при давлениях от четырех тысяч до четырех миллионов атмосфер // *ЖЭТФ.* — 1958. — т. 34, № 3. — с. 886—893.
163. *Gudkova T. V., Zharkov V. N.* Models of Jupiter and Saturn after Galileo mission // *Planet. Space Sci.* — 1999. — Vol. 47, no. 10/11. — P. 1201–1210.
164. *Saumon D., Chabrier G.* Fluid hydrogen at high density: Pressure ionization // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 46, no. 4. — P. 2084.
165. *Saumon D., Chabrier G., Van Horn H. M.* An equation of state for low-mass stars and giant planets // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* — 1995. — Vol. 99. — P. 713.
166. *Nellis W. J.* Metallization of fluid hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar): implications for Jupiter // *Planet. Space Sci.* — 2000. — Vol. 48, no. 7/8. — P. 671–677.
167. *Норман Г. Э., Старостин А. Н.* Термодинамика сильно неидеальной плазмы // *Теплофизика высоких температур.* — 1970. — т. 8, № 2. — с. 413—438.
168. *Эбелинг В., Крефт В.-Д., Кремн Д.* Теория связанных состояний и ионизационного равновесия в плазме и твердом теле. — М. : Мир, 1979.
169. Phase transition in a strongly nonideal deuterium plasma generated by quasi-isentropic compression at megabar pressures / *V. E. Fortov, R. I. Ilkaev, V. A. Arinin, V. V. Burtzev, V. A. Golubev, I. L. Iosilevskiy, V. V. Khrustalev, A. L.*

- Mikhailov, M. A. Mochalov, V. Y. Ternovoi, [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99, no. 18. — P. 185001.
170. *Lorenzen W., Holst B., Redmer R.* First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82, no. 19. — P. 195107.
171. Evidence for a first-order liquid-liquid transition in high-pressure hydrogen from ab initio simulations / M. A. Morales, C. Pierleoni, E. Schwegler, D. M. Ceperley // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* — 2010. — Vol. 107, no. 29. — P. 12799–12803.
172. Ионизация давлением неидеальной плазмы в мегабарном диапазоне динамических давлений / В. Е. Фортов, В. Я. Терновой, М. В. Жерноклетов, М. А. Мочалов, А. Л. Михайлов, А. С. Филимонов, А. А. Пяллинг, В. Б. Минцев, В. К. Грязнов, И. Л. Иосилевский // *ЖЭТФ.* — 2003. — т. 124, № 2. — с. 288—309.
173. Quantum statistics of charged particle systems / W.-D. Kraeft, D. Kremp, W. Ebeling, G. Röpke. — Springer, 1986.
174. *Фейнман Р.* Статистическая механика. Курс лекций. — М. : Мир, 1978.
175. Plasma phase transition in dense hydrogen and electron–hole plasmas / V. S. Filinov, M. Bonitz, P. Levashov, V. E. Fortov, W. Ebeling, M. Schlanges, S. W. Koch // *J. Phys. A.* — 2003. — Vol. 36, no. 22. — P. 6069.
176. Thermodynamics of Hydrogen and Hydrogen-Helium Plasmas: Path Integral Monte Carlo Calculations and Chemical Picture / V. S. Filinov, P. R. Levashov, M. Bonitz, V. E. Fortov // *Contrib. Plasma Phys.* — 2005. — Vol. 45, no. 3/4. — P. 258–265.
177. *Binder K., Ciccotti G.* Monte Carlo and molecular dynamics of condensed matter systems. Vol. 49. — Bologna : Compositori, 1996.



178. *Ebeling W., Hoffmann H. J., Kelbg G.* Quantenstatistik des Hochtemperatur-Plasmas im thermodynamischen Gleichgewicht // Beiträge aus der Plasmaphysik. — 1967. — Jg. 7, Nr. 3. — S. 233–248.
179. Экспериментальное определение условий перехода в проводящее состояние атмосферы Юпитера / В. Я. Терновой, С. В. Квитов, А. А. Пяллинг, А. С. Филимонов, В. Е. Фортов // Письма в ЖЭТФ. — 2004. — т. 79, № 1. — с. 8—11.
180. *Schlages M., Bonitz M., Tschtschjan A.* Plasma Phase Transition in Fluid Hydrogen-Helium Mixtures // Contributions to Plasma Physics. — 1995. — Vol. 35, no. 2. — P. 109–125.
181. Thermodynamic properties and electrical conductivity of hydrogen under multiple shock compression to 150 GPa / V. Y. Ternovoi, A. S. Filimonov, V. E. Fortov, S. V. Kvitov, D. N. Nikolaev, A. A. Pyalling // Physica B: Condensed Matter. — 1999. — Vol. 265, no. 1–4. — P. 6–11.
182. *Weir S. T., Mitchell A. C., Nellis W. J.* Metallization of Fluid Molecular Hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar) // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 76, issue 11. — P. 1860–1863.
183. Thermophysical properties of helium under multiple shock compression / V. Y. Ternovoi, A. S. Filimonov, A. A. Pyalling, V. B. Mintsev, V. E. Fortov // AIP Conference Proceedings. Vol. 620. — AIP. 2002. — P. 107–110.
184. Thermophysical properties of hot dense plasmas / W. Ebeling, A. Förster, V. E. Fortov, V. K. Gryaznov, A. Y. Polishchuk. — 1991.
185. *Mazzola G., Yunoki S., Sorella S.* Unexpectedly high pressure for molecular dissociation in liquid hydrogen by electronic simulation // Nat. Commun. — 2014. — Vol. 5. — P. 3487.
186. *Preisling M., Redmer R.* Nonmetal-to-metal transition in dense fluid helium // Contrib. Plasma Phys. — 2021. — Vol. 61. — e202100105.

187. *Becke A. D.* Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics // *The Journal of chemical physics*. — 2014. — Vol. 140, no. 18. — 18A301.
188. *Dirac P. A.* Quantum mechanics of many-electron systems // *Proc. R. Soc. Lond. A*. — 1929. — Vol. 123, no. 792. — P. 714–733.
189. *Thomas L. H.* The calculation of atomic fields // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Vol. 23. — Cambridge University Press. 1927. — P. 542–548.
190. *Fermi E.* A statistical method for the determination of some atomic properties // *Rend. Accad. Naz. Lincei*. — 1927. — Vol. 6. — P. 602–607.
191. *Dirac P. A. M.* Note on exchange phenomena in the Thomas atom. — 1930.
192. *Van Vleck J. H.* Nonorthogonality and ferromagnetism // *Phys. Rev.* — 1936. — Vol. 49, no. 3. — P. 232.
193. *Kohn W.* Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals // *Rev. Mod. Phys.* — 1999. — Vol. 71, no. 5. — P. 1253.
194. *Teller E.* On the stability of molecules in the Thomas–Fermi theory // *Rev. Mod. Phys.* — 1962. — Vol. 34, no. 4. — P. 627.
195. *Martin R. M.* *Electronic structure: basic theory and practical methods*. — Cambridge university press, 2004.
196. *Kryachko E. S., Ludeña E. V.* Density functional theory: Foundations reviewed // *Phys. Rep.* — 2014. — Vol. 544, no. 2. — P. 123–239.
197. *Parr R. G., Yang W.* Density-functional theory of the electronic structure of molecules // *Ann. Rev. Phys. Chem.* — 1995. — Vol. 46, no. 1. — P. 701–728.
198. *Levy M.* Electron densities in search of Hamiltonians // *Phys. Rev. A*. — 1982. — Vol. 26, no. 3. — P. 1200–1208.

199. *Lieb E. H.* Density functionals for Coulomb systems // *Int. J. Quant. Chem.* — 1983. — Vol. 24, no. 3. — P. 243–277.
200. *Perdew J. P., Ruzsinszky A., Tao J.* Prescription for the design and selection of density functional approximations: more constraint satisfaction with fewer fits // *J. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 123. — P. 062201.
201. Density functional theory is straying from the path toward the exact functional / *M. G. Medvedev, I. S. Bushmarinov, J. Sun, J. P. Perdew, K. A. Lyssenko* // *Science*. — 2017. — Vol. 355, no. 6320. — P. 49–52.
202. *Schwerdtfeger P.* The pseudopotential approximation in electronic structure theory // *ChemPhysChem*. — 2011. — Vol. 12. — P. 3143–3155.
203. *Hamann D. R., Schlüter M., Chiang C.* Norm-conserving pseudopotentials // *Phys. Rev. Lett.* — 1979. — Vol. 43, no. 20. — P. 1494.
204. *Vanderbilt D.* Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // *Phys. Rev. B*. — 1990. — Vol. 41, no. 11. — P. 7892.
205. *Blöchl P. E.* Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B*. — 1994. — Vol. 50, no. 24. — P. 17953.
206. *Kresse G., Joubert D.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Vol. 59, no. 3. — P. 1758.
207. Reproducibility in density functional theory calculations of solids / *K. Lejaeghe* [et al.] // *Science*. — 2016. — Vol. 351, no. 6280.
208. *Саврасов С. Ю., Максимов Е. Г.* Расчёты динамики решетки кристаллов из первых принципов // *УФН*. — 1995. — т. 165, № 7. — с. 773—797.
209. Molecular Dynamics and ab initio Total Energy Calculations / *M. C. Payne, J. D. Joannopoulos, D. C. Allan, M. P. Teter, D. H. Vanderbilt* // *Phys. Rev. Lett.* — 1986. — Vol. 56, issue 24. — P. 2656–2656.

210. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients / M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos // *Rev. Mod. Phys.* — 1992. — Vol. 64, issue 4. — P. 1045–1097.
211. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 47, no. 1. — P. 558.
212. *Kresse G., Hafner J.* Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48, no. 17. — P. 13115.
213. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, issue 16. — P. 11169–11186.
214. *Savrasov S. Y.* Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54, issue 23. — P. 16470–16486.
215. *Sin'ko G. V., Smirnov N. A.* Structural transitions in indium under high pressure: Ab initio electronic structure calculations // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74, issue 13. — P. 134113.
216. *Kresse G., Furthmüller J.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comp. Mat. Sci.* — 1996. — Vol. 6, no. 1. — P. 15–50.
217. *Wang Y., Perdew J. P.* Correlation hole of the spin-polarized electron gas, with exact small-wave-vector and high-density scaling // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Vol. 44, issue 24. — P. 13298–13307.
218. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 46, issue 11. — P. 6671–6687.

219. *Blöchl P. E., Jepsen O., Andersen O. K.* Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 49, issue 23. — P. 16223–16233.
220. *Gunnarsson O., Lundqvist B. I.* Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism // *Phys. Rev. B.* — 1976. — Vol. 13, issue 10. — P. 4274–4298.
221. *Barth U. von, Hedin L.* A local exchange-correlation potential for the spin polarized case // *J. Phys. C: Sol. State Phys.* — 1972. — Vol. 5, no. 13. — P. 1629.
222. *Zhang Y., Maginn E. J.* A comparison of methods for melting point calculation using molecular dynamics simulations // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 136, no. 14. — P. 144116.
223. Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases / *J. R. Morris, C. Z. Wang, K. M. Ho, C. T. Chan* // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 49, issue 5. — P. 3109–3115.
224. Lattice instabilities in metallic elements / *G. Grimvall, B. Magyari-Köpe, V. Ozoliņš, K. A. Persson* // *Rev. Mod. Phys.* — 2012. — Vol. 84, issue 2. — P. 945–986.
225. *Lindemann F. A.* The calculation of molecular vibration frequencies // *Zeitschr. Physik.* — 1910. — Vol. 11. — P. 609–612.
226. *Gilvarry J. J.* The Lindemann and Grüneisen Laws // *Phys. Rev.* — 1956. — Vol. 102, issue 2. — P. 308–316.
227. *Ross M.* Generalized Lindemann Melting Law // *Phys. Rev.* — 1969. — Vol. 184, issue 1. — P. 233–242.
228. *Simon F. E., Glatzel G.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem.* — 1929. — Vol. 178. — P. 309.

229. *Kraut E. A., Kennedy G. C.* New Melting Law at High Pressures // *Phys. Rev.* — 1966. — Vol. 151, issue 2. — P. 668–675.
230. *Hoover W. G., Ross M.* Statistical Theories of Melting // *Contemp. Phys.* — 1971. — Vol. 12, issue 4. — P. 339–354.
231. *Стушов С. М.* Термодинамика плавления простых веществ // *УФН.* — 1974. — т. 114, № 1. — с. 3—40.
232. *Grimvall G.* Characteristic quantities and dimensional analysis // *Sci. Model. Simul.* — 2008. — Vol. 15. — P. 21.
233. *Wolf G. H., Jeanloz R.* Lindemann Melting Law: Anharmonic Correction and Test of Its Validity for Minerals // *J. Geophys. Res.* — 1984. — Vol. 89, B9. — P. 7821–7835.
234. Effect of Intense Laser Irradiation on the Lattice Stability of Semiconductors and Metals / *V. Recoules, J. Clérouin, G. Zérah, P. M. Anglade, S. Mazevet* // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Vol. 96, issue 5. — P. 055503.
235. *Lin Z., Zhigilei L. V., Celli V.* Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Vol. 77, issue 7. — P. 075133.
236. Atomistic Modelling and Simulation of Warm Dense Matter. Conductivity and Reflectivity / *G. Norman, I. Saitov, V. Stegailov, P. Zhilyaev* // *Contributions to Plasma Physics.* — 2013. — Vol. 53, no. 4/5. — P. 300–310.
237. *Петров Ю. В., Иногамов Н. А.* Снятие моттовского межзонного s–d-увеличения электросопротивления никеля и платины за счет возбуждения электронов фемтосекундным лазерным импульсом // *Письма в ЖЭТФ.* — 2013. — т. 98, № 5. — с. 316—322.

238. *Петров Ю. В., Inogatov Н. А., Мигдал К. П.* Теплопроводность и коэффициент электрон-ионного теплообмена в конденсированных средах с сильно возбужденной электронной подсистемой // Письма в ЖЭТФ. — 2013. — т. 97, № 1. — с. 24—31.
239. The Formation of Warm Dense Matter: Experimental Evidence for Electronic Bond Hardening in Gold / R. Ernstorfer, M. Harb, C. T. Hebeisen, G. Sciaini, T. Dartigalongue, R. J. D. Miller // Science. — 2009. — Vol. 323. — P. 1033.
240. Nonthermal solid-to-solid phase transitions in tungsten / Y. Giret, S. L. Daraszewicz, D. M. Duffy, A. L. Shluger, K. Tanimura // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 90, issue 9. — P. 094103.
241. Ab initio calculation of lattice dynamics and thermodynamic properties of beryllium / F. Luo, L.-C. Cai, X.-R. Chen, F.-Q. Jing, D. Alfè // J. Appl. Phys. — 2012. — Vol. 111, no. 5. — P. 053503.
242. *Ab initio* thermodynamics beyond the quasiharmonic approximation: W as a prototype / S. Xiang, F. Xi, Y. Bi, J. Xu, H. Geng, L. Cai, F. Jing, J. Liu // Phys. Rev. B. — 2010. — Vol. 81, issue 1. — P. 014301.
243. *Cebulla D., Redmer R.* Ab initio simulations of MgO under extreme conditions // Phys. Rev. B. — 2014. — Vol. 89, issue 13. — P. 134107.
244. *Yildirim T., Harris A. B.* Lattice dynamics of solid C<sub>60</sub> // Phys. Rev. B. — 1992. — Vol. 46, issue 12. — P. 7878–7896.
245. *Лепёшкин С. В., Магницкая М. В., Максимов Е. Г.* Lattice dynamics and melting features of Li and Na // Письма в ЖЭТФ. — 2009. — т. 89, № 11. — с. 688—693.
246. *Volkov N. B., Chingina E. A.* Electron and phonon spectra dynamics and features of phase transitions in sodium at  $P = 0\text{--}100$  GPa // Journal of Physics: Conference Series. — 2017. — Vol. 830, no. 1. — P. 012036.

247. *Medvedev D. M., Pempov Yu. B.* Dependence of the phonon spectrum of a metal on electron temperature in a nonequilibrium electron-phonon system // *ЖЭТФ*. — 1999. — т. 115, № 1. — с. 231—242.
248. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — P. 3865.
249. *Togo A., Tanaka I.* First principles phonon calculations in materials science // *Scripta Materialia*. — 2015. — т. 108. — с. 1—5.
250. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005 / ed. by D. R. Lide.* — CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
251. *Moriarty J. A., Young D. A., Ross M.* Theoretical study of the aluminum melting curve to very high pressure // *Phys. Rev. B.* — 1984. — Vol. 30, issue 2. — P. 578–588.
252. *Mei J., Davenport J. W.* Free-energy calculations and the melting point of Al // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 46, issue 1. — P. 21–25.
253. *Wijs G. A. de, Kresse G., Gillan M. J.* First-order phase transitions by first-principles free-energy calculations: The melting of Al // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 57, issue 14. — P. 8223–8234.
254. *Jesson B. J., Madden P. A.* Ab initio determination of the melting point of aluminum by thermodynamic integration // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 113, no. 14. — P. 5924–5934.
255. *Alfè D.* First-principles simulations of direct coexistence of solid and liquid aluminum // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68, issue 6. — P. 064423.
256. Simple calculation of *ab initio* melting curves: Application to aluminum / G. Robert, P. Legrand, P. Arnault, N. Desbiens, J. Clérouin // *Phys. Rev. E.* — 2015. — Vol. 91, issue 3. — P. 033310.



257. *Boehler R., Ross M.* Melting curve of aluminum in a diamond cell to 0.8 Mbar: implications for iron // *Earth Planet. Sci. Lett.* — 1997. — Vol. 153, no. 3/4. — P. 223–227.
258. *Hänström A., Lazor P.* High pressure melting and equation of state of aluminium // *J. Alloys and Compounds.* — 2000. — Vol. 305, no. 1/2. — P. 209–215.
259. *Errandonea D.* The melting curve of ten metals up to 12 GPa and 1600 K // *J. Appl. Phys.* — 2010. — Vol. 108, no. 3. — P. 033517.
260. *Shaner J. W., Brown J. M., G. M. R.* // *High Pressure in Science and Technology.* — North Holland, Amsterdam, 1984.
261. *Vočadlo L., Alfè D.* *Ab initio* melting curve of the fcc phase of aluminum // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 65, issue 21. — P. 214105.
262. Melting curve of aluminum up to 300 GPa obtained through *ab initio* molecular dynamics simulations / J. Bouchet, F. Bottin, G. Jomard, G. Zérah // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80, issue 9. — P. 094102.
263. *Akella J., Kennedy G. C.* Melting of gold, silver, and copper—proposal for a new high-pressure calibration scale // *J. Geophys. Res.* — 1971. — Vol. 76, no. 20. — P. 4969–4977.
264. *Errandonea D.* High-pressure melting curves of the transition metals Cu, Ni, Pd, and Pt // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87, issue 5. — P. 054108.
265. Melting of Copper and Nickel at High Pressure: The Role of *d* Electrons / S. Japel, B. Schwager, R. Boehler, M. Ross // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 95, issue 16. — P. 167801.
266. Melting curve of copper measured to 16 GPa using a multi-anvil press / H. Brand, D. P. Dobson, L. Vočadlo, I. G. Wood // *High Pres. Res.* — 2006. — Vol. 26, no. 3. — P. 185–191.

267. *Ab initio* melting curve of copper by the phase coexistence approach / L. Vočadlo, D. Alfè, G. D. Price, M. J. Gillan // *J. Chem. Phys.* — 2004. — Vol. 120, no. 6. — P. 2872–2878.
268. *Hieu H. K.* Systematic prediction of high-pressure melting curves of transition metals // *J. Appl. Phys.* — 2014. — Vol. 116, no. 16. — P. 163505.
269. Quasi *ab initio* molecular dynamic study of Cu melting / A. B. Belonoshko, R. Ahuja, O. Eriksson, B. Johansson // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Vol. 61, issue 6. — P. 3838–3844.
270. *Урлин В. Д.* Плавление при сверхвысоких давлениях, полученных в ударной волне // *ЖЭТФ.* — 1965. — т. 49, № 2. — с. 485—493.
271. *Pozzo M., Alfè D.* Melting curve of face-centered-cubic nickel from first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* — 2013. — July. — Vol. 88, issue 2. — P. 024111.
272. Simulation of shock-induced melting of Ni using molecular dynamics coupled to a two-temperature model / L. Koči, E. M. Bringa, D. S. Ivanov, J. Hawreliak, J. McNaney, A. Higginbotham, L. V. Zhigilei, A. B. Belonoshko, B. A. Remington, R. Ahuja // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 74, issue 1. — P. 012101.
273. Solid-Liquid Interfacial Energy and Melting Properties of Nickel under Pressure from Molecular Dynamics / F. Luo, X.-R. Chen, L.-C. Cai, G.-F. Ji // *J. Chem. & Eng. Data.* — 2010. — Vol. 55, no. 11. — P. 5149–5155.
274. *Strong H. M., Bundy F. P.* Fusion Curves of Four Group VIII Metals to 100 000 Atmospheres // *Phys. Rev.* — 1959. — Vol. 115, issue 2. — P. 278–284.
275. *Lazor P., Shen G., Saxena S.* Laser-heated diamond anvil cell experiments at high pressure: Melting curve of nickel up to 700 kbar // *Phys. Chem. Minerals.* — 1993. — Vol. 20, no. 2. — P. 86–90.

276. Ross M., Boehler R., Errandonea D. Melting of transition metals at high pressure and the influence of liquid frustration: The late metals Cu, Ni, and Fe // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Vol. 76, issue 18. — P. 184117.
277. The melting curve of nickel up to 100 GPa explored by XAS / S. Boccato, R. Torchio, I. Kantor, G. Morard, S. Anzellini, R. Giampaoli, R. Briggs, A. Smareglia, T. Irifune, S. Pascarelli // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. — 2017. — Т. 122, № 12. — с. 9921—9930.
278. *Ab initio* up to the melting point: Anharmonicity and vacancies in aluminum / B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Apr. — Vol. 79, issue 13. — P. 134106.
279. Wu Z. Calculating the anharmonic free energy from first principles // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 81, issue 17. — P. 172301.
280. Temperature-driven phase transitions from first principles including all relevant excitations: The fcc-to-bcc transition in Ca / B. Grabowski, P. Söderlind, T. Hickel, J. Neugebauer // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Dec. — Vol. 84, issue 21. — P. 214107.
281. Understanding Anharmonicity in fcc Materials: From its Origin to *ab initio* Strategies beyond the Quasiharmonic Approximation / A. Glensk, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer // *Phys. Rev. Lett.* — 2015. — May. — Vol. 114, issue 19. — P. 195901.
282. Systematics of transition-metal melting / D. Errandonea, B. Schwager, R. Ditz, C. Gessmann, R. Boehler, M. Ross // *Phys. Rev. B*. — 2001. — Mar. — Vol. 63, issue 13. — P. 132104.
283. Acoustic Velocities and Phase Transitions in Molybdenum under Strong Shock Compression / R. S. Hixson, D. A. Boness, J. W. Shaner, J. A. Moriarty // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — Feb. — Vol. 62, issue 6. — P. 637–640.

284. *Dai C., Hu J., Tan H.* Hugoniot temperatures and melting of tantalum under shock compression determined by optical pyrometry // *J. Appl. Phys.* — 2009. — Vol. 106, no. 4.
285. Shock temperatures and melting of iron at Earth core conditions / C. S. Yoo, N. C. Holmes, M. Ross, D. J. Webb, C. Pike // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — June. — Vol. 70, issue 25. — P. 3931–3934.
286. *Nguyen J. H., Holmes N. C.* Melting of iron at the physical conditions of the Earth's core. // *Nature.* — 2004. — Vol. 427, no. 6972. — P. 339–342.
287. Melting curve of tantalum from first principles / S. Taioli, C. Cazorla, M. J. Gillan, D. Alfè // *Phys. Rev. B.* — 2007. — June. — Vol. 75, issue 21. — P. 214103.
288. *Alfè D.* Temperature of the inner-core boundary of the Earth: Melting of iron at high pressure from first-principles coexistence simulations // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Feb. — Vol. 79, issue 6. — P. 060101.
289. High Melting Points of Tantalum in a Laser-Heated Diamond Anvil Cell / A. Dewaele, M. Mezouar, N. Guignot, P. Loubeyre // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — June. — Vol. 104, issue 25. — P. 255701.
290. Melting of Iron at Earth's Inner Core Boundary Based on Fast X-ray Diffraction / S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, G. Morard // *Science.* — 2013. — Vol. 340, no. 6131. — P. 464–466.
291. *Анисимов С. И., Капелович Б. Л., Перельман Т. Л.* Электронная эмиссия с поверхности металлов под действием ультракоротких лазерных импульсов // *ЖЭТФ.* — 1974. — т. 66, № 2. — с. 776—781.
292. Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals / M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, M. Sentis, K. V. Khishchenko, P. R. Levashov // *Phys. Rev. B.* — 2007. — June. — Vol. 75, issue 23. — P. 235414.

293. *Grabowski B., Hickel T., Neugebauer J.* *Ab initio* study of the thermodynamic properties of nonmagnetic elementary fcc metals: Exchange-correlation-related error bars and chemical trends // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 76, issue 2. — P. 024309.
294. *Corso A. D.* *Ab initio* phonon dispersions of transition and noble metals: effects of the exchange and correlation functional // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 2013. — Vol. 25, no. 14. — P. 145401.
295. Two-temperature equation of state for aluminum and gold with electrons excited by an ultrashort laser pulse / Y. V. Petrov, K. P. Migdal, N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovsky // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* — 2015. — Vol. 119, no. 3. — P. 401–411.
296. *Walsh J. M., Christian R. H.* Equation of State of Metals from Shock Wave Measurements // *Phys. Rev.* — 1955. — Mar. — Vol. 97, issue 6. — P. 1544–1556.
297. Dynamic Determination of the Compressibility of Metals / R. W. Goranson, D. Bancroft, B. L. Burton, T. Blechar, E. E. Houston, E. F. Gittings, S. A. Landeen // *J. Appl. Phys.* — 1955. — Vol. 26, no. 12. — P. 1472–1479.
298. *Mallory H. D.* Propagation of Shock Waves in Aluminum // *J. Appl. Phys.* — 1955. — Vol. 26, no. 5. — P. 555–559.
299. Динамическая сжимаемость и уравнение состояния железа при высоких давлениях / Л. В. Альтшулер, К. К. Крупников, Б. Н. Леденев, В. И. Жучихин, М. И. Бражник // *ЖЭТФ.* — 1958. — т. 34, № 4. — с. 874—885.
300. *Balescu R.* *Equilibrium and Non-Equilibrium Statistical Mechanics.* — New York, London, Sydney, Toronto : John Wiley & Sons, 1975.
301. *Ashcroft N. W., Mermin N. D.* *Solid State Physics.* — Harcourt College Publishers, 1976.

302. Трунин Р. Ф. Сжатие конденсированных веществ высокими давлениями ударных волн (лабораторные исследования) // Успехи физических наук. — 2001. — т. 171, № 4. — с. 387—414.
303. Зельдович Я. Б. Об исследовании уравнения состояния с помощью механических измерений // ЖЭТФ. — 1957. — т. 32. — с. 1577—1579.
304. Фортон В. Е., Красников Ю. Г. О построении термодинамически полного уравнения состояния неидеальной плазмы по динамическим экспериментам // ЖЭТФ. — 1970. — т. 59. — с. 1645.
305. Eliezer S., Ghatak A., Hora H. Fundamentals of Equations of State. — New Jersey, London, Singapore, Hong Kong : World Scientific, 2002.
306. Starrett C. E., Saumon D. Fully variational average atom model with ion-ion correlations // Phys. Rev. E. — 2012. — Feb. — Vol. 85, issue 2. — P. 026403.
307. Temperley H., Rowlinson J., Rushbrooke G. Physics of Simple Liquids. — Wiley Interscience Division, 1968.
308. Ichimaru S., Iyetomi H., Tanaka S. Statistical physics of dense plasmas: thermodynamics, transport coefficients and dynamic correlations // Phys. Rep. — 1987. — Vol. 149. — P. 91–205.
309. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer simulation of liquids. — Oxford : Oxford university press, 2017.
310. Калиткин Н. Н. Модели вещества в экстремальном состоянии // Математическое моделирование: физико-химические свойства вещества. — М. : Наука, 1989. — с. 114—161.
311. Kadatskiy M. A., Khishchenko K. V. Theoretical investigation of the shock compressibility of copper in the average-atom approximation // Phys. Plasmas. — 2018. — Vol. 25, no. 11. — P. 112701.

312. Ударно-волновое сжатие сильнонеидеальной плазмы металлов и ее термодинамика / В. К. Грязнов, М. В. Жерноклетов, И. Л. Иосилевский, Г. В. Симаков, Р. Ф. Трунин, Л. И. Трусов, В. Е. Фортов // ЖЭТФ. — 1998. — т. 114, № 4. — с. 1242—1265.
313. First-Principles Simulations of Lithium Melting: Stability of the bcc Phase Close to Melting / E. R. Hernández, A. Rodriguez-Prieto, A. Bergara, D. Alfè // Phys. Rev. Lett. — 2010. — May. — Vol. 104, issue 18. — P. 185701.
314. *Pozzo M., Desjarlais M. P., Alfè D.* Electrical and thermal conductivity of liquid sodium from first-principles calculations // Phys. Rev. B. — 2011. — Vol. 84, issue 5. — P. 054203.
315. *Alfè D., Pozzo M., Desjarlais M. P.* Lattice electrical resistivity of magnetic bcc iron from first-principles calculations // Phys. Rev. B. — 2012. — Jan. — Vol. 85, issue 2. — P. 024102.
316. *Holst B., Redmer R., Desjarlais M. P.* Thermophysical properties of warm dense hydrogen using quantum molecular dynamics simulations // Phys. Rev. B. — 2008. — May. — Vol. 77, issue 18. — P. 184201.
317. Density-functional calculation of the Hugoniot of shocked liquid deuterium / T. J. Lenosky, S. R. Bickham, J. D. Kress, L. A. Collins // Phys. Rev. B. — 2000. — Jan. — Vol. 61, issue 1. — P. 1–4.
318. *Desjarlais M. P.* Density-functional calculations of the liquid deuterium Hugoniot, reshock, and reverberation timing // Phys. Rev. B. — 2003. — Aug. — Vol. 68, issue 6. — P. 064204.
319. *Bonev S. A., Militzer B., Galli G.* Ab initio simulations of dense liquid deuterium: Comparison with gas-gun shock-wave experiments // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 69, no. 1. — P. 014101.

320. Quantum Molecular Dynamics Simulations for the Nonmetal-to-Metal Transition in Fluid Helium / A. Kietzmann, B. Holst, R. Redmer, M. P. Desjarlais, T. R. Mattsson // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — May. — Vol. 98, issue 19. — P. 190602.
321. *Knudson M. D., Desjarlais M. P., Dolan D. H.* Shock-Wave Exploration of the High-Pressure Phases of Carbon // *Science*. — 2008. — Vol. 322, no. 5909. — P. 1822–1825.
322. *Ab initio* simulations of hot dense methane during shock experiments / B. L. Sherman, H. F. Wilson, D. Weeraratne, B. Militzer // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Dec. — Vol. 86, issue 22. — P. 224113.
323. *Knudson M. D., Desjarlais M. P.* Shock Compression of Quartz to 1.6 TPa: Redefining a Pressure Standard // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Nov. — Vol. 103, issue 22. — P. 225501.
324. *French M., Redmer R.* Estimating the quantum effects from molecular vibrations of water under high pressures and temperatures // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Vol. 21, no. 37. — P. 375101.
325. Equation of state and phase diagram of water at ultrahigh pressures as in planetary interiors / M. French, T. R. Mattsson, N. Nettelmann, R. Redmer // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Feb. — Vol. 79, issue 5. — P. 054107.
326. Carbon dioxide shock and reshock equation of state data to 8 Mbar: Experiments and simulations / S. Root, K. R. Cochrane, J. H. Carpenter, T. R. Mattsson // *Phys. Rev. B*. — 2013. — June. — Vol. 87, issue 22. — P. 224102.
327. *Mazevet S., Zérah G.* *Ab Initio* Simulations of the K-Edge Shift along the Aluminum Hugoniot // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Oct. — Vol. 101, issue 15. — P. 155001.
328. Quantum molecular dynamics study of warm dense iron / C. Wang, Z.-B. Wang, Q.-F. Chen, P. Zhang // *Phys. Rev. E*. — 2014. — Feb. — Vol. 89, issue 2. — P. 023101.



329. Shock Compression of a Fifth Period Element: Liquid Xenon to 840 GPa / S. Root, R. J. Magyar, J. H. Carpenter, D. L. Hanson, T. R. Mattsson // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Aug. — Vol. 105, issue 8. — P. 085501.
330. Equation of State for Shock Compressed Xenon in the Ionization Regime: ab Initio Study / W. Cong, G. Yun-Jun, C. Qi-Feng, H. Xian-Tu, Z. Ping // *Commun. Theor. Phys.* — 2012. — Vol. 58, no. 1. — P. 160.
331. First-principles and classical molecular dynamics simulation of shocked polymers / T. R. Mattsson, J. M. D. Lane, K. R. Cochrane, M. P. Desjarlais, A. P. Thompson, F. Pierce, G. S. Grest // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Feb. — Vol. 81, issue 5. — P. 054103.
332. *Paramonov M. A., Minakov D. V., Levashov P. R.* Reconstruction of release isentropes based on first-principle simulations // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2018. — Vol. 946, no. 1. — P. 012089.
333. *Minakov D. V., Levashov P. R., Fokin V. B.* Vibrational spectrum and entropy in simulation of melting // *Computational Materials Science.* — 2017. — Vol. 127. — P. 42–47.
334. Isentropic compression of hydrogen: Probing conditions deep in planetary interiors / A. Becker, N. Nettelmann, B. Holst, R. Redmer // *Phys. Rev. B.* — 2013. — July. — Vol. 88, issue 4. — P. 045122.
335. *Wang Y., Chen D., Zhang X.* Calculated Equation of State of Al, Cu, Ta, Mo, and W to 1000 GPa // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Apr. — Vol. 84, issue 15. — P. 3220–3223.
336. *Greene R. G., Luo H., Ruoff A. L.* Al as a Simple Solid: High Pressure Study to 220 GPa (2.2 Mbar) // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Oct. — Vol. 73, issue 15. — P. 2075–2078.

337. Evidence of a fcc-hcp Transition in Aluminum at Multimegabar Pressure / Y. Akahama, M. Nishimura, K. Kinoshita, H. Kawamura, Y. Ohishi // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Feb. — Vol. 96, issue 4. — P. 045505.
338. Metals physics at ultrahigh pressure: Aluminum, copper, and lead as prototypes / W. J. Nellis, J. A. Moriarty, A. C. Mitchell, M. Ross, R. G. Dandrea, N. W. Ashcroft, N. C. Holmes, G. R. Gathers // *Phys. Rev. Lett.* — 1988. — Apr. — Vol. 60, issue 14. — P. 1414–1417.
339. The equation of state of solids from shock wave studies / R. G. McQueen, S. P. Marsh, J. W. Taylor, J. N. Fritz, W. J. Carter // *High Velocity Impact Phenomena* / ed. by R. Kinslow. — New York : Academic Press, 1970. — P. 293–417.
340. Трунин Р. Ф. Сжимаемость различных веществ при высоких давлениях ударных волн. Обзор // *Изв. АН СССР, сер. Физика Земли.* — 1986. — т. 2. — с. 26—43.
341. Динамическое сжатие пористых металлов и уравнения состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах / С. Б. Кормер, А. И. Фунтиков, В. Д. Урлин, А. Н. Колесникова // *ЖЭТФ.* — 1962. — т. 42, № 3. — с. 686—702.
342. *Skidmore I. C., Morris E. Thermodynamics of Nuclear Materials.* — IAEA, 1962.
343. Ударная сжимаемость алюминия при давлениях  $P > 1$  Гбар / А. С. Владимиров, Н. П. Волошин, В. Н. Ногин, А. В. Петровцев, В. А. Симоненко // *Письма в ЖЭТФ.* — 1984. — т. 39, № 2. — с. 69—72.
344. Трунин Р. Ф., Симаков Г. В., Панов Н. В. Ударное сжатие пористого алюминия и никеля при мегабарных давлениях // *Теплофизика высоких температур.* — 2001. — т. 39, № 3. — с. 430—436.

345. Подурец М. А., Симаков Г. В., Трунин Р. Ф. Переход стишовита в более плотную фазу на вторых ударных адиабатах кварца // Изв. АН СССР. Физика Земли. — 1990. — т. 4. — с. 30—37.
346. Альтишюлер Л. В., Петрунин А. П. Рентгенографическое исследование сжимаемости лёгких веществ при косом столкновении ударных волн // ЖЭТФ. — 1961. — т. 31, № 6. — с. 717—725.
347. McQueen R. G., Fritz J. N., Morris C. E. The velocity of sound behind strong shock waves in 2024 Al // Shock Waves in Condensed Matter—1983. — Elsevier, 1984. — P. 95–98.
348. Thermodynamic properties and electrical conductivity of hydrogen under multiple shock compression to 150 GPa / V. Ternovoi, A. Filimonov, V. Fortov, S. Kvitov, D. Nikolaev, A. Pyalling // Physica B: Condensed Matter. — 1999. — Vol. 265, no. 1–4. — P. 6–11. — ISSN 0921-4526.
349. 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, C. A. Hall, J. R. Asay, C. Deeney // Phys. Rev. B. — 2004. — Vol. 69, no. 14. — P. 144209.
350. Wigner E. On the Interaction of Electrons in Metals // Phys. Rev. — 1934. — Dec. — Vol. 46, issue 11. — P. 1002–1011.
351. Crystallization in Two-Component Coulomb Systems / M. Bonitz, V. S. Filinov, V. E. Fortov, P. R. Levashov, H. Fehske // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Dec. — Vol. 95, issue 23. — P. 235006.
352. Норман Г. Э., Старостин А. Н. Термодинамика сильно неидеальной плазмы // ТВТ. — 1970. — т. 8, № 2. — с. 413—438.
353. Норман Г. Э., Саитов И. М. Критическая точка и механизм фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном водороде. — 2017.

354. *Kopyshchev V., Urlin V.* Isentropic Compressibility and Equation of State of Hydrogen up to 1 TPa // High Pressure Shock Compression of Solids VII: Shock Waves and Extreme States of Matter / ed. by V. E. Fortov, L. V. Altshuler, R. F. Trunin, A. I. Funtikov. — New York : Springer, 2004. — P. 383–401.
355. О возможности фазового перехода в сверхплотном водороде и дейтерии / М. Бониц, Е. Н. Олейникова, В. С. Филинов, В. Е. Фортов, И. А. Муленко, А. Л. Хомкин // Физика плазмы. — 2001. — т. 27, № 12. — с. 1085—1092.
356. *Хомкин А. Л., Шумихин А. С.* Диссоциация и диссоциативный фазовый переход в плотном водороде // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2012. — т. 141, № 1. — с. 101—108.
357. Измерение сжимаемости дейтериевой плазмы при давлении 1800 ГПа / М. А. Мочалов, Р. И. Илькаев, В. Е. Фортов, А. Л. Михайлов, Ю. М. Макаров, В. А. Аринин, С. К. Гришечкин, А. О. Бликов, В. А. Огородников, А. В. Рыжков, В. К. Грязнов // Письма в ЖЭТФ. — 2010. — т. 92, № 5. — с. 336—340.
358. *Трунин Р. Ф., Урлин В. Д., Медведев А. Б.* Динамическое сжатие изотопов водорода при мегабарных давлениях // Успехи физических наук. — 2010. — т. 180, № 6. — с. 605—622.
359. *Gryaznov V. K., Iosilevskiy I. L.* A model for the equation of state of warm dense hydrogen // J. Phys. A: Math. Theor. — 2009. — Vol. 42. — P. 214007.
360. Reaction ensemble Monte Carlo technique and hypernetted chain approximation study of dense hydrogen / V. Bezkrovniy, M. Schlanges, D. Kremp, W. D. Kraeft // Phys. Rev. E. — 2004. — Vol. 69, issue 6. — P. 061204.
361. *Juranek H., Redmer R.* Self-consistent fluid variational theory for pressure dissociation in dense hydrogen // J. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 112, no. 8. — P. 3780–3786.

362. *Holst B., Nettleman N., Redmer R.* Equation of state for dense hydrogen and plasma phase transition // *Contrib. Plasma Phys.* — 2007. — Vol. 47, no. 4/5. — P. 368–374.
363. *Копышев В. П., Хрусталеv В. В.* Уравнение состояния водорода до 10 Мбар // *ПМТФ.* — 1980. — т. 1. — с. 122.
364. *Iosilevskiy I. L.* Entropic phase transitions and accompanying anomalous thermodynamics of matter // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2015. — Vol. 653, no. 1. — P. 012077.
365. *Steinle-Neumann G., Stixrude L., Cohen R. E.* Absence of lattice strain anomalies at the electronic topological transition in zinc at high pressure // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Jan. — Vol. 63, issue 5. — P. 054103.
366. *Sin'ko G. V., Smirnov N. A.* Effect of electronic topological transitions on the calculations of some Zn and Fe properties // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2005. — Jan. — Vol. 17. — P. 559–569.
367. *McMahan A. K.* Alkali-metal structures above the  $s - d$  transition // *Phys. Rev. B.* — 1984. — May. — Vol. 29, issue 10. — P. 5982–5985.
368. Structure, elastic moduli, and thermodynamics of sodium and potassium at ultrahigh pressures / M. I. Katsnelson, G. V. Sinko, N. A. Smirnov, A. V. Trefilov, K. Y. Khromov // *Phys. Rev. B.* — 2000. — June. — Vol. 61, issue 21. — P. 14420–14424.
369. *Ab initio* molecular dynamics simulations of dense boron plasmas up to the semi-classical Thomas-Fermi regime / S. Mazevet, F. Lambert, F. Bottin, G. Zérah, J. Clérouin // *Phys. Rev. E.* — 2007. — May. — Vol. 75, issue 5. — P. 056404.
370. *Sjostrom T., Crockett S.* Orbital-free extension to Kohn-Sham density functional theory equation of state calculations: Application to silicon dioxide // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Sept. — Vol. 92, issue 11. — P. 115104.

371. Equation of state of  ${}^7\text{LiH}$  and  ${}^7\text{LiD}$  from x-ray diffraction to 94 GPa / P. Loubeyre, R. Le Toullec, M. Hanfland, L. Ulivi, F. Datchi, D. Hausermann // *Phys. Rev. B.* — 1998. — May. — Vol. 57, issue 17. — P. 10403–10406.
372. Static compression of LiH to 250 GPa / A. Lazicki, P. Loubeyre, F. Occelli, R. J. Hemley, M. Mezouar // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Feb. — Vol. 85, issue 5. — P. 054103.
373. *Marsh S.* LASL Shock Hugoniot Data. — University of California Press, 1980. — (Los Alamos Scientific Laboratory Series on Dynamic Material Properties, Vol 5). — ISBN 9780520040083.
374. *Ragan C. E.* Shock compression measurements at 1 to 7 TPa // *Phys. Rev. A.* — 1982. — Vol. 25, issue 6. — P. 3360–3375.
375. *Marsh S. P.* Hugoniot Equations of State of  $\text{Li}_6\text{H}$ ,  $\text{Li}_6\text{D}$ ,  $\text{Li}_n\text{H}$ , and  $\text{Li}_n\text{D}$  (U). Report No. LA-4942. — Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1972.
376. SESAME: The Los Alamos National Laboratory Equation of State Database / ed. by S. P. Lyon, J. D. Johnson. — Los Alamos National Laboratory, Tech. Rep. No. LA-UR-92-3407, 1992.
377. *Каякин А. А., Гударенко Л. Ф., Гордеев Д. Г.* Уравнение состояния соединений лития с изотопами водорода // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — т. 50, вып. 5. — с. 109—122.
378. *Knudson M. D., Desjarlais M. P., Lemke R. W.* Shock compression experiments on lithium deuteride single crystals. Sandia Report SAND2014-18984. — Sandia National Laboratories, 2014.
379. *Knudson M. D., Desjarlais M. P., Lemke R. W.* Shock compression experiments on Lithium Deuteride ( $\text{LiD}$ ) single crystals // *J. Appl. Phys.* — 2016. — Vol. 120, no. 23. — P. 235902.

380. *Li D., Zhang P., Yan J.* Quantum molecular dynamics simulations of the thermo-physical properties of shocked liquid ammonia for pressures up to 1.3 TPa // *J. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 139, no. 13. — P. 134505.
381. *Kresse G., Hafner J.* *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 49, issue 20. — P. 14251–14269.
382. *Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M.* Erratum: Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — Vol. 78. — P. 1396.
383. *Yu W., Jin C., Kohlmeyer A.* First principles calculation of phonon dispersion, thermodynamic properties and B 1-to-B 2 phase transition of lighter alkali hydrides // *J. Phys.: Condens. Matt.* — 2007. — Vol. 19, no. 8. — P. 086209.
384. *Mattsson A. E.* A lithium projector augmented wave potential suitable for use in VASP at high compression and temperature. Sandia Report SAND20127389. — Sandia National Laboratories, 2012.
385. Structural, electronic and elastic properties of alkali hydrides (MH: M = Li, Na, K, Rb, Cs): *Ab initio* study / G. S. Priyanga, A. A. Meenaatci, R. R. Palanichamy, K. Iyakutti // *Comput. Mater. Sci.* — 2014. — Vol. 84. — P. 206–216. — ISSN 0927-0256.
386. Validating density-functional theory simulations at high energy-density conditions with liquid krypton shock experiments to 850 GPa on Sandia's Z machine / T. R. Mattsson, S. Root, A. E. Mattsson, L. Shulenburger, R. J. Magyar, D. G. Flicker // *Phys. Rev. B.* — 2014. — Nov. — Vol. 90, issue 18. — P. 184105.
387. Transport properties of lithium hydride from quantum molecular dynamics and orbital-free molecular dynamics / D. A. Horner, F. Lambert, J. D. Kress, L. A. Collins // *Phys. Rev. B.* — 2009. — July. — Vol. 80, issue 2. — P. 024305.

388. *Ab initio* study of the optical properties of shocked LiF / J. Clérouin, Y. Laudernet, V. Recoules, S. Mazevet // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Oct. — Vol. 72, issue 15. — P. 155122.
389. Др  мин А. Н., Карпухин И. А. Метод определения ударных адиабат для дисперсных веществ // ПМТФ. — 1960. — т. 3. — с. 184.
390. Femtosecond optical diagnostics and hydrodynamic simulation of Ag plasma created by laser irradiation of a solid target / M. E. Veysman, M. B. Agranat, N. E. Andreev, S. I. Ashitkov, V. E. Fortov, K. V. Khishchenko, O. F. Kostenko, P. R. Levashov, A. V. Ovchinnikov, D. S. Sitnikov // *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* — 2008. — Vol. 41, no. 12. — P. 125704.
391. *DeSilva A. W., Katsouros J. D.* Electrical conductivity of dense copper and aluminum plasmas // *Phys. Rev. E.* — 1998. — Vol. 57, no. 5. — P. 5945–5951.
392. Metastable states of liquid tungsten under subsecond wire explosion / K. V. Khishchenko, S. I. Tkachenko, P. R. Levashov, I. V. Lomonosov, V. S. Vorob'ev // *Int. J. Thermophys.* — 2002. — Vol. 23. — P. 1359.
393. Механизмы разрушения микронных проводников электромагнитным импульсом с субнаносекундным фронтом / С. В. Барахвостов, М. Б. Бочкарев, Н. Б. Волков, К. А. Нагаев, В. П. Тараканов, С. И. Ткаченко, О. Р. Тимошенкова, Е. А. Чингина // *Письма в ЖЭТФ.* — 2011. — т. 94, № 7. — с. 590—596.
394. The thermal instabilities on electrical explosion of metal wires / V. I. Oreshkin, R. B. Baksht, N. A. Ratakhin, A. V. Shishlov, K. V. Khishchenko, P. Levashov, I. I. Beilis // *Phys. Plasmas.* — 2004. — Vol. 11. — P. 4771.
395. *Korobenko V. N., Rakhel A. D.* Observation of a first-order metal-to-nonmetal phase transition in fluid iron // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 85. — P. 014208.



396. *Desjarlais M. P., Kress J. D., Collins L. A.* Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids // *Phys. Rev. E.* — 2002. — Vol. 66, issue 2. — P. 025401.
397. Dynamical and optical properties of warm dense hydrogen / *L. A. Collins, S. R. Bickham, J. D. Kress, S. Mazevet, T. J. Lenosky, N. J. Troullier, W. Windl* // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Vol. 63, issue 18. — P. 184110.
398. Nonmetal-metal transition in metal-molten-salt solutions / *P. L. Silvestrelli, A. Alavi, M. Parrinello, D. Frenkel* // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 53, no. 19. — P. 12750–12760.
399. *Laudernet Y., Clérouin J., Mazevet S.* *Ab initio* simulations of the electrical and optical properties of shock-compressed  $\text{SiO}_2$  // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 70. — P. 165108.
400. *Ab initio* calculation of shocked xenon reflectivity / *G. E. Norman, I. M. Saitov, V. V. Stegailov, P. A. Zhilyaev* // *Phys. Rev. E.* — 2015. — Vol. 91, no. 2. — P. 023105.
401. *Lambert F., Recoules V.* Plastic ablator and hydrodynamic instabilities: A first-principles set of microscopic coefficients // *Phys. Rev. E.* — 2012. — Vol. 86. — P. 026405.
402. *Spitzer L., H  rm R.* Transport Phenomena in a Completely Ionized Gas // *Phys. Rev.* — 1953. — Mar. — Vol. 89, issue 5. — P. 977–981.
403. *Lee Y. T., More R. M.* An electron conductivity model for dense plasmas // *Phys. Fluids.* — 1984. — Vol. 27, no. 5. — P. 1273–1286.
404. *Apfelbaum E. M.* The Electron Transport Coefficients of Boron and Silicon Plasma // *Contrib. Plasma Phys.* — 2013. — Vol. 53, no. 4/5. — P. 317–325.
405. *Шабанский В. П.* Кинетическое уравнение для электронов в металлах в сильных полях // *ЖЭТФ.* — 1954. — т. 27. — с. 142–146.

406. *Волков Н. Б.* Нелинейная динамика токонесущих плазмоподобных сред : дисс. докт. физ.-мат. наук / Волков Н. Б. — Институт электрофизики УРО РАН, 1999.
407. *Bonitz M.* Quantum kinetic theory. — Springer, 2016.
408. *Johnson W. R., Guet C., Bertsch G. F.* Optical properties of plasmas based on an average-atom model // *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer.* — 2006. — Vol. 99. — P. 327–340.
409. Average atom transport properties for pure and mixed species in the hot and warm dense matter regimes / C. E. Starrett, J. Clérouin, V. Recoules, J. D. Kress, L. A. Collins, D. E. Hanson // *Phys. Plasmas.* — 2012. — Vol. 19. — P. 102709.
410. *Johnson W. R.* Low-frequency conductivity in the average-atom approximation // *High Energy Density Physics.* — 2009. — Vol. 5. — P. 61–67.
411. *Ivanov D. S., Zhigilei L. V.* Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Vol. 68. — P. 064114.
412. Hydrodynamic simulation of subpicosecond laser interaction with solid-density matter / K. Eidmann, J. Meyer-ter-Vehn, T. Schlegel, S. Hüller // *Phys. Rev. E.* — 2000. — Vol. 62, no. 1. — P. 1202–1214.
413. A wide-range model for simulation of pump-probe experiments with metals / M. E. Povarnitsyn, N. E. Andreev, E. M. Apfelbaum, T. E. Itina, K. V. Khishchenko, O. F. Kostenko, P. R. Levashov, M. E. Veysman // *Appl. Surf. Sci.* — 2012. — Vol. 258, no. 23. — P. 9480–9483.
414. Experimental and theoretical study of absorption of femtosecond laser pulses in interaction with solid copper targets / S. E. Kirkwood, Y. Y. Tsui, R. Fedosejevs, A. V. Brantov, V. Y. Bychenkov // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79. — P. 144120.

415. Simulation of absorption of femtosecond laser pulses in solid-density copper / P. A. Loboda, N. A. Smirnov, A. A. Shadrin, N. G. Karlykhanov // High Energy Density Physics. — 2011. — Vol. 7. — P. 361–370.
416. *Povarnitsyn M. E., Levashov P. R., Knyazev D. V.* Simulation of ultrafast bursts of subpicosecond pulses: In pursuit of efficiency // Appl. Phys. Lett. — 2018. — Vol. 112, no. 5. — P. 051603.
417. *Apfelbaum E. M.* The calculation of electronic transport coefficients of metals in the process of transition from liquid to plasma // J. Phys. A: Math. Gen. — 2006. — Vol. 39. — P. 4407–4410.
418. *Dharma-wardana M. W. C.* Static and dynamic conductivity of warm dense matter within a density-functional approach: Application to aluminum and gold // Phys. Rev. E. — 2006. — Vol. 73. — P. 036401.
419. *Fois E., Selloni A., Parrinello M.* Approach to metallic behavior in metal-molten-salt solutions // Phys. Rev. B. — 1989. — Vol. 39, no. 7. — P. 4812–4815.
420. *Silvestrelli P. L.* No evidence of a metal-insulator transition in dense hot aluminum: A first-principles study // Phys. Rev. B. — 1999. — Vol. 60, no. 24. — P. 16382–16388.
421. *Recoules V., Crocombette J.-P.* *Ab initio* determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum // Phys. Rev. B. — 2005. — Vol. 72, issue 10. — P. 104202.
422. *French M., Redmer R.* Optical properties of water at high temperature // Phys. Plasmas. — 2011. — Vol. 18. — P. 043301.
423. On the transport coefficients of hydrogen in the inertial confinement fusion regime / F. Lambert, V. Recoules, A. Decoster, J. Clérouin, M. Desjarlais // Phys. Plasmas. — 2011. — Vol. 18. — P. 056306.

424. Electrical and optical properties of fluid iron from compressed to expanded regime / C. Wang, Y.-J. Zhang, Z.-Q. Wu, P. Zhang // *Phys. Plasmas*. — 2014. — Vol. 21. — P. 032711.
425. *Иногамов Н. А., Петров Ю. В.* Теплопроводность металлов с горячими электронами // *ЖЭТФ*. — 2010. — т. 137, № 3. — с. 505—529.
426. Simulations of the optical properties of warm dense aluminum / S. Mazevet, M. P. Desjarlais, L. A. Collins, J. D. Kress, N. H. Magee // *Phys. Rev. E*. — 2005. — Vol. 71. — P. 016409.
427. Electrical conductivity of hot expanded aluminum: Experimental measurements and *ab initio* calculations / V. Recoules, P. Renaudin, J. Clérouin, P. Noiret, G. Zérah // *Phys. Rev. E*. — 2002. — Vol. 66. — P. 056412.
428. *Aleman M. M. G., Gallego L. J., González D. J.* Kohn-Sham *ab initio* molecular dynamics study of liquid Al near melting // *Phys. Rev. B*. — 2004. — Vol. 70. — P. 134206.
429. *Knider F., Hugel J., Postnikov A. V.* *Ab initio* calculation of dc resistivity in liquid Al, Na and Pb // *J. Phys.: Condens. Matter*. — 2007. — Vol. 19. — P. 196105.
430. Evolution of ac Conductivity in Nonequilibrium Warm Dense Gold / Z. Chen, B. Holst, S. E. Kirkwood, V. Sametoglu, M. Reid, Y. Y. Tsui, V. Recoules, A. Ng // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 110. — P. 135001.
431. Single-State Measurement of Electrical Conductivity of Warm Dense Gold / K. Widmann, T. Ao, M. E. Foord, D. F. Price, A. D. Ellis, P. T. Springer, A. Ng // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 92, no. 12. — P. 125002.
432. Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime / B. Chimir, O. Utéza, N. Sanner, M. Sentis, T. Itina, P. Lassonde, F. Légaré, F. Vidal, J. C. Kieffer // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 094104.

433. Ab-Initio Simulations of the Optical Properties of Warm Dense Gold / S. Mazevet, J. Clérouin, V. Recoules, P. M. Anglade, G. Zerah // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Vol. 95. — P. 085002.
434. *Dharma-wardana M. W. C., Murillo M. S.* Pair-distribution functions of two-temperature two-mass systems: Comparison of molecular dynamics, classical-map hypernetted chain, quantum Monte Carlo, and Kohn-Sham calculations for dense hydrogen // *Phys. Rev. E.* — 2008. — Vol. 77. — P. 026401.
435. *Stegailov V. V.* Stability of LiF Crystal in the Warm Dense Matter State // *Contrib. Plasma Phys.* — 2010. — Vol. 50, no. 1. — P. 31–34.
436. *Dharma-Wardana M., Perrot F.* Energy relaxation and the quasiequation of state of a dense two-temperature nonequilibrium plasma // *Phys. Rev. E.* — 1998. — Vol. 58, no. 3. — P. 3705.
437. *Moseley L. L., Lukes T.* A simplified derivation of the Kubo-Greenwood formula // *Am. J. Phys.* — 1978. — Vol. 46, issue 6. — P. 676–677.
438. *Ziman J. M.* *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids.* — Oxford : Clarendon Press, 1960.
439. *Ашкрофт Н., Мермин Н.* *Физика твердого тела.* — Москва : Мир, 1979.
440. *Holst B., French M., Redmer R.* Electronic transport coefficients from *ab initio* simulations and application to dense liquid hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 83. — P. 235120.
441. *Chester G. V., Thellung A.* The Law of Wiedemann and Franz // *Proc. Phys. Soc.* — 1961. — Vol. 77, no. 5. — P. 1005–1013.
442. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005 / ed. by D. R. Lide.* — 85th. — Boca Raton, FL : CRC Press, 2005.

443. *Князев Д. В.* Расчёт электропроводности, теплопроводности и оптических свойств плотной плазмы на основе метода квантовой молекулярной динамики и формулы Кубо–Гринвуда : дис. . . . канд. / Князев Д. В. — Москва : ОИВТ РАН, 2015.
444. Физические величины / под ред. И. Григорьева, Е. Мейлихова. — Москва : Энергоатомиздат, 1991.
445. *Rhim W.-K., Ishikawa T.* Noncontact electrical resistivity measurement technique for molten metals // *Rev. Sci. Instrum.* — 1998. — Vol. 69, no. 10. — P. 3628–3633.
446. Diagnosing and controlling mix in National Ignition Facility implosion experiments / B. Hammel, H. Scott, S. Regan, C. Cerjan, D. Clark, M. Edwards, R. Epstein, S. Glenzer, S. Haan, N. Izumi, [et al.] // *Phys. Plasmas.* — 2011. — Vol. 18, no. 5. — P. 056310.
447. Atomic mix in directly driven inertial confinement implosions / D. Wilson, P. Ebey, T. Sangster, W. Shmayda, V. Yu. Glebov, R. Lerche // *Phys. Plasmas.* — 2011. — Vol. 18, no. 11. — P. 112707.
448. Properties of fluid deuterium under double-shock compression to several Mbar / T. R. Boehly, D. G. Hicks, P. M. Celliers, T. J. B. Collins, R. Earley, J. H. Eggert, D. Jacobs-Perkins, S. J. Moon, E. Vianello, D. D. Meyerhofer, [et al.] // *Physics of plasmas.* — 2004. — Vol. 11, no. 9. — P. L49–L52.
449. Laser-driven single shock compression of fluid deuterium from 45 to 220 GPa / D. Hicks, T. Boehly, P. Celliers, J. Eggert, S. Moon, D. Meyerhofer, G. Collins // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 79, no. 1. — P. 014112.
450. *Horner D. A., Kress J. D., Collins L. A.* Effects of metal impurities on the optical properties of polyethylene in the warm dense-matter regime // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 81, no. 21. — P. 214301.

451. *Apfelbaum E. M.* The transport coefficients and the ionic composition of aluminum in liquid and gaseous phases // High Temperatures–High Pressures. — 2008. — Vol. 37, no. 3.
452. *Anisimov S. I., Rethfeld B.* Theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal // Nonresonant Laser-Matter Interaction (NLMI-9). т. 3093 / под ред. V. I. Konov, M. N. Libenson. — International Society for Optics, Photonics. SPIE, 1997. — с. 192—203.
453. Overview of future directions in high energy-density and high-field science using ultra-intense lasers / T. Ditmire, S. Bless, G. Dyer, A. Edens, W. Grigsby, G. Hays, K. Madison, A. Maltsev, J. Colvin, M. J. Edwards, R. W. Lee, P. Patel, D. Price, B. A. Remington, R. Sheppherd, A. Wootton, J. Zweiback, E. Liang, K. A. Kielty // Radiat. Phys. Chem. — 2004. — Vol. 70, no. 4/5. — P. 535–552. — ISSN 0969-806X. — Indo-US Workshop on Radiation Physics with Synchrotrons and Other New Sources.
454. Temperature and  $K_{\alpha}$ -yield radial distributions in laser-produced solid-density plasmas imaged with ultrahigh-resolution X-ray spectroscopy / U. Zastraу, P. Audebert, V. Bernshtam, E. Brambrink, T. Kämpfer, E. Kroupp, R. Loetzsch, Y. Maron, Y. Ralchenko, H. Reinholz, G. Röpke, A. Sengebusch, E. Stambulchik, I. Uschmann, L. Weingarten, E. Förster // Phys. Rev. E. — 2010. — Feb. — Vol. 81, no. 2. — P. 026406.
455. Prepulse-free petawatt laser for a fast ignitor / Y. Kitagawa, H. Fujita, R. Kodama, H. Yoshida, S. Matsuo, T. Jitsuno, T. Kawasaki, H. Kitamura, T. Kanabe, S. Sakabe, K. Shigemori, N. Miyanaga, Y. Izawa // IEEE J. Quantum Electron. — 2004. — Vol. 40, issue 3. — P. 281–293.
456. Быстрое зажигание несимметрично сжатых мишеней лазерного термоядерного синтеза / С. Ю. Гуськов, Н. Н. Демченко, Н. В. Змитренко, П. А. Кучугов, В. Б. Розанов, Р. В. Степанов, Р. А. Яхин // Письма в ЖЭТФ. — 2017. — т. 105, № 6. — с. 381—387.

457. Experimental study of radiative shocks at PALS facility / C. Stehlé, M. González, M. Kozlova, B. Rus, T. Mocek, O. Acef, J. P. Colombier, T. Lanz, N. Champion, K. Jakubczak, J. Polan, P. Barroso, D. Bauduin, E. Audit, J. Dostal, M. Stupka // *Laser Part. Beams*. — 2010. — May. — Vol. 28, issue 02. — P. 253–261. — ISSN 1469-803X.
458. Impact-driven shock waves and thermonuclear neutron generation / S. Y. Gus'kov, H. Azechi, N. N. Demchenko, I. Y. Doskoch, M. Murakami, V. B. Rozanov, T. Sakaiya, T. Watari, N. V. Zmitrenko // *Plasma Physics and Controlled Fusion*. — 2009. — Vol. 51, no. 9. — P. 095001.
459. Negative pressure and spallation in graphite targets under nano-and picosecond laser irradiation / R. S. Belikov, I. K. Krasnyuk, T. Rinecker, A. Y. Semenov, O. N. Rosmej, I. A. Stuchebryukhov, M. Tomut, K. V. Khishchenko, A. Schoenlein // *Quantum Electronics*. — 2015. — Vol. 45, no. 5. — P. 421.
460. Извлечение ударной адиабаты металлов по характеристикам затухания ударной волны в лазерном эксперименте / С. Ю. Гуськов, И. К. Красюк, А. Ю. Семенов, И. А. Стучебрюхов, К. В. Хищенко // *Письма в ЖЭТФ*. — 2019. — т. 109, № 8. — с. 525—529.
461. Carbon ion acceleration from thin foil targets irradiated by ultrahigh-contrast, ultraintense laser pulses / D. C. Carroll [et al.] // *New J. Phys.* — 2010. — Vol. 12, no. 4. — P. 045020.
462. Commissioning and early experiments of the PHELIX facility / V. Bagnoud [et al.] // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* — 2010. — Vol. 100, issue 1. — P. 137–150. — ISSN 0946-2171.
463. Complete characterization of a plasma mirror for the production of high-contrast ultraintense laser pulses / G. Doumy, F. Quéré, O. Gobert, M. Perdrix, P. Martin, P. Audebert, J. C. Gauthier, J.-P. Geindre, T. Wittmann // *Phys. Rev. E*. — 2004. — Feb. — Vol. 69, no. 2. — P. 026402.



464. High-intensity laser-driven proton acceleration: influence of pulse contrast / P. McKenna, F. Lindau, O. Lundh, D. Neely, A. Persson, C.-G. Wahlström // *Philos. Trans. R. Soc., A*. — 2006. — Vol. 364, no. 1840. — P. 711–723.
465. Characteristic X-rays generation under the action of femtosecond laser pulses on nano-structured targets / A. V. Ovchinnikov, O. F. Kostenko, O. V. Chefonov, O. N. Rosmej, N. E. Andreev, M. B. Agranat, J. L. Duan, J. Liu, V. E. Fortov // *Laser Part. Beams*. — 2011. — Vol. 29. — P. 249–254.
466. *Khishchenko K. V.* Equation of state and phase diagram of tin at high pressures // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2008. — Vol. 121. — P. 022025.
467. *Levashov P. R., Khishchenko K. V.* Tabular multiphase equations of state for metals and their applications // *AIP Conf. Proc.* — 2007. — Vol. 955. — P. 59–62.
468. Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses / B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, M. D. Perry // *Phys. Rev. Lett.* — 1995. — Mar. — Vol. 74, issue 12. — P. 2248–2251.
469. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO<sub>2</sub> with pulse widths from 7 ns to 150 fs / D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, G. Mourou // *Appl. Phys. Lett.* — 1994. — Vol. 64, no. 23. — P. 3071–3073.

## Приложение А

### Описание программы Tfmix

#### А.1. Вводные замечания

Программный код Tfmix предназначен для вычисления таблиц термодинамических функций для смеси атомов. Каждый атом окружён сферической ячейкой, при этом ячейки для атомов одного и того же элемента имеют один и тот же радиус. По этой причине задаётся только число  $n$  различных элементов (компонентов смеси). Программный код считывает параметры из входного файла (tfmix.in по умолчанию), а затем записывает таблицы термодинамических функций в выходной файл (tfmix.out по умолчанию). Имена входного и выходного файлов можно задавать с помощью аргументов командной строки  $-i$  и  $-o$ , соответственно, например:

```
./tfmix -i h2so4.in -o h2so4.out
```

Входной файл имеет следующий формат. Первая строка определяет систему единиц: 0 — атомная, 1 — СИ, 2 — ударно-волновая система единиц. Размерности некоторых термодинамических параметров в перечисленных системах единиц приведены в таблице [A.1](#). Вторая строка содержит число компонентов в смеси. Затем для каждого компонента задаётся заряд ядра, атомная масса и относительная концентрация компонента в смеси. После этого идут две строки, в которых задаются минимальная и максимальная температуры, затем две строки с минимальным и максимальным объемами для смеси. Следующие две строки содержат число точек по температуре  $N_T \geq 1$  и объему  $N_V \geq 1$ , соответственно, для регулярной сетки. Наконец, две последних строки определяют масштаб (линейный (0) или логарифмический (1)) по температуре и объему, соответственно.

Ниже приведен пример входного файла для смеси с эффективным составом  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

Таблица А.1. Размерности некоторых термодинамических параметров в различных системах единиц. В атомной системе единиц все экстенсивные термодинамические величины отнесены к одной молекуле, в двух остальных системах — на единицу массы. Здесь  $c$  — скорость света,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $E_h$  — энергия Хартри,  $a_B$  — радиус Бора,  $\alpha = e^2/(4\pi\epsilon_0\hbar c) \approx 1/137$  — постоянная тонкой структуры,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая постоянная.

	Атомная	СИ	ударно-волновая
$E$	$E_h = \alpha^2 m_e c^2$	Дж/кг	кДж/г
$T$	$E_h/k_B$	К	кК
$V$	$a_B^3 = [\hbar/(m_e c \alpha)]^3$	м <sup>3</sup> /кг	см <sup>3</sup> /г
$P$	$E_h/a_B^3$	Па	ГПа
$S$	$k_B$	Дж/кг/К	Дж/г/К
$C_V, C_P$	$k_B$	Дж/кг/К	Дж/г/К
$C_T, C_S$	$\alpha c$	м/с	км/с

```

0      | units: 0 - atomic, 1 - SI, 2 - SW
3      | Number of components
1      | comp. 1, atomic number Z
1.0079 | comp. 1, atomic mass A
2      | comp. 1, relative concentration
16     | comp. 2, atomic number Z
32.065 | comp. 2, atomic mass A
1      | comp. 2, relative concentration
8      | comp. 3, atomic number Z
15.9994 | comp. 3, atomic mass A
4      | comp. 3, relative concentration
1.0000E-08 | minimal temperature
1.0000E+01 | maximal temperature
1.0000E-04 | minimal volume
1.0000E+02 | maximal volume
3      | number of points on temperature
3      | number of points on volume
1      | scale on T: 1 - log10, 0 - linear
1      | scale on V: 1 - log10, 0 - linear

```

Программный код выводит результаты в выходной файл (tfmix.out по умолчанию). Верхняя часть выходного файла идентична входному. Следующая часть содержит список температур и объёмов в соответствии с граничными температурами и объёмами, а также масштабами из входного файла. Тепловые части производных свободной энергии записываются в следующем порядке:

- $V_1, \dots, V_n$  (если  $n > 1$ );
- $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ ;
- $E$ ;

- $E_1; \dots E_n$  (если  $n > 1$ );
- $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)$ ;
- $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}\right)$ ;
- $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)$ ;
- $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ ;
- $\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_{V_1}, \dots, \left(\frac{\partial F_n}{\partial T}\right)_{V_n}$  (если  $n > 1$ );
- $Q$ ;
- $Q_1, \dots, Q_n$  (если  $n > 1$ ).

Здесь  $Q$  — число свободных электронов в расчёте на молекулу,  $Q_i$  — число свободных электронов на  $i$ -й атом. Результаты отформатированы в виде таблицы, в которой строки являются изотермами, столбцы изохорами (в обоих случаях в порядке возрастания). Каждая строка разбита на пять колонок для удобства восприятия.

Выходной файл, соответствующий приведённому выше входному файлу для  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , выглядит следующим образом:

```

0           | Units: atomic
3           | Number of components
1.0000000000000000e+00 | comp. 1, atomic number Z
1.0079000000000000e+00 | comp. 1, atomic mass A
2.0000000000000000e+00 | comp. 1, number of atoms
1.6000000000000000e+01 | comp. 2, atomic number Z
3.2065000000000000e+01 | comp. 2, atomic mass A
1.0000000000000000e+00 | comp. 2, number of atoms
8.0000000000000000e+00 | comp. 3, atomic number Z
1.5999400000000000e+01 | comp. 3, atomic mass A
4.0000000000000000e+00 | comp. 3, number of atoms
1.0000000000000000e-08 | minimal T, atomic
1.0000000000000000e+01 | maximal T, atomic
1.0000000000000000e-04 | minimal V, atomic
1.0000000000000000e+02 | maximal V, atomic
3           | number of points on T
3           | number of points on V
1           | scale on T: log10

```

```

1 | scale on V: log10
temperature, atomic
  1.0000000e-08  3.1622777e-04  1.0000000e+01
volume, atomic
  1.0000000e-04  1.0000000e-01  1.0000000e+02
volume_component_1, atomic
  2.0140259e-06  2.1506041e-03  3.8115673e+00
  2.0140259e-06  2.1506041e-03  3.8115673e+00
  2.0140259e-06  2.1504924e-03  2.5407651e+00
volume_component_2, atomic
  3.1893969e-05  3.0906412e-02  2.4595420e+01
  3.1893969e-05  3.0906412e-02  2.4595420e+01
  3.1893969e-05  3.0907046e-02  2.7833824e+01
volume_component_3, atomic
  1.6019495e-05  1.6198095e-02  1.6945361e+01
  1.6019495e-05  1.6198095e-02  1.6945361e+01
  1.6019495e-05  1.6197992e-02  1.6771161e+01
F_v, atomic
  -2.7279514e-15  -2.7066261e-16  -2.1863801e-17
  -2.7279514e-06  -2.7066261e-07  -2.1863801e-08
  -2.7279514e+03  -2.7020226e+02  -3.7134435e+00
energy, atomic
  4.0921672e-19  4.0750477e-17  3.5703397e-15
  4.0921672e-10  4.0750477e-08  3.5703396e-06
  4.0921666e-01  4.0681806e+01  6.9706497e+02
energy_component_1, atomic
  8.2303069e-21  8.6460910e-19  1.2460892e-16
  8.2303069e-12  8.6460910e-10  1.2460892e-07
  8.2303069e-03  8.6304758e-01  1.4127257e+01
energy_component_2, atomic
  1.3060100e-19  1.2675528e-17  9.1006842e-16
  1.3060100e-10  1.2675528e-08  9.1006842e-07
  1.3060100e-01  1.2654831e+01  2.1425541e+02
energy_component_3, atomic
  6.5538627e-20  6.5864189e-18  6.0276242e-16
  6.5538627e-11  6.5864189e-09  6.0276242e-07
  6.5538627e-02  6.5752199e+00  1.1363876e+02
F_vv, atomic
  9.0952591e-12  9.1448411e-16  9.0722587e-20
  9.0952591e-03  9.1448411e-07  9.0722587e-11
  9.0952591e+06  9.1920192e+02  3.4454399e-02
F_vt, atomic
  -5.4558949e-07  -5.4132449e-08  -4.3727566e-09
  -1.7253054e-02  -1.7118183e-03  -1.3827871e-04
  -5.4558949e+02  -5.3947705e+01  -4.6781504e-01
F_tt, atomic
  -8.1843345e-03  -8.1500954e-01  -7.1406794e+01
  -8.1843345e-03  -8.1500954e-01  -7.1406789e+01
  -8.1843318e-03  -8.1225377e-01  -8.5838121e+00
F_t, atomic
  -8.1843345e-11  -8.1500954e-09  -7.1406794e-07
  -2.5881138e-06  -2.5772865e-04  -2.2580810e-02

```

```

-8.1843336e-02 -8.1409451e+00 -2.1164009e+02
F_t_component_1, atomic
-1.6446037e-12 -1.7177123e-10 -2.4630879e-08
-5.2006936e-08 -5.4318831e-06 -7.7889675e-04
-1.6446035e-03 -1.7155817e-01 -4.8201131e+00
F_t_component_2, atomic
-2.6130911e-11 -2.5416369e-09 -1.8242588e-07
-8.2633198e-07 -8.0373617e-05 -5.7688126e-03
-2.6130909e-02 -2.5389033e+00 -6.2004174e+01
F_t_component_3, atomic
-1.3105806e-11 -1.3162290e-09 -1.2059508e-07
-4.1444199e-07 -4.1622816e-05 -3.8135511e-03
-1.3105805e-02 -1.3147314e+00 -3.4998923e+01
free_charge
4.9556688e+01 4.5584874e+01 2.0271963e+01
4.9556688e+01 4.5584874e+01 2.0271963e+01
4.9556689e+01 4.5588123e+01 3.7844146e+01
free_charge_component_1
9.9808454e-01 9.8035018e-01 7.7267951e-01
9.9808454e-01 9.8035018e-01 7.7267952e-01
9.9808454e-01 9.8036910e-01 9.6153085e-01
free_charge_component_2
1.5805595e+01 1.4088649e+01 4.9859746e+00
1.5805595e+01 1.4088649e+01 4.9859746e+00
1.5805595e+01 1.4089942e+01 1.0533473e+01
free_charge_component_3
7.9387312e+00 7.3838811e+00 3.4351574e+00
7.9387312e+00 7.3838811e+00 3.4351574e+00
7.9387312e+00 7.3843606e+00 6.3469027e+00

```

## A.2. Графический интерфейс пользователя

Несмотря на то, что все расчёты с помощью кода TFMix можно проводить из командной строки, для удобства был разработан кросс-платформенный графический интерфейс (ГИП). Интерфейс написан на языке Python с использованием библиотеки tkinter/ttk library (требуется Python 2.7 или 3.x и библиотека matplotlib). ГИП может использоваться для выбора компонентов смеси, системы единиц, диапазона температур и объемов, числа изотерм и изохор и шкал по температуре и объёму (рис. A.1). Для каждого атома смеси пользователь должен задать атомную массу и число атомов (рис. A.2). Введённые пользователем данные можно сохранить в файл путём нажатия на кнопку «Save input file». Также предусмотрена

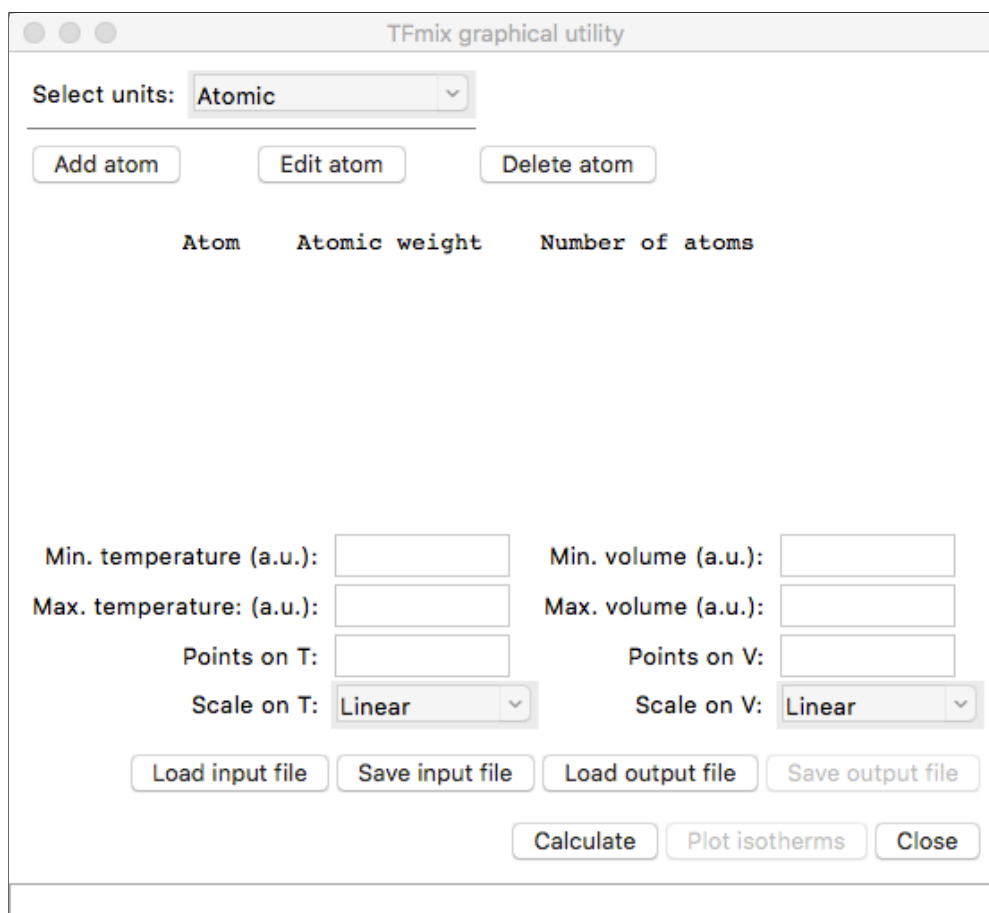


Рис. А.1. Главное окно графического интерфейса.

возможность загрузить ранее сохранённые данные из входного файла с помощью кнопки «Load input file». Кнопка «Calculate» запускает код TFmix. Процесс вычислений можно контролировать в специальном окне; вычисления можно остановить в любой момент путём нажатия на кнопку «Stop» (рис. А.3). После того, как вычисления закончены, кнопки «Save output» и «Plot isotherms» становятся активными. Первая кнопка позволяет сохранить результаты расчёта в выходной файл. Вторая кнопка открывает дополнительное окно, в котором пользователь может выбрать термодинамический параметр (давление, энергию, скорость звука и т. д.), который затем можно вывести на график. Для некоторых величин (энергии, энтропии, числа свободных электронов) можно вывести выбранный параметр для каждого компонента (рис. А.4). Кнопка «Plot» открывает новое окно с графиком для выбранных изотерм. На рис. А.5 показана тепловая энергия смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на трёх изотермах, вычисленная с помощью кода TFmix с входным файлом из раздела А.1. Тепловая энергия показана как для всей смеси, так и для каждого атома.

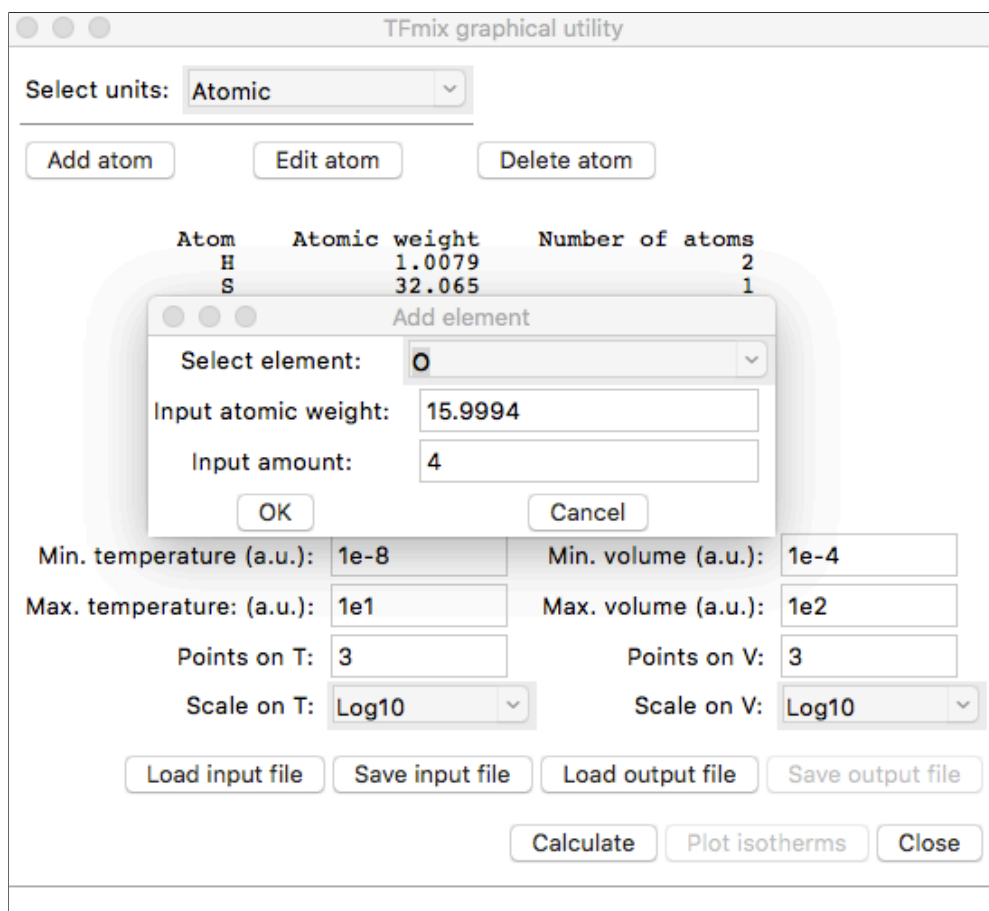


Рис. А.2. Добавление нового атома (O) в смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

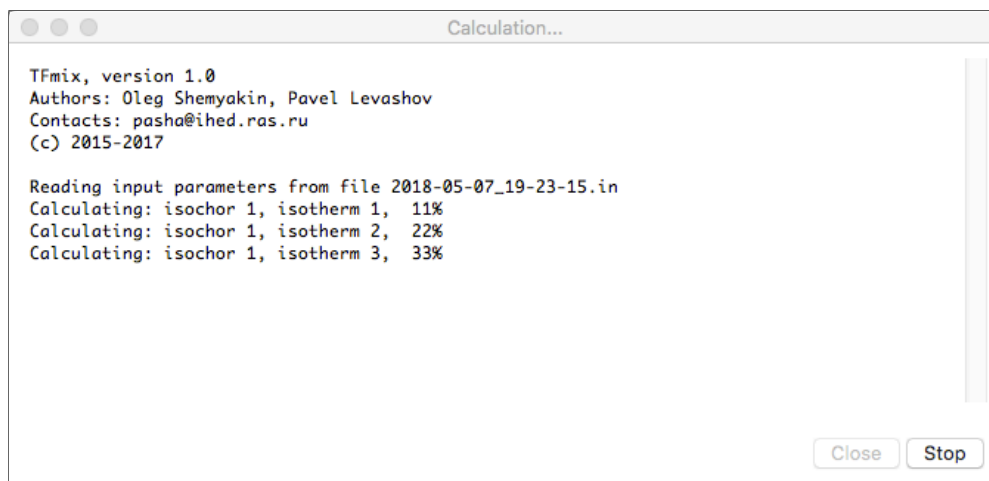


Рис. А.3. Процесс вычислений для смеси  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; входной файл приведён в разделе А.1.

В окне с графиком также доступны инструменты библиотеки `matplotlib`, которые позволяют увеличивать выбранную область или сдвигать график (см. рис. А.5). Путём нажатия на кнопку «Export script» пользователь может сохранить скрипт на языке Python и в дальнейшем воспроизвести точно такой же график без запуска программы TFmix. В скрипте содержатся все необходимые данные и команды для



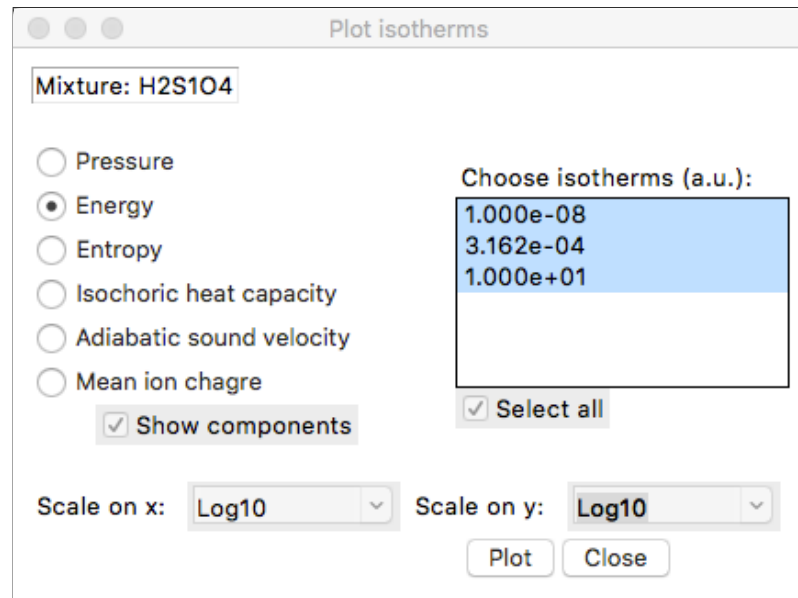


Рис. А.4. Выбор параметров для графического отображения результатов.

вывода графика, которые можно изменять по усмотрению пользователя.

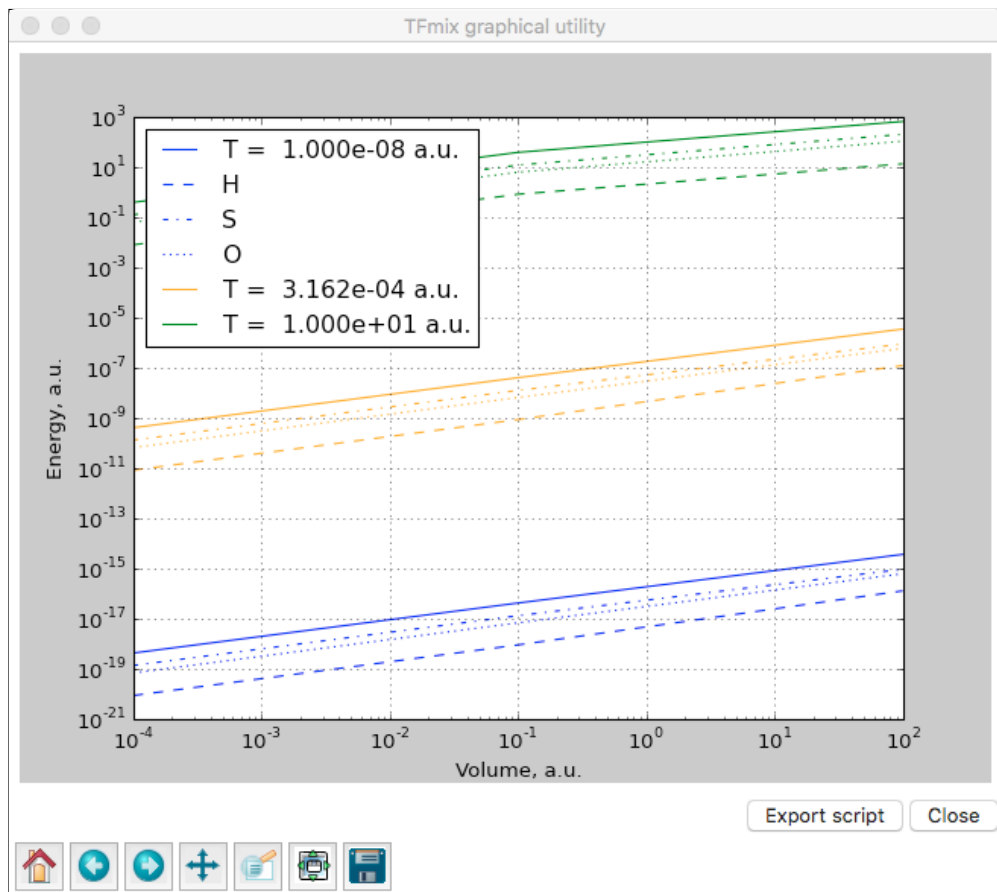


Рис. А.5. Тепловая энергия на трёх изотермах для смеси ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и её компонент (H, S и O).

Для анализа результатов можно также загрузить выходной файл сразу после запуска ГИП с помощью нажатия на кнопку «Load output file». После это-

го кнопка «Plot isotherms» станет активной, и пользователь сможет вывести результаты на график, как это было описано выше.

## Приложение Б

## Коэффициенты уравнений состояния

Таблица Б.1. Коэффициенты уравнения состояния УРС1.

Коэффициент	Al	Cu
$V_{0c}$	$3.6459664 \cdot 10^{-1}$	$1.1091243 \cdot 10^{-1}$
$a_0$	$6.9232073 \cdot 10^3$	$5.6656715 \cdot 10^4$
$a_1$	$-4.7727620 \cdot 10^3$	$-3.7952993 \cdot 10^4$
$a_2$	$1.2634987 \cdot 10^3$	$9.8162952 \cdot 10^3$
$a_3$	$5.0038481 \cdot 10^1$	0.
$b_1$	$-5.0610821 \cdot 10^3$	$-3.9123323 \cdot 10^4$
$b_2$	$1.5970996 \cdot 10^3$	$1.0603306 \cdot 10^4$
$A$	$-3.3277611 \cdot 10^2$	$-2.2039268 \cdot 10^1$
$B$	$1.5075400 \cdot 10^2$	$-2.3517803 \cdot 10^1$
$C$	$1.8202211 \cdot 10^2$	$4.5557071 \cdot 10^1$
$m$	1.1	12.
$n$	1.7265678	$4.6681195 \cdot 10^{-1}$
$l$	1.	9.
$E_{sub}$	12.1	5.23
$T_a$	$8.9443 \cdot 10^{-4}$	$8.9443 \cdot 10^{-4}$
$D$	$3.5667494 \cdot 10^{-1}$	$5.1082562 \cdot 10^{-1}$
$B$	$3.5667494 \cdot 10^{-1}$	2.
$\gamma_0$	1.95	1.9
$\theta_0$	0.2	$2.7 \cdot 10^{-1}$
$V_0$	$3.687 \cdot 10^{-1}$	$1.120 \cdot 10^{-1}$

Таблица Б.2. Коэффициенты уравнения состояния УРС2.

Коэффициент	Mg	W	Au
$V_{0c}$	$5.6414616 \cdot 10^{-1}$	$5.1807102 \cdot 10^{-2}$	$5.1195029 \cdot 10^{-2}$
$a_0$	$1.8806891 \cdot 10^3$	$3.8446634 \cdot 10^5$	$4.6931922 \cdot 10^5$
$a_1$	$8.9296318 \cdot 10^3$	$-2.3194903 \cdot 10^5$	$-5.5739556 \cdot 10^5$
$a_2$	$-2.5877439 \cdot 10^4$	$-7.8707475 \cdot 10^5$	$-1.9386934 \cdot 10^4$
$a_3$	$3.2635113 \cdot 10^4$	$2.0252460 \cdot 10^6$	$9.1562006 \cdot 10^5$
$a_4$	$-2.2980676 \cdot 10^4$	$-2.0913155 \cdot 10^6$	$-1.1435121 \cdot 10^6$
$a_5$	$8.8610947 \cdot 10^3$	$1.0504148 \cdot 10^6$	$6.1299781 \cdot 10^5$
$a_6$	$1.4591813 \cdot 10^3$	$-2.1094812 \cdot 10^5$	$-1.2697398 \cdot 10^5$
$b_1$	$-2.7928484 \cdot 10^3$	$-1.6938419 \cdot 10^5$	$-1.8168341 \cdot 10^5$
$b_2$	$8.0361627 \cdot 10^2$	$3.0544504 \cdot 10^4$	$3.1014881 \cdot 10^4$
$A$	$-9.3979460 \cdot 10^{-1}$	$-1.1448136 \cdot 10^1$	$-2.3604012 \cdot 10^1$
$B$	$1.5184629 \cdot 10^1$	$1.4820381 \cdot 10^2$	$6.3806568 \cdot 10^1$
$C$	$-1.4244835 \cdot 10^1$	$-1.3675568 \cdot 10^2$	$-4.0202557 \cdot 10^1$
$m$	$1.2000000 \cdot 10^1$	$1.2000000 \cdot 10^1$	$1.2000000 \cdot 10^1$
$n$	4.0210991	3.9693182	7.9892516
$l$	1.	1.0000000	1.0000000
$E_{sub}$	5.95	5.1999998	1.7500000
$T_a$	$6.9123780 \cdot 10^{-5}$	$1.3935211 \cdot 10^{-5}$	$1.3897683 \cdot 10^{-5}$
$D$	$2.2314355 \cdot 10^{-1}$	$1.0536052 \cdot 10^{-1}$	1.2039728
$B$	1.2	$6.4999998 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
$\gamma_0$	1.2	1.67	3.0
$\theta_0$	1.0	1.0	1.0
$V_0$	$5.7470000 \cdot 10^{-1}$	$5.2019998 \cdot 10^{-2}$	$5.1810000 \cdot 10^{-2}$

## Приложение В

## Данные КМД-моделирования для Al и LiD

Таблица В.1. Давление и удельная внутренняя энергия Al.

$T$ , кК	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>		1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
0.30		$P$ , ГПа	-1.31	-3.10	-4.97	-2.67	10.88	33.47
		$E$ , кДж/г	-11.02	-11.68	-12.28	-12.84	-12.74	-11.82
1.00		$P$	-1.09	-2.08	-3.12	3.47	14.60	37.21
		$E$	-10.35	-11.05	-11.53	-11.99	-12.07	-11.13
2.50		$P$	-1.03	-1.41	0.91	10.48	26.45	44.40
		$E$	-8.69	-9.54	-10.32	-10.55	-10.14	-9.72
3.75		$P$	-0.81	-0.32	3.50	14.48	32.38	59.31
		$E$	-7.33	-8.46	-9.33	-9.45	-8.88	-7.48
5.00		$P$	-0.28	0.92	6.23	18.32	37.43	65.15
		$E$	-6.20	-7.51	-8.26	-8.30	-7.62	-6.17
6.25		$P$	0.39	2.14	8.60	21.37	41.56	70.01
		$E$	-4.96	-6.41	-7.21	-7.17	-6.44	-4.96
7.50		$P$	1.29	3.90	11.45	24.73	46.07	74.93
		$E$	-3.88	-5.26	-6.01	-5.99	-5.22	-3.67
8.75		$P$	1.85	5.24	13.84	28.33	49.93	80.80
		$E$	-2.69	-4.15	-4.78	-4.72	-3.89	-2.24
10.00		$P$	2.64	6.75	15.66	31.20	53.14	84.87
		$E$	-1.32	-2.90	-3.60	-3.48	-2.72	-0.99
11.25		$P$	3.53	8.11	18.04	34.25	58.48	90.54
		$E$	-0.03	-1.67	-2.33	-2.18	-1.18	0.51
12.50		$P$	4.50	9.93	20.51	37.55	61.74	94.09
		$E$	1.22	-0.23	-0.98	-0.80	0.05	1.74
17.50		$P$	7.76	15.78	30.00	49.29	76.55	113.62
		$E$	7.21	5.40	4.76	4.81	5.75	7.69
22.50		$P$	11.63	22.19	38.59	61.42	92.19	130.51
		$E$	13.68	11.58	10.98	11.06	12.14	13.77
27.50		$P$	15.25	27.98	47.41	73.09	107.19	147.99
		$E$	20.12	17.70	17.58	17.56	18.79	20.35

Таблица В.2. Давление и удельная внутренняя энергия Al (продолжение таблицы В.1).

$T, \text{кК}$	$\rho, \text{г/см}^3$	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
0.30	$P, \text{ГПа}$	66.42	109.12	162.49	226.60	302.32
	$E, \text{кДж/г}$	-10.14	-7.78	-4.85	-1.36	2.58
1.00	$P$	70.00	112.81	166.29	230.52	306.53
	$E$	-9.49	-7.12	-4.20	-0.70	3.23
2.50	$P$	77.31	121.02	174.79	239.00	315.12
	$E$	-8.01	-5.57	-2.74	0.78	4.72
3.75	$P$	84.12	127.22	181.62	246.00	322.87
	$E$	-6.74	-4.42	-1.56	1.95	5.93
5.00	$P$	100.06	134.64	189.36	253.59	330.80
	$E$	-4.27	-3.06	-0.20	3.24	7.19
6.25	$P$	107.47	153.68	197.59	262.06	338.83
	$E$	-2.82	-0.18	1.25	4.70	8.57
7.50	$P$	113.93	160.45	219.59	270.68	349.37
	$E$	-1.50	1.20	4.51	6.17	10.02
8.75	$P$	119.20	167.91	226.95	294.88	357.50
	$E$	-0.11	2.70	5.89	9.67	11.66
10.00	$P$	125.16	174.60	234.43	303.40	383.99
	$E$	1.30	4.14	7.37	11.19	15.32
11.25	$P$	131.60	180.70	241.87	311.19	392.07
	$E$	2.81	5.53	8.84	12.65	16.78
12.50	$P$	136.56	187.03	249.45	318.64	401.86
	$E$	4.08	6.97	10.36	14.06	18.18
17.50	$P$	158.01	212.82	275.91	350.26	439.06
	$E$	9.99	12.98	16.25	20.10	24.65
22.50	$P$	177.44	235.84	303.26	382.16	469.99
	$E$	15.77	19.19	22.66	26.69	30.79
27.50	$P$	197.39	260.14	326.01	409.61	504.41
	$E$	21.87	25.92	28.44	33.14	37.80

Таблица В.3. Плотность ( $\rho$ ), давление ( $P$ ), температура ( $T$ ), скорость ударной волны ( $u_s$ ) и массовая скорость ( $u_p$ ) на основной ударной адиабате LiD по результатам КМД-моделирования.

$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$P$ , ГПа	$T$ , кК	$u_s$ , км/с	$u_p$ , км/с
1.07	9.13	0.37	7.75	1.33
1.2	17.9	0.49	8.78	2.3
1.35	31.1	0.75	10.11	3.47
1.5	48.2	1.22	11.53	4.72
2.12	167.1	5.0	18.0	10.48
2.48	315.9	15.0	23.55	15.14
2.653	438.2	25.0	27.25	18.15
2.775	556.8	35.0	30.39	20.68
2.936	796.1	55.0	35.87	25.05
3.0	916.9	65.0	38.33	27.0
3.16	1359.3	100.0	46.17	33.23

Таблица В.4. Плотность ( $\rho_2$ ), давление ( $P_2$ ), температура ( $T_2$ ) и массовая скорость ( $u_{p2}$ ) на ударных адиабатах двукратного сжатия LiD, соответствующих начальным волновым скоростям на основной ударной адиабате 26.94, 28.60 and 29.85 км/с по результатам КМД-моделирования.

$\rho_2$ , г/см <sup>3</sup>	$P_2$ , ГПа	$T_2$ , кК	$u_{p2}$ , км/с
2.64	427.2	24.09	17.9
2.78	475.4	25.0	16.94
3.2	637.3	27.61	14.17
3.54	786.4	30.0	12.02
4.11	1088.3	35.00	8.44
2.708	487.6	29.16	19.24
3.2	685.9	32.78	15.89
3.5	824.7	35.0	13.94
4.035	1116.2	40.0	10.5
2.755	535.6	33.2	20.25
2.99	632.5	35.0	18.59
3.2	724.6	36.79	17.16
3.58	913.4	40.0	14.63
4.08	1202.5	45.00	11.38