

**Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский  
Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-  
исследовательский институт технической физики имени академика Е. И.  
Забабахина»  
(ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им. академ. Е. И. Забабахина»)**

*На правах рукописи*

**СМИРНОВ НИКОЛАЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЁТЫ УПРУГИХ,  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ  
МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**

Специальность 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Снежинск – 2025

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Расчёт свойств кристаллов из первых принципов.	13
1.1 Теория функционала плотности	13
1.2 Метод расчёта зонной структуры кристалла – FP-LMTO	19
1.3 О точности вычислений и усовершенствовании алгоритма подбора внутренних параметров метода FP-LMTO для расчётов при высоких давлениях	28
1.4 Расчёт упругих и термодинамических свойств кристаллов	42
1.5 Способ вычисления коэффициента электрон-фононного обмена	51
1.6 Способ вычисления транспортных свойств кристаллов при равновесном и неравновесном нагреве	57
1.7 Расчёты методом FP-LMTO взаимодействия вещества с ультракороткими лазерными импульсами	66
2. Результаты расчётов упругих и термодинамических свойств металлов	72
2.1 Бериллий, магний, алюминий	72
2.1.1 Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$	77
2.1.2 Изотермическое и ударное сжатие	83
2.1.3 Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука	88
2.1.4 РТ-диаграммы Be, Mg и Al	91
2.2 Медь, серебро, золото	100
2.2.1 Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$	103
2.2.2 Изотермическое и ударное сжатие	105
2.2.3 Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука	110
2.2.4 РТ-диаграммы Cu, Ag и Au	113
2.3 Никель, палладий, платина	121
2.3.1 Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$	124
2.3.2 Изотермическое и ударное сжатие	126
2.3.3 Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука	130
2.3.4 РТ-диаграммы Ni, Pd и Pt	134
2.4 Родий и иридий	140
2.4.1 Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$	142

2.4.2	Изотермическое и ударное сжатие	144
2.4.3	Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука	146
2.4.4	РТ-диаграммы Rh и Ir	149
2.5	Молибден, тантал, вольфрам	153
2.5.1	Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$	156
2.5.2	Изотермическое и ударное сжатие	158
2.5.3	Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука	163
2.5.4	РТ-диаграммы Mo, W и Ta	167
2.6	Олово и свинец	170
2.6.1	Влияние спин-орбитального взаимодействия электронов на результаты расчётов свойств свинца	173
2.6.2	Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$	179
2.6.3	Изотермическое и ударное сжатие	183
2.6.4	Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука	186
2.6.5	РТ-диаграммы Sn и Pb	189
3.	Электронная структура, коэффициент электрон-фононного обмена и динамика кристаллической решётки при неравновесном нагреве металлов	195
3.1	Медь, серебро, золото	195
3.2	Палладий и платина	211
3.3	Родий и иридий	217
3.4	Тантал и вольфрам	223
4.	Электросопротивление, статическая электропроводность и электронная теплопроводность при равновесном и неравновесном нагреве металлов	238
4.1	Медь, серебро, золото	238
4.2	Палладий и платина	248
4.3	Родий и иридий	253
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	258
	Список литературы	262
	Приложение А. Таблицы упругих констант исследованных металлов	300
	Приложение Б. Электронная теплоёмкость и коэффициент электрон-фононного обмена	308
	Приложение В. Теплопроводность и электросопротивление Rh при разных $P$ и $T$	310
	Приложение Г. Теплопроводность металлов при неравновесном нагреве	311

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Недавние успехи в развитии экспериментальных методов исследования веществ, находящихся в экстремальных условиях, заметно расширили область фазовой диаграммы, доступную для измерений в лабораторных условиях. С одной стороны, наносекундная рентгеновская спектроскопия позволяет изучать структурные и термодинамические свойства вещества как в ударно-волновых экспериментах, так и при квазиизоэнтропическом нагружении до давлений 1 ТПа и выше [1,2]. С другой стороны, развитие техники эксперимента в алмазных наковальнях позволило вплотную приблизиться к рубежу давлений в 1 ТПа в статических экспериментах [3]. Кроме этого, совершенствование экспериментальной техники позволило значительно расширить возможности по изучению транспортных свойств (электропроводности и теплопроводности) сжатой и разогретой материи [4].

В настоящее время также достаточно интенсивно развиваются методы исследования неравновесно нагретых веществ. Такое состояние материи достигается, например, в результате его облучения ультракороткими (длительностью  $\sim 10\div 100$  фс) лазерными импульсами. Поглощение фемтосекундного излучения приводит к сильному неравновесному нагреву облучённого образца так, что температура его электронной подсистемы значительно превосходит температуру ионов [5]. С течением времени данные температуры выравниваются благодаря механизму электрон-фононной релаксации, в которой важнейшую роль играет величина коэффициента электрон-фононного обмена. Современное развитие возможностей фемтосекундной электронной и рентгеновской дифрактометрии позволяет на атомном уровне изучать изменение структуры неравновесно нагретых материалов, а также их транспортные свойства [5,6].

Тем не менее, проведение экспериментов часто связано с большими материальными затратами и не всегда практически возможно, особенно при высоких давлениях и температурах. На данный момент времени одним из важных источников информации о структурных изменениях в веществе, его термодинамических и транспортных свойствах являются первопринципные расчёты с использованием теории функционала плотности. Здесь термин “первопринципный” означает отсутствие в вычислениях каких-либо экспериментально определённых параметров, за исключением мировых констант, зарядов и масс элементов. Одним из главных преимуществ первопринципных расчётов является способность предсказывать свойства веществ в случае, когда экспериментальной информации очень мало либо она вообще отсутствует. Такие вычисления обладают хорошей точностью и неплохой прогностической способностью. В свою очередь,

различные полуэмпирические методы и модели исследования свойств веществ в общем случае не обладают возможностью давать хорошие предсказания в слабоизученной либо совсем не изученной области фазовой диаграммы. Кроме этого, повышение точности описания свойств материалов с помощью таких подходов для определённых физических условий не приводит к принципиальному улучшению их прогностической способности при изменении этих условий.

Первопринципные расчёты часто помогают лучше понять и правильно интерпретировать результаты экспериментов. Со своей стороны, расширение области экспериментальных исследований весьма полезно для проверки предсказаний, полученных в расчётах из первых принципов. Оно подталкивает исследователей к усовершенствованию методов вычислений с целью дальнейшего повышения их точности и улучшения прогностической способности. Возможность повышения точности расчётов обусловлена наличием в вычислительных методах различных приближений, без которых на данный момент обойтись невозможно.

Результаты первопринципных расчётов могут быть использованы для построения широкодиапазонных уравнений состояния (УРС) или создания моделей для описания различных свойств веществ, в том числе упругопластических и транспортных. Полученные таким образом УРС и модели можно использовать для решения широкого спектра прикладных задач физики конденсированного состояния, например, задач, связанных с описанием процессов высокоскоростного соударения тел с преградами, воздействия на конденсированное вещество мощных потоков лазерного излучения, заряженных и нейтральных частиц, а также для решения проблем динамики ударных волн. Новый уровень точности первопринципных расчётов различных физических характеристик позволит исследователям заметно повысить качество моделирования гидродинамических процессов изучаемых ими сред, поскольку ранее эти характеристики определялись с помощью более грубых полуэмпирических подходов или моделей. Накопленный массив экспериментальной и теоретической информации также даёт возможность продвинуться в понимании процессов, происходящих в материи при исследованиях инерциального термоядерного синтеза и лучше судить о состоянии вещества внутри различных планет. Всё это подчёркивает актуальность работ по усовершенствованию первопринципных методов расчёта термодинамических, упругих и транспортных свойств веществ, разработки новых подходов к их определению в рамках теории функционала плотности и проведения широкого спектра вычислений свойств материалов при различных внешних воздействиях на объект исследования.

В представленной работе изучаются упругие, термодинамические и транспортные свойства ряда металлов, находящихся в кристаллическом состоянии. Для первопринципных расчётов свойств кристаллов используется один из вариантов полнопотенциального полноэлектронного метода линейных маффин-тин орбиталей (FP-LMTO). Данный метод был разработан сотрудниками ФИАН, а затем реализован в программном комплексе LMTOArt [7-9], который находится в свободном доступе. Авторский вариант программы обладает хорошей точностью в случае расчётов различных свойств веществ вблизи их нормальной плотности [8,9], однако существующий уровень точности не является достаточным для вычислений при высоких давлениях [10], и программа требует определённого усовершенствования. Кроме этого, реализованный в программе LMTOArt способ расчёта электросопротивления и электронной теплопроводности равновесно нагретых кристаллов содержит несколько существенных приближений, что ограничивает область его применимости в случае высоких температур (при  $T > 500$  К). Тем не менее, сам полнопотенциальный полноэлектронный метод FP-LMTO обладает рядом преимуществ перед другими существующими методами [8] и его усовершенствованный вариант позволяет вычислить большой набор физических величин, что и будет продемонстрировано в данной работе.

#### **Цели работы:**

Разработка новых и усовершенствование существующих подходов для расчётов из первых принципов транспортных свойств кристаллов при их равновесном и неравновесном нагреве. Усовершенствование программного комплекса, реализующего метод FP-LMTO по расчёту электронной структуры кристаллов для повышения точности выполняемых вычислений и улучшения прогностической способности метода при высоких давлениях. Определение из первых принципов упругих, термодинамических и транспортных свойств широкого спектра металлов с различной электронной и кристаллической структурой в диапазоне давлений от атмосферного до порядка 1 ТПа и в интервале температур от нуля до  $\sim 10^4$  К.

Для достижения целей в диссертационной работе решались следующие задачи:

1. Разработка и реализация нового алгоритма подбора ряда внутренних параметров метода FP-LMTO с целью повышения точности расчёта электронной структуры кристалла при высоких давлениях, который основан на использовании принципа минимума удельной энергии кристалла.
2. Разработка и реализация усовершенствованного подхода к расчёту из первых принципов коэффициента электрон-фононного обмена неравновесно нагретых кристаллов с учётом зависимости матричного элемента электрон-фононного рассеяния от энергии электронов.

3. На основе решения транспортного уравнения Больцмана разработка и реализация подхода к вычислению транспортных свойств кристаллов при их равновесном, а также неравновесном нагреве с учётом распределения электронов согласно функции Ферми-Дирака и зависимости матричного элемента электрон-фононного рассеяния от энергии электронов.
4. Расчёт упругих констант и фононных спектров ряда металлов для различных степеней сжатия. Вычисление изотерм и ударных адиабат с учётом вклада в свободную энергию от тепловых колебаний кристаллической решётки в квазигармоническом приближении.
5. Расчёт диаграмм структурной стабильности рассматриваемых металлов, а также определение кривых плавления с помощью критерия Линдемана до давлений порядка 1 ТПа.
6. Вычисление коэффициентов электрон-фононного обмена рассмотренных металлов в случае, когда температура электронов достигает значений  $\sim 10^4$  К.
7. Вычисление электросопротивления, статической электропроводности и электронной теплопроводности ряда металлов при их равновесном и неравновесном нагреве.
8. Сравнение и анализ всех рассчитанных величин с широким спектром имеющихся экспериментальных данных для оценки точности выполненных вычислений.

#### **Объекты исследования.**

Объектом исследований в представленной работе является широкий набор металлов, обладающих разной электронной и кристаллической структурой и часто используемых в различных областях науки и техники. Упругие и термодинамические свойства были вычислены для Be, Mg, Al, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Mo, W, Ta, Ir, Rh, Sn, Pb. Расчёты коэффициента электрон-фононного обмена были выполнены для Cu, Ag, Au, Ir, Rh, Pd, Pt, W, Ta. Транспортные свойства при равновесном и неравновесном нагреве вещества определены для Cu, Ag, Au, Ir, Rh, Pd, Pt.

#### **Научная новизна.**

1. Предложен и реализован новый алгоритм подбора внутренних параметров метода линейных маффин-тин орбиталей FP-LMTO, который использует принцип минимума удельной энергии и позволяет повысить точность расчетов электронной структуры кристалла при высоких давлениях.
2. Предложен и реализован усовершенствованный способ расчёта значений коэффициента электрон-фононного обмена из первых принципов с точным учётом зависимости матричного элемента электрон-фононного рассеяния от энергии электронов.
3. На основе решения транспортного уравнения Больцмана впервые предложен и реализован способ вычисления из первых принципов электропроводности и электронной теплопроводности неравновесно нагретых металлов.

4. Впервые рассчитана  $PT$ -диаграмма свинца с учётом спин-орбитального взаимодействия электронов в широком интервале давлений и температур, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными.
5. Впервые теоретически показано, что в Ni, Pd, Cu, Ag и Au при высоких давлениях ( $>100$  ГПа) и температурах ( $>4$  кК) существует структурный переход из гцк в оцк фазу. Наличие данного перехода в Cu, Ag и Au хорошо согласуется с результатами новых ударно-волновых экспериментов.
6. Впервые из первых принципов построены  $PT$ -диаграммы фазовой стабильности Mg, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, и Pt с учётом полиморфных переходов и плавления до давлений порядка 1 ТПа. Показано, что кривые плавления оцк и гцк структур высокого давления Mg имеют области с отрицательной барической производной температуры плавления, что говорит о более высокой плотности жидкой фазы по сравнению с твёрдой у данного металла. Для остальных металлов подобного поведения не обнаружено.
7. Впервые рассчитана кривая плавления родия до давлений порядка 0.7 ТПа с использованием обобщённого критерия Линдемана. Полученная кривая не имеет особенностей и монотонно возрастает в исследованной области давлений.
8. Впервые показано, что граница раздела оцк и гпу фаз высокого давления олова имеет куполообразную форму и ограничена по температуре значением 1.9 кК. Такой ход данной границы обусловлен более мягким фонным спектром оцк структуры и меньшим вкладом от колебаний ядер в свободную энергию по сравнению с гпу фазой.
9. Впервые рассчитаны упругие константы кристаллов Ag, Au, Ni, Pd, Rh, Ir и Pb при нулевой температуре до давлений  $\sim 1$  ТПа. Показано, что кристаллические структуры этих металлов термодинамически стабильные при нулевом давлении сохраняют динамическую устойчивость, по крайней мере, до давлений 1 ТПа.
10. Впервые с использованием транспортного уравнения Больцмана рассчитаны статическая электропроводность и электронная теплопроводность кристаллов Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh и Ir в случае их неравновесного нагрева до температур порядка  $10^4$  К. Показано, что область применимости часто используемой полуэмпирической зависимости  $\kappa_e \sim T_e/T_i$ , полученной в рамках модели Друде, ограничена относительно небольшими электронными температурами (около 2-3 кК), а при более высоких  $T_e$  ошибка этой формулы может достигать 2 и более раз в зависимости от типа исследованного металла.

#### **Научное и практическое значение работы.**

В представленной работе для широкого набора металлов был определён ряд важных физических характеристик в интервале давлений от атмосферного до  $\sim 1$  ТПа и температур от нулевой до  $\sim 10^4$  К. В рамках квазигармонического приближения построены диаграммы структурной фазовой стабильности рассмотренных металлов в координатах давление-температура, рассчитаны изотермы и ударные адиабаты. На основе проведённых вычислений дана оценка погрешности широко известного критерия Линдемана для определения кривых плавления при высоких давлениях. Предложены и реализованы новые

подходы для вычислений транспортных свойств металлов из первых принципов в случае их равновесного и неравновесного нагрева, которые используются, в том числе при моделировании взаимодействия лазерного излучения с веществом. В ходе реализации поставленных целей было выполнено усовершенствование программы FP-LMTO по расчёту электронной структуры кристаллов для повышения точности вычислений и улучшения прогностической способности метода, добавлены новые возможности необходимые для вычислений транспортных коэффициентов. Усовершенствованная программа имеет возможность выполнять необходимые расчёты в условиях параллельного счёта.

Рассчитанные в диссертационной работе термодинамические характеристики металлов используются в РФЯЦ-ВНИИТФ для построения широкодиапазонных многофазных уравнений состояния. Полученные зависимости упругих констант от степени сжатия используются для разработки и совершенствования моделей, описывающих упругопластические свойства среды. Информация о транспортных свойствах металлов при неравновесном нагреве используется для теоретической интерпретации экспериментов по взаимодействию лазерного излучения с веществом.

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

1. Новый алгоритм подбора внутренних параметров метода расчёта электронной структуры кристаллов FP-LMTO для повышения точности вычислений при высоких давлениях. Предложенный алгоритм позволил добиться точности определения давлений структурных переходов сжатых металлов около 15% в сравнении с экспериментальными данными, тогда как использование старого алгоритма приводило к ошибке, которая могла достигать 70%.
2. Усовершенствованный способ вычисления значений коэффициента электрон-фононного обмена с точным учётом зависимости матричного элемента электрон-фононного рассеяния от энергии электронов. Полученные данным способом коэффициенты позволили добиться хорошего согласия результатов расчёта и эксперимента при описании эволюции во времени дифракционных пиков тонких фольг Au, а также W после их облучения фемтосекундным лазерным излучением.
3. Реализация способа вычисления электросопротивления и электронной теплопроводности металлов при их равновесном нагреве на основе решения транспортного уравнения Больцмана с учётом распределения электронов согласно функции Ферми-Дирака и зависимости матричного элемента электрон-фононного рассеяния от энергии электронов. Рассчитанные транспортные коэффициенты исследованных металлов хорошо согласуются с экспериментальными данными. В целом отклонение не превышает 15%.
4. Способ вычисления статической электропроводности и электронной теплопроводности металлов при их неравновесном нагреве с помощью решения транспортного уравнения Больцмана. Использование предложенного способа позволило получить хорошее

согласие результатов расчёта и эксперимента при описании эволюции во времени электропроводности тонкой золотой фольги после её облучения фемтосекундным лазерным излучением.

5. Изотермы и ударные адиабаты 16-и изученных металлов, а также зависимости от давления упругих констант и скоростей звука данных металлов. При сравнении с результатами экспериментов в расчётах в целом удалось добиться точности определения упругих констант около 10%, скоростей звука – 5%. Для изотерм и ударных адиабат отклонение не превышает 2% по плотности.
6. *PT*-диаграммы структурной стабильности и кривые плавления 16-и исследованных металлов до высоких давлений. Предсказано, что в Au, Ni и Pd при высоких давлениях (>150 ГПа) и температурах (>4 кК) существует структурный переход гцк→оцк. В случае Au данный переход позже был подтверждён экспериментально. Кривые плавления оцк и гцк структур высокого давления Mg имеют области с отрицательной барической производной температуры плавления.
7. Фононные спектры, а также коэффициенты электрон-фононного обмена Cu, Ag, Au, Ir, Rh, Pd, Pt, W, Ta рассчитанные в интервале электронных температур от комнатной до 46 кК. Оцк металлы испытывают потерю динамической устойчивости кристаллический решётки при нагреве электронной подсистемы выше 10 кК, тогда как металлы с гцк решёткой сохраняют динамическую устойчивость и могут существенно упрочняться при повышении температуры электронов. Изменение коэффициента электрон-фононного обмена с ростом  $T_e$  в значительной степени зависит от электронной структуры металла, а значения данного коэффициента для разных металлов могут отличаться в десятки раз.
8. Статическая электропроводность и электронная теплопроводность Cu, Ag, Au, Ir, Rh, Pd, Pt при неравновесном нагреве до электронных температур  $\sim 10^4$  К. Область применимости полуэмпирической зависимости теплопроводности  $\kappa_e \sim T_e/T_i$ , полученной в рамках модели Друде, ограничена относительно небольшими  $T_e$  (около 2÷3 кК), а при в более высоких температурах отклонение от точной формулы может достигать 2 и более раз в зависимости от типа рассматриваемого металла.

#### **Степень достоверности и апробация результатов.**

На основе проведённых сравнений полученных результатов с широким спектром экспериментальной и теоретической информации, имеющейся в литературе, можно утверждать, что данные представленной работы обладают высокой степенью достоверности.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях и семинарах: XXXVII международная конференция “Уравнения состояния вещества” (пос. Эльбрус, Россия, 1998, 2000, 2020, 2022 гг.); IV международная конференция "Shock Waves in Condensed Matter" (Санкт-Петербург, Россия, 2000 г.); международная конференция “Забабахинские научные чтения” (Снежинск, Россия, 2001,

2005, 2012, 2014, 2017, 2019, 2021, 2023 гг.); международная конференция “Strongly Coupled Coulomb Systems” (Москва, Россия, 2005 г.); международный семинар “Crystallography at High Pressures” (Дубна, Россия, 2006 г.); IX международная конференция Харитоновские тематические научные чтения. Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны (Саров, Россия, 2007 г.); XVIII международная конференция Харитоновские тематические научные чтения. Проблемы физики высоких плотностей энергии (Саров, Россия, 2016 г.); XX международная конференция Харитоновские тематические научные чтения. Применение лазерных технологий для решения задач по физике высоких плотностей энергий (Саров, Россия, 2018 г.); 14-я международная конференция “Physics of Non-Ideal Plasmas” (Rostock, Germany, 2012 г.); международный семинар “Warm Dense Matter” (Saint Malo, France, 2013 г.); 4-я международная конференция “High Energy Density Physics” (Saint Malo, France, 2013 г.); международный семинар “Radiative Properties of Hot Dense Matter” (Vienna, Austria, 2014 г.); 5-я международная конференция “Ψ<sub>k</sub> - 2015” (San Sebastian, Spain, 2015); международная конференция “Strongly Coupled Coulomb Systems” (Kiel, Germany, 2017 г.); международный семинар “Warm Dense Matter” (Travemünde, Germany, 2019 г.); XXIII международная конференция Харитоновские тематические научные чтения. Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны (Саров, Россия, 2022 г.); XXXVIII международная конференция Фортова “Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество” (пос. Эльбрус, Россия, 2023 г.);

#### **Публикации.**

По теме диссертации соискателем лично или в соавторстве опубликована 21 статья [10-30] в рецензируемых научных изданиях ВАК, Scopus и/или Web of Science, которые в достаточной степени отражают положения, выносимые на защиту.

#### **Личный вклад автора.**

Содержание диссертации и положения, выносимые на защиту, отражают личный вклад автора диссертации в опубликованные работы. Автор лично получил все представленные в работе результаты и провёл их анализ. Используемые в работе подход к усовершенствованию метода расчёта и способы вычисления транспортных свойств веществ предложены и реализованы лично автором диссертации. Подготовка к публикации ряда статей проводилась совместно с соавторами, а вклад диссертанта был определяющим.

#### **Благодарности.**

Автор представленной работы хотел бы выразить признательность и сердечную благодарность людям, принимавшим участие в обсуждении работы на всех её этапах и оказавшим ей всестороннюю поддержку. Выражаю глубокую благодарность руководителю моей кандидатской диссертации Г. В. Синько, который привлёк меня к теме

первопринципных вычислений свойств веществ и долгое время оставался человеком, чьи дельные советы и полезные обсуждения помогли мне в работе. Я также выражаю благодарность сотрудникам РФЯЦ-ВНИИТФ В. В. Дрёмову, А. А. Рыкунову, А. А. Овечкину за плодотворные обсуждения по теме диссертации. П. А. Лободе за полезные дискуссии, а также за то, что обратил моё внимание на интересную и актуальную тему, связанную с исследованиями взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с веществом. Благодарю соавторов по разработке УРС В. М. Елькина, В. Н. Михайлова за плодотворную совместную работу и полезные обсуждения. Кроме этого, выражаю признательность А. В. Петровцеву и М. И. Авраменко за всестороннюю поддержку моих исследований. Отдельно хочу поблагодарить член-корреспондента РАН Н. А. Иногамова из ИТФ им. Л. Д. Ландау, а также сотрудников ОИВТ РАН П. Р. Левашова и К. В. Хищенко за полезные обсуждения результатов диссертации.

#### **Структура и объем диссертации.**

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, библиографии и четырёх приложений. Общий объём диссертации составляет 314 страниц, включая 173 рисунка и 44 таблицы. Библиография содержит 462 наименования на 38 страницах.

# 1. Расчёт свойств кристаллов из первых принципов.

## 1.1 Теория функционала плотности

В основе первопринципных расчётов, выполненных в данной работе, лежат два главных приближения. Первое - давно и хорошо известное адиабатическое приближение [31,32], которое позволяет рассматривать систему электронов и ядер отдельно. Согласно этому приближению, состояние системы электронов, находящихся во внешнем для них поле ядер, плавно, без запаздывания подстраивается к изменению этого поля. Как показано в работах [31,32], если гамильтониан системы электронов и ядер разложить в ряд по малому параметру  $\alpha = (m_e/M_a)^{1/4}$ , где  $m_e$  – масса электрона, а  $M_a$  – масса ядра, тогда ошибка в определении энергии системы в адиабатическом приближении составит величину порядка  $\alpha^6$ . Так, например, для Be это значение равно около  $10^{-7}$ , а для свинца – порядка  $10^{-9}$ .

Второе приближение связано с используемой в первопринципных расчётах теорией функционала плотности, которая была описана в работе Хогенберга и Кона [33] (см. также [34]). Основной постулат этой теории говорит о том, что энергия невырожденного основного состояния системы электронов, находящейся в локальном внешнем поле, является однозначным функционалом плотности электронов  $n(\vec{r})$ . Этот функционал достигает минимума при плотности, соответствующей основному состоянию системы. Далее рассмотрим основные формулы этой теории, при этом воспользуемся атомной системой единиц.

В своей работе Хогенберг и Кон [33] показали, что для системы из  $N$  заряженных частиц, находящейся во внешнем локальном поле  $v(\vec{r})$ , существует функционал  $E_v[n]$ , минимизация которого по плотности частиц  $n(\vec{r})$  позволяет получить точные энергию  $E$  и плотность  $n(\vec{r})$ , если система находится в основном состоянии. Уравнение Эйлера-Лагранжа для вариационного принципа в теории функционала плотности имеет вид

$$\delta \left\{ E_v[n] - \mu_e \int d\vec{r} n(\vec{r}) \right\} = 0, \quad (1.1.1)$$

Лагранжев множитель  $\mu_e$  - это химический потенциал, который определяется как:

$$\mu_e = \frac{\partial E}{\partial N}. \quad (1.1.2)$$

Поле  $v(\vec{r})$  в нашем случае представляет собой внешнее по отношению к электронной подсистеме поле ядер. Изначально в работе [33] не учитывался спин частиц, однако позже в [35] было сформулировано обобщение на систему частиц со спином.

В работе [36] Кон и Шэм предложили способ применения вариационного принципа в практических расчётах. Они разделили функционал  $E_v[n]$  на части,

$$E_v[n] = K[n] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r}) + U[n] + E_{xc}[n], \quad (1.1.3)$$

здесь  $K[n]$  - кинетическая энергия электронов в основном состоянии,  $U[n]$  - энергия классического электростатического взаимодействия электронов между собой плюс энергия взаимодействия ( $U_0$ ) между зарядами, создающими внешнее поле  $v(\vec{r})$  (в нашем случае это ядра атомов):

$$U[n] = \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + U_0, \quad (1.1.4)$$

а  $E_{xc}[n]$  - обменно-корреляционный (ОК) функционал. Кроме этого, в работе [36] было предложено представить плотность электронов в виде суммы по заполненным состояниям квадратов модулей ортонормированных одночастичных функций  $\psi_i(\vec{r})$ :

$$n(\vec{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.1.5)$$

где  $f_i$  - числа заполнения одночастичных состояний (здесь и далее суммирование по спиновым индексам подразумевается), а в качестве  $K[n]$  использовать выражение для кинетической энергии системы невзаимодействующих электронов

$$K[n] \approx K_0[n] = -\frac{1}{2} \sum_i \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.1.6)$$

Отличие между  $K[n]$  и  $K_0[n]$  Кон и Шэм [36] предложили отнести к обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[n]$ . В этом случае минимизация функционала

$$E_v[n] = K_0[n] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r}) + U[n] + E_{xc}[n], \quad (1.1.7)$$

в соответствии с (1.1.1) дает уравнения для определения одночастичных состояний

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{\text{eff}}([\bar{n}]; \vec{r}) \right] \bar{\psi}_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \bar{\psi}_i(\vec{r}), \quad (1.1.8)$$

которые, в свою очередь, определяют искомую плотность электронов

$$\bar{n}(\vec{r}) = \sum_i f_i |\bar{\psi}_i(\vec{r})|^2, \quad (1.1.9)$$

и энергию системы электронов

$$E[\bar{n}] = K_0[\bar{n}] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) \bar{n}(\vec{r}) + U[\bar{n}] + E_{xc}[\bar{n}] \quad (1.1.10)$$

в основном состоянии. Здесь  $\varepsilon_i$  - собственное значение энергии, связанное с одночастичной функцией  $\bar{\psi}_i(\vec{r})$ . Эффективный потенциал уравнения Кона-Шэма (1.1.8) имеет вид

$$v^{\text{eff}}([\bar{n}]; \vec{r}) = v(\vec{r}) + u([\bar{n}]; \vec{r}) + \frac{\delta E_{XC}}{\delta n(\vec{r})} = v(\vec{r}) + u([\bar{n}]; \vec{r}) + v_{XC}([\bar{n}]; \vec{r}), \quad (1.1.11)$$

где

$$u([\bar{n}]; \vec{r}) = \left. \frac{\delta U}{\delta n(\vec{r})} \right|_{n=\bar{n}} = \int d\vec{r}' \frac{\bar{n}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (1.1.12)$$

Таким образом, если известен обменно-корреляционный функционал  $E_{XC}[n]$ , то многоэлектронная задача может быть, в принципе, точно сведена к задаче о решении системы одноэлектронных уравнений в самосогласованном поле (1.1.8). Уравнения (1.1.8) не являются линейными, поэтому для их решения применяется итерационный метод. Сначала задаётся начальная плотность электронов и решается система одноэлектронных уравнений. Далее определяется новая электронная плотность и, если она не соответствует критерию сходимости, то процедура повторяется до тех пор, пока сходимость не будет достигнута. Для кристалла нет необходимости решать уравнения (1.1.8) в большом объёме, достаточно рассмотреть элементарную (либо даже примитивную) кристаллическую ячейку с наложением периодических граничных условий. Отметим, что обычно обменно-корреляционная энергия представляется в виде суммы двух частей: обменной  $E_X[n]$  и корреляционной  $E_C[n]$ , выражения для которых будут даны ниже.

Формулировка теории функционала плотности, приведённая выше, относится к случаю нулевой температуры  $T$ . Обобщение для ненулевой температуры было сделано Мерминым в работе [37]. В случае  $T > 0$  плотность электронов можно представить аналогично (1.1.5)

$$n(\vec{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (1.1.13)$$

где  $f_i = 1 / \{1 + \exp[(\varepsilon_i - \mu_e) / T]\}$  - функция распределения Ферми-Дирака. Тогда, если дополнительно ввести энтропию электронного газа  $S[n]$  в виде

$$S[n] = - \sum_i [f_i \ln(f_i) + (1 - f_i) \ln(1 - f_i)], \quad (1.1.14)$$

то большой термодинамический потенциал  $\Omega[n]$  можно записать следующим образом

$$\Omega[n] = K_0[n] + \int d\vec{r} v(\vec{r}) n(\vec{r}) + U[n] - TS[n] - \mu_e \int d\vec{r} n(\vec{r}) + \Omega_{XC}[n]. \quad (1.1.15)$$

При заданном внешнем потенциале и химпотенциале, а также фиксированной температуре, термодинамический потенциал  $\Omega[n]$  является однозначным функционалом плотности

электронов, который достигает минимума для электронной плотности, соответствующей термодинамическому равновесию системы. Здесь также все поправки на неидеальность электронного газа отнесены к ОК функционалу  $\Omega_{xc}[n]$ , аналогично (1.1.6)-(1.1.7).

Одним из популярных приближений для обменно-корреляционной энергии  $E_{xc}[n]$  является приближение локальной плотности (LDA) [36]. Оно является точным в пределе медленно меняющейся плотности  $n(\vec{r})$  и определяется выражением:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{unif}(n(\vec{r})). \quad (1.1.16)$$

В качестве функции  $\varepsilon_{xc}^{unif}$  используется обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на частицу однородного электронного газа с плотностью  $n(\vec{r})$ . Она может быть вычислена, например, в рамках приближения случайных фаз [38,39]. Ожидается, что выражение (1.1.16) будет хорошо работать только для систем с медленно меняющейся на масштабах, сравнимых с фермиевской длиной волны  $\lambda_F$ , плотностью [34,40]. Здесь  $\lambda_F = 2\pi / (3\pi^2 n)^{1/3} = 3.274 r_s$ ,  $r_s$  - радиус Вигнера-Зейца. Несмотря на это, опыт множества проведённых вычислений демонстрирует вполне успешное применение LDA для расчётов различных свойств веществ даже при заметных отклонениях от приведённого выше условия. В частности, с удовлетворительной точностью удаётся воспроизвести равновесный удельный объём, объёмный модуль сжатия и энергию связи кристаллов для многих химических элементов и соединений [39,40]. Такой результат, по-видимому, во многом обусловлен эффектом сокращения ошибок в обменной и корреляционной части указанного функционала [39].

Тем не менее, точность LDA расчётов не всегда является достаточно высокой при вычислениях тех или иных физических величин [39,40]. Более точным приближением по сравнению с LDA является обобщённое градиентное приближение (GGA), в котором  $E_{xc}[n]$  представляется в виде функции, зависящей не только от плотности частиц в точке  $\vec{r}$ , но и градиента плотности в этой точке:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), \nabla n(\vec{r})) d\vec{r}. \quad (1.1.17)$$

Как показывают расчёты [40,41], во многих случаях при использовании GGA удаётся улучшить описание свойств основного состояния кристаллов, а также более точно определить энергии ионизации и энергии связи атомов в молекулах.

На сегодняшний момент существует большое количество предложенных форм ОК функционала [42]. Все они обладают своими индивидуальными особенностями, которые позволяют наиболее точно описывать те или иные группы веществ. Пожалуй, наиболее

известным и часто используемым градиентным ОК функционалом является функционал PBE [41]. Ниже приведём кратко его описание. Обменная часть этого функционала  $E_{XC}^{PBE}$  записывается в виде

$$E_X^{PBE}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_X^{\text{unif}}(n(\vec{r})) F_X(s), \quad (1.1.18)$$

где  $\varepsilon_X^{\text{unif}}$  есть обменная энергия, приходящаяся на частицу однородного электронного газа, а  $F_X(s)$  является функцией приведённого градиента электронной плотности  $s = |\nabla n| / (2k_F n)$  ( $k_F$  - волновой вектор Ферми). В случае малых градиентов плотности функция  $F_X(s)$  представляется в виде разложения по степеням  $s$

$$F_X(s) = 1 + \mu s^2 + \dots \quad (1.1.19)$$

В свою очередь, корреляционная часть PBE также представляет собой разложение до членов второго порядка по градиенту плотности

$$E_C^{PBE}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \left\{ \varepsilon_C^{\text{unif}}(n(\vec{r})) + \beta t^2(\vec{r}) + \dots \right\}, \quad (1.1.20)$$

где  $\varepsilon_C^{\text{unif}}$  есть корреляционная энергия, приходящаяся на частицу однородного электронного газа,  $t = |\nabla n| / (2k_{TF} n)$  - приведённый градиент плотности,  $k_{TF} = \sqrt{4k_F / \pi}$  - экранирующий волновой вектор Томаса-Ферми. Как видно из (1.1.19) и (1.1.20), в случае нулевого градиента плотности выражения для PBE функционала сводятся к приближению локальной плотности LDA. В выражениях (1.1.19) и (1.1.20)  $\mu$  и  $\beta$  являются параметрами, значения которых подбираются нетривиальным способом [41]. Их величины должны одновременно удовлетворять ряду граничных условий, а также давать хорошее согласие со значениями обменной и корреляционной энергий для систем, где эти энергии достаточно точно определены (нейтральные атомы, нейтральный кластер в модели желе и т.д.).

В 2008-м году авторы функционала PBE опубликовали новую версию своего функционала, которую они назвали PBEsol [43]. В этой работе отмечается, что параметризация PBE больше подходит для описания энергий свободных атомов, а не свойств основного состояния твёрдых тел и их поверхностей. Для исправления этого недостатка они репараметризовали функционал PBE так, чтобы улучшить описание свойств твёрдых тел, как при нормальных условиях, так и в случае их сильного сжатия. Изменения коснулись только значений параметров  $\mu$  и  $\beta$ , поэтому в существующих программных комплексах можно легко изменить эти параметры и получить новый ОК функционал PBEsol. В представленной диссертации функционалы PBE и PBEsol будут наиболее часто используемыми (но не единственными) при вычислениях свойств различных металлов.

Поскольку в настоящей работе исследуются металлы не только при нулевой температуре электронного газа, но и при заметном разогреве, стоит сделать несколько замечаний относительно способа расчётов ОК функционала в таких условиях. Для простоты обратимся снова к приближению локальной плотности. Большой обменно-корреляционный потенциал при  $T > 0$  можно записать в виде, аналогичном (1.1.16)

$$\Omega_{XC}^{LDA}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \omega_{XC}^{unif}(n). \quad (1.1.21)$$

Здесь  $\omega_{XC}^{unif}$  есть обменно-корреляционный вклад в свободную энергию однородного электронного газа с плотностью  $n(\vec{r})$  в расчёте на частицу при температуре  $T$  [39,44]. В случае небольших значений  $T$  подынтегральную функцию  $\omega_{XC}^{unif}$  можно представить в виде разложения по температуре

$$\omega_{XC}^{unif}(n) = \varepsilon_{XC}^{unif}(n) - \frac{\gamma_{XC}(n) T^2}{n} + \dots, \quad (1.1.22)$$

где  $\gamma_{XC}$  - это обменно-корреляционный вклад в низкотемпературную удельную теплоёмкость на единицу объёма вещества, то есть

$$\gamma_{XC}(n) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{C_V(n)}{T}. \quad (1.1.23)$$

В пределе высоких температур

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \omega_{XC}^{unif}(n) = 0. \quad (1.1.24)$$

На данный момент существует несколько попыток реализовать эффективный ОК функционал, который бы в явном виде учитывал зависимость от температуры [45-47]. Однако эти попытки сталкиваются как со сложностями, относящимися к точности параметризации такого функционала в сравнении, например, с прямым моделированием методом Монте-Карло [48], так и с сомнительными преимуществами в точности подобных расчётов по сравнению со стандартными функционалами, не зависящими в явном виде от  $T$ . Как показывает практика, можно подобрать такой стандартный ОК функционал, результаты расчётов с применением которого будут хорошо согласовываться с результатами, полученными с функционалом, зависящим от температуры (см., например, рис. 11 в [49]). Кроме того, при сравнении с экспериментом разность в результатах двух типов расчётов может быть существенно меньше, чем экспериментальный разброс определяемой физической величины (рис. 3 в [49]).

Таким образом, на данный момент времени, для расчётов при ненулевой температуре вполне обоснованно использовать ОК функционалы, не зависящие в явном виде от  $T$ , по крайней мере, для металлов с нормальной плотностью и выше. Зависимость

от температуры в неявном виде будет учитываться через плотность электронов (1.1.13), в которую входит функция Ферми-Дирака. Поскольку ОК функционал, как и другие составляющие полной энергии системы (1.1.10) является функционалом электронной плотности, то неявная температурная зависимость будет всегда присутствовать в расчётах при  $T > 0$ .

Не так давно в работе [42] было отмечено, что разработка новых более сложных ОК функционалов в целом не приводит к увеличению точности расчётов, поскольку эти функционалы обычно созданы для более точного описания свойств определённого класса веществ. Поэтому, на данный момент времени, выбор ОК функционала для первопринципных расчётов нужно воспринимать как подбор одного из параметров метода, который определяется из условия хорошего согласия результатов вычислений с имеющимися экспериментальными данными при нормальных условиях.

## 1.2 Метод расчёта зонной структуры кристалла – FP-LMTO

Для того, чтобы в рамках теории функционала плотности рассчитать энергию основного состояния электронов, находящихся во внешнем поле ядер, необходимо найти спектр и волновые функции одночастичных состояний, решив уравнения (1.1.8). С этой целью в данной работе используется вариант полнопотенциального полноэлектронного метода линейных маффин-тин орбиталей [7-9]. Существующая реализация метода FP-LMTO позволяет рассчитать энергию подсистемы электронов при фиксированном расположении атомов для заданного типа кристаллической решётки. Рассмотрим далее основные формулы этого метода.

Перепишем уравнения (1.1.8), называемые также уравнениями Кона-Шема [36], в следующем виде

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \psi^{\vec{k}\lambda}(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}\lambda} \psi^{\vec{k}\lambda}(\vec{r}). \quad (1.2.1)$$

Здесь  $\vec{k}$  - волновой вектор одночастичного состояния электрона, а  $\lambda$  - номер зоны. Решение уравнений (1.2.1) осуществляется вариационным методом, когда волновая функция одночастичного состояния с номером  $\lambda$  и волновым вектором  $\vec{k}$  представляется в виде линейной комбинации конечного числа базисных функций  $f_p^{\vec{k}}(\lambda, \vec{r})$ :

$$\psi^{\vec{k}\lambda}(\vec{r}) = \sum_p^{p_{\text{max}}} A_p^{\vec{k}\lambda} f_p^{\vec{k}}(\lambda, \vec{r}), \quad (1.2.2)$$

а коэффициенты этой линейной комбинации находятся из условия минимума энергии кристалла, вычисленной с одночастичными функциями вида (1.2.2). Это условие приводит к задаче на собственные значения для спектра  $\varepsilon_{\vec{k}\lambda}$  и коэффициентов  $A_p^{\vec{k}\lambda}$ . Получившаяся задача на собственные значения оказывается линейной, если базисные функции одинаковы для различных одночастичных состояний, то есть не зависят от  $\lambda$ , и нелинейной в противном случае.

Электронную подсистему в методе FP-LMTO для ускорения счёта можно разделить на две части. Это валентные электроны, для которых уравнение Кона-Шема (1.2.1) решается с полным потенциалом  $\psi^{\text{eff}}$ , а также электроны ионного остова (или электроны кора), для которых уравнение (1.2.1) решается со сферически симметричной частью потенциала. В остов обычно включаются электроны с энергиями, относящимися только к тем зонам, ширины которых малы ( $<0.01$  Рид, здесь и далее “Рид” обозначает энергию в ридбергах, 1 Рид=13.6 эВ). Если с ростом сжатия зоны значительно увеличивают свою ширину, то соответствующие электроны необходимо относить к валентным даже при слабых сжатиях, чтобы избежать нежелательных скачков энергии в расчётах кривых холодного сжатия и других термодинамических функциях. Существует возможность дополнительно выделять электроны полукора, занимающие промежуточное положение между электронами ионного остова и валентными, однако в данной диссертации этого не делается.

В методе FP-LMTO в качестве базиса используются функции  $X_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}}(\vec{r})$ , так называемые линейные МТ-орбитали, представляющие собой блоховские суммы особых функций  $X_{L\tilde{E}R}(\vec{r}_R - \vec{t})$  (где  $\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R}$ ), центрированных на атомах кристалла. Здесь  $L = \ell m$  - комбинированный индекс для орбитального и магнитного квантовых чисел,  $\tilde{E}$  - некоторый набор параметров базисных функций,  $\vec{R}$  - вектора, задающие положение атомов базиса в элементарной ячейке,  $\vec{t}$  - вектора трансляции, определяющие положение элементарной ячейки кристалла,  $\vec{r}$  - радиус вектор точки пространства в произвольной системе координат. В результате, разложение волновой функции одночастичного состояния записывается как

$$\psi^{\vec{k}\lambda}(\vec{r}) = \sum_R \sum_L \sum_{\tilde{E}} A_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}\lambda} X_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}}(\vec{r}_R), \quad (1.2.3)$$

где  $X_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}}$  есть блоховская сумма

$$X_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}}(\vec{r}_R) = \sum_{\vec{t}} e^{i\vec{k}\vec{t}} X_{L\tilde{E}R}(\vec{r}_R - \vec{t}). \quad (1.2.4)$$

Соответствующая задача на собственные значения, возникающая при подстановке (1.2.3) в уравнения (1.2.1), имеет вид [7-9]

$$\begin{aligned} \sum_{L\tilde{E}R} \left[ \left\langle X_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}} \left| -\nabla^2 + \nu^{\text{eff}}(\vec{r}) \right| X_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}} \right\rangle - \varepsilon_{\vec{k}\lambda} \left\langle X_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}} \left| X_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}} \right\rangle \right] A_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}\lambda} &\equiv \\ &\equiv \sum_{L\tilde{E}R} \left[ H_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}\lambda} O_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}} \right] A_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}\lambda} = 0, \end{aligned} \quad (1.2.5)$$

При вычислении матричных элементов в (1.2.5) объем кристалла делится на две области. Вокруг каждого атома строятся полиэдрические ячейки Вигнера-Зейтца. В каждую из ячеек вписана центрированная на ядре атома сфера, называемая МТ-сферой. Размеры ядер и их колебания около положения равновесия не учитываются, ядра рассматриваются, как фиксированные в пространстве материальные точки. МТ-сферы атомов не перекрываются. Таким образом, в пространстве выделяются две области: область внутри МТ-сфер и область между сферами, которая называется междуузельной областью.

МТ-орбиталь в методе FP-LMTO определяется следующим образом. Рассмотрим частичную функцию, которая внутри сферы радиусом  $s_R$  представляет собой линейную комбинацию численных решений уравнения Шрёдингера  $\phi_{L\tilde{E}R}(r_R)$  и энергетических производных этих решений  $\dot{\phi}_{L\tilde{E}R}(r_R)$ , полученных со сферически симметричной частью потенциала  $\nu^{\text{eff}}$ , которую мы обозначим  $\varphi_{L\tilde{E}R}^K$ , а вне сферы она является функцией Ханкеля  $K_{L\tilde{E}R}^K$ :

$$X_{L\tilde{E}R}(\vec{r}_R) = \begin{cases} \varphi_{L\tilde{E}R}^K(\vec{r}_R), & |\vec{r}_R| \leq s_R \\ K_{L\tilde{E}R}^K(\vec{r}_R), & |\vec{r}_R| > s_R \end{cases}. \quad (1.2.6)$$

В этой формуле и во всех приведённых далее предполагается, что радиальные функции умножены на сферические гармоники, если они зависят от вектора расстояния, который указан в скобках. На границе МТ-сферы функция  $\varphi^K$  гладко сшивается с функцией Ханкеля, что обозначает индекс  $K$ . Базисная МТ-орбиталь является блоховской суммой функций  $X_{L\tilde{E}R}$  и записывается в виде:

$$X_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}}(\vec{r}_R) = \sum_{\vec{t}} e^{i\vec{k}\vec{t}} X_{L\tilde{E}R}(\vec{r}_R - \vec{t}) = \varphi_{L\tilde{E}R}^K(\vec{r}_R) \delta_{RR'} - \sum_{\vec{t}}' e^{i\vec{k}\vec{t}} K_{L\tilde{E}R}^K(\vec{r}_R - \vec{t}). \quad (1.2.7)$$

В окрестности другого атома, центрированного на  $\vec{R}'$ , функция Ханкеля может быть представлена в виде разложения по функциям Бесселя [7-9] так, что сумма, присутствующая в правой части (1.2.7), принимает следующий вид:

$$\sum_{\vec{t}} e^{i\vec{k}\vec{t}} K_{L\vec{E}R}(\vec{r}_R - \vec{t}) = -\sum_{L'} J_{\vec{E}R'L'}(\vec{r}_{R'}) \gamma_{L'R'} S_{R'L'RL}^{\vec{k}}(\vec{E}). \quad (1.2.8)$$

Здесь  $\gamma_{L'R'}$  - постоянная, равная  $1/(s_{R'}(2\ell'+1))$ , а величины  $S_{R'L'RL}^{\vec{k}}(\vec{E})$  являются структурными константами, зависящими только от типа кристаллической структуры и параметров  $\vec{E}$ , о которых мы поговорим чуть ниже. Теперь выражение для МТ-орбитали можно записать следующим образом:

$$X_{L\vec{E}R}^{\vec{k}}(\vec{r}_R) = \phi_{L\vec{E}R}^K(\vec{r}_R) \delta_{RR'} - \sum_{L'} J_{\vec{E}R'L'}(\vec{r}_{R'}) \gamma_{L'R'} S_{R'L'RL}^{\vec{k}}(\vec{E}). \quad (1.2.9)$$

Заменим далее в каждой другой МТ-сфере, центрированной на  $\vec{R}'$ , исходную функцию на линейную комбинацию численных решений уравнения Шрёдингера и энергетических производных, которые будут гладко сшиваться на границе соответствующих сфер с функциями Бесселя. В результате базисные функции метода FP-LMTO внутри МТ-сфер есть одноцентровые разложения:

$$X_{L\vec{E}R}^{\vec{k}}(\vec{r}_{R'}) = \phi_{L\vec{E}R}^K(\vec{r}_{R'}) \delta_{RR'} - \sum_{L'} \phi_{L'\vec{E}R'}^J(\vec{r}_{R'}) \gamma_{L'R'} S_{R'L'RL}^{\vec{k}}(\vec{E}), \quad (1.2.10)$$

а в междоузельной области это разложения следующего вида:

$$X_{L\vec{E}R}^{\vec{k}}(\vec{r}_{R'}) = K_{L\vec{E}R}(\vec{r}_{R'}) \delta_{RR'} - \sum_{L'} J_{L'\vec{E}R'}(\vec{r}_{R'}) \gamma_{L'R'} S_{R'L'RL}^{\vec{k}}(\vec{E}). \quad (1.2.11)$$

Для базисных МТ-орбиталей (1.2.10)-(1.2.11) индекс  $\vec{E}$  обозначает сочетание двух разных энергий. Внутри МТ-сферы это энергии центров линеаризации, а в междоузельной области - энергии хвоста. Для повышения вариационной свободы базиса таких энергий берётся несколько, что позволяет более точно рассчитать удельную энергию кристалла, но и увеличивает время счёта.

Линейные комбинации  $\phi^K$  и  $\phi^J$  записываются следующим образом:

$$\phi_{\ell\vec{E}R}^K(r_R) = a_{\ell\vec{E}R}^K \phi_{\ell\vec{E}R}(r_R) + b_{\ell\vec{E}R}^K \dot{\phi}_{\ell\vec{E}R}(r_R), \quad (1.2.12)$$

$$\phi_{\ell\vec{E}R}^J(r_R) = a_{\ell\vec{E}R}^J \phi_{\ell\vec{E}R}(r_R) + b_{\ell\vec{E}R}^J \dot{\phi}_{\ell\vec{E}R}(r_R), \quad (1.2.13)$$

где  $\phi_{\ell\vec{E}R}$  определяются из решения уравнения

$$-\frac{d^2 \phi_{\ell\vec{E}R}}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d\phi_{\ell\vec{E}R}(r)}{dr} + \left[ \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \nu_0(r) - \vec{E} \right] \phi_{\ell\vec{E}R}(r) = 0, \quad (1.2.14)$$

а  $\dot{\phi}_{\ell\tilde{E}R}$  являются производными  $\phi_{\ell\tilde{E}R}$  по энергии

$$\dot{\phi}_{\ell\tilde{E}R}(r_R) = \left. \frac{d\phi_{\ell\tilde{E}R}(r_R)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\tilde{E}}. \quad (1.2.15)$$

Коэффициенты  $a_{\ell\tilde{E}R}^K$  и  $b_{\ell\tilde{E}R}^K$  определяются из условия гладкой сшивки функций  $\varphi_{\ell\tilde{E}R}^K$  и  $K_{\ell\tilde{E}R}$  на границе МТ-сферы, а  $a_{\ell\tilde{E}R}^J$  и  $b_{\ell\tilde{E}R}^J$  - из условия гладкой сшивки функций  $\varphi_{\ell\tilde{E}R}^J$  и  $J_{\ell\tilde{E}R}$ .

В результате указанного представления базисных МТ-орбиталей мы получаем, с одной стороны, довольно быстрый и точный метод расчёта зонной структуры кристалла, а с другой стороны - идейно простой. Однако существует и определённый недостаток в выбранном представлении МТ-орбиталей (1.2.10)-(1.2.11). Внутри МТ-сфер полученные разложения сходятся достаточно быстро, в то время как в междоузельной области они сходятся тем медленнее, чем менее плотноупакованной является рассматриваемая кристаллическая структура [7,8]. Здесь для хорошей сходимости полиэдрические ячейки, на которые разделяется кристаллическое пространство, должны быть по форме близкими к ячейкам Вигнера-Зейца для плотноупакованных структур, так чтобы расстояние от центра МТ-сферы до самой дальней точки окружающего его полиэдра примерно равнялось  $\frac{1}{2}$  расстояния между ближайшими атомами. Это условие позволяет добиться сходимости разложений, ограничиться небольшим количеством сферических функций при суммировании и сократить временные затраты на расчёт. Если же кристалл не удаётся разделить таким способом, то необходимо воспользоваться техникой пустых сфер [8]. Техника пустых сфер позволяет избавиться от значительных пустот и сделать форму полиэдров более приемлемой для вычислений. Однако расстановка таких сфер внутри кристаллической ячейки часто является нетривиальной задачей (особенно для сложных структур) и, кроме того, наличие пустых сфер увеличивает время счёта.

В работе [9] было предложено избавиться от выше указанного недостатка, используя разложение базисных МТ-орбиталей по плоским волнам в междоузельной области. Поскольку новое представление орбиталей будет использоваться только для расчётов в междоузельной области, можно заменить сингулярную в нуле функцию Ханкеля на псевдофункцию  $\tilde{K}_{L\tilde{E}R}$ , которая определена во всём пространстве и является гладкой внутри МТ-сферы, а в междоузлии совпадает с функцией Ханкеля. Для этого используется решение уравнения Гельмгольца вида:

$$(-\nabla^2 - \tilde{E})\tilde{K}_{L\tilde{E}}(\vec{r}) = a_\ell \left(\frac{r}{s}\right)^\ell \exp(-r^2\eta^2 + \tilde{E}/\eta^2) i^\ell Y_{\ell m}(\hat{r}). \quad (1.2.16)$$

Функция в правой части уравнения является затухающим гауссианом. Здесь  $a_\ell = \sqrt{2/\pi}(2\eta^2)^{\ell+3/2} s^{2\ell+1} / (2\ell-1)!!$  - нормирующая постоянная,  $Y_{\ell m}$  - сферические гармоники,  $s$  - радиус сферы. Параметр  $\eta$  является наиболее важным определяемым параметром. Его значение зависит от  $\ell$ , а также от радиуса сферы и выбирается так, чтобы гауссиан был близок к нулю при  $r > s$ .

Согласно [9], решив (1.2.16) мы определим псевдофункции  $\tilde{K}_{L\tilde{E}R}$ , которые далее можно использовать для построения новых псевдо-МТ-орбиталей следующего вида:

$$\tilde{X}_{L\tilde{E}R}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k}\vec{r}} \tilde{K}_{L\tilde{E}R}(\vec{r}_R - \vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \tilde{\chi}_{L\tilde{E}R}(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}}. \quad (1.2.18)$$

Здесь фурье-коэффициенты  $\tilde{\chi}_{L\tilde{E}R}(\vec{k} + \vec{G})$  определяются по формуле

$$\tilde{\chi}_{L\tilde{E}R}(\vec{k} + \vec{G}) = \frac{4\pi}{V_c} \frac{s_R^{\ell+1}}{(2\ell-1)!!} \frac{|\vec{k} + \vec{G}|^\ell}{|\vec{k} + \vec{G}|^2 - \tilde{E}} \exp\left(\frac{(\tilde{E} - |\vec{k} + \vec{G}|^2)}{4\eta_{s_R}^2}\right) Y_L(\vec{k} + \vec{G}) e^{-i(\vec{k} + \vec{G})\vec{R}}, \quad (1.2.19)$$

где  $V_c$  - объём элементарной ячейки кристалла,  $\vec{G}$  - вектор обратной решётки. В практических расчётах параметр  $\eta_{s_R}$  выбирается из условия  $\tilde{K}_{\ell\tilde{E}R}(s_R) / K_{\ell\tilde{E}R}(s_R) = 1 + \delta$ . Значение ошибки  $\delta$  по модулю обычно не должно превышать 0.03 [9]. Такое значение позволяет обойтись относительно небольшим количеством плоских волн в разложении (1.2.18) и обеспечить необходимую точность вычислений.

Таким образом, разложение по плоским волнам вне МТ-сфер дало возможность рассчитывать физические свойства методом FP-LMTO [7-9] для любого типа кристаллических структур без привлечения техники пустых сфер. Это усовершенствование значительно облегчило процедуру расчётов в случае рассмотрения рыхлых структур с малым коэффициентом упаковки. Тем не менее, в зависимости от типа задачи использование плоских волн привело к увеличению времени расчёта на несколько десятков процентов. Однако новое представление МТ-орбиталей следует считать оправданным, так как чем более сложная структура рассматривается, тем более сложной и затратной по времени становится задача поиска оптимального количества и места расположения пустых сфер.

Метод FP-LMTO [7-9] даёт возможность решить задачу на собственные значения (1.2.1) и найти волновые функции, и энергетический спектр одночастичных состояний в кристалле при заданном удельном объёме вещества. Эта информация позволяет определить

удельную энергию кристалла, которая служит основой для вычисления упругих и термодинамических свойств, о чём будет говориться ниже в главе 1.4.

Кроме расчёта удельной энергии, метод FP-LMTO позволяет определить фоновые спектры кристаллов в приближении линейного отклика [8,9] при заданном положении ядер. Далее кратко опишем используемый в данной работе метод для вычисления фоновых спектров.

Пусть равновесные положения атомов в кристалле заданы векторами  $\{\vec{R} + \vec{t}\}$ . Предположим, что ядра идеального кристалла получили малые смещения  $\Delta \vec{t}_R$ , то есть координаты ядер стали

$$\vec{R}_s = \vec{R} + \vec{t} + \Delta \vec{t}_R. \quad (1.2.14)$$

При этом малое смещение задаётся выражением

$$\Delta \vec{t}_R = \vec{Q}_R \exp(+i\vec{q}\vec{t}) + \vec{Q}_R^* \exp(-i\vec{q}\vec{t}), \quad (1.2.15)$$

где  $\vec{q}$  - волновой вектор фонона, лежащий в первой зоне Бриллюэна,  $\vec{Q}_R$  - инфинитезимальный комплексный вектор поляризации. При наличии указанных смещений, внешний кулоновский потенциал ядер  $v(\vec{r})$  также претерпит изменение и примет следующий вид

$$\tilde{v}(\vec{r}) = \sum_{R,t} \frac{-Z_R e^2}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t} - \Delta \vec{t}_R|}. \quad (1.2.16)$$

Здесь  $Z_R$  есть заряд ядра. Если разложить внешний потенциал по смещениям, ограничившись членами первого порядка малости

$$\tilde{v}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \sum_{R,t} \vec{\nabla} \frac{Z_R e^2}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|} \Delta \vec{t}_R, \quad (1.2.17)$$

то изменение  $v(\vec{r})$  можно записать в виде суперпозиции двух полей с волновыми векторами  $+\vec{q}$  и  $-\vec{q}$  как

$$\Delta^{(1)}v(\vec{r}) \equiv \tilde{v}(\vec{r}) - v(\vec{r}) = \sum_R \vec{Q}_R \sum_t e^{+i\vec{q}\vec{t}} \vec{\nabla} \frac{Z_R e^2}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|} + \sum_R \vec{Q}_R^* \sum_t e^{-i\vec{q}\vec{t}} \vec{\nabla} \frac{Z_R e^2}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|} \quad (1.2.18)$$

или

$$\Delta^{(1)}v(\vec{r}) = \sum_R \vec{Q}_R \frac{\delta^+ v(\vec{r})}{\delta \vec{R}} + \sum_R \vec{Q}_R^* \frac{\delta^- v(\vec{r})}{\delta \vec{R}} \equiv \sum_R \vec{Q}_R \delta^+ v + \sum_R \vec{Q}_R^* \delta^- v. \quad (1.2.19)$$

Внешнее возмущение обладает двумя весьма полезными свойствами. Во-первых, функции  $\delta^\pm v$  представляют собой функции блоховского типа, то есть  $\delta^\pm v(\vec{r} + \vec{t}) = e^{i\vec{q}\vec{t}} \delta^\pm v(\vec{r})$ . Если возмущение определено в одной элементарной ячейке, то оно может быть найдено и во всём

остальном кристалле. Во-вторых, обе компоненты  $\delta^\pm \nu$  обладают свойствами эрмитовости,  $[\delta^\pm \nu(\vec{r})]^* = \delta^\mp \nu(\vec{r})$ .

Далее, при заданном внешнем возмущении (1.2.18) нам необходимо определить изменение зарядовой плотности  $\Delta^{(1)} n(\vec{r})$  в кристалле. Из теории функционала плотности известно, что распределение зарядовой плотности представляется в виде суммы (1.1.5) и, по теории линейного отклика [8,9], оно может быть записано в виде, подобном (1.2.19), то есть

$$\Delta^{(1)} n(\vec{r}) = \sum_R \bar{Q}_R \delta^+ n(\vec{r}) + \sum_R \bar{Q}_R^* \delta^- n(\vec{r}), \quad (1.2.20)$$

где функции  $\delta^\pm n(\vec{r})$ , выраженные через  $\psi^{\vec{k}\lambda}(\vec{r})$  и поправки первого порядка к ним, представляются в виде:

$$\delta^\pm n = \sum_{\vec{k}\lambda} f_{\vec{k}\lambda} (\delta^\pm [\psi^{\vec{k}\lambda}]^* \psi^{\vec{k}\lambda} + [\psi^{\vec{k}\lambda}]^* \delta^\pm \psi^{\vec{k}\lambda}). \quad (1.2.21)$$

Здесь  $\delta^\pm [\psi^{\vec{k}\lambda}]^* = \delta^\mp \psi^{\vec{k}\lambda}$ . Поправки первого порядка являются блоховскими функциями с волновым вектором  $\vec{k} \pm \vec{q}$  [8,9]. Обозначим для удобства  $\delta^\pm \psi^{\vec{k}\lambda} = |\delta^\pm \vec{k}\lambda\rangle$ . Функции  $|\delta^\pm \vec{k}\lambda\rangle$  являются решениями уравнения Кона-Шэма (1.1.8) с точностью до линейных членов

$$(-\nabla^2 + \nu^{\text{eff}} - \varepsilon_{\vec{k}\lambda}) |\delta^\pm \vec{k}\lambda\rangle + \delta^\pm \nu^{\text{eff}} |\vec{k}\lambda\rangle = 0, \quad (1.2.22)$$

где  $\delta^\pm \nu^{\text{eff}}$  есть экранированное возмущение эффективного потенциала (1.1.11), вызванное смещением ядер, которое записывается в следующей форме

$$\delta^\pm \nu^{\text{eff}} = \sum_t e^{\pm i\vec{q}\vec{t}} \bar{\nabla} \frac{Z_R e^2}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|} + \int d\vec{r}' \frac{\delta^\pm n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{d\nu_{xc}}{dn} \delta^\pm n. \quad (1.2.23)$$

Уравнения (1.2.21)-(1.2.23) решаются самосогласованно, аналогично решению уравнения Кона-Шэма. Сначала мы должны решить уравнение (1.2.22) при наличии внешнего возмущения  $\delta^\pm \nu(\vec{r})$ . Далее определяем изменение зарядовой плотности (1.2.21). Затем находим новое значение  $\delta^\pm \nu^{\text{eff}}$  по формуле (1.2.23). Эти шаги повторяем, пока величина  $\delta^\pm n$  не сойдётся с определённой точностью.

Аналогично изменению внешнего потенциала первого порядка (1.2.18)-(1.2.19) можно найти изменение второго порядка  $\Delta^{(2)} \nu$ . С учётом (1.2.16), получается

$$\Delta^{(2)} \nu(\vec{r}) = \sum_{R, \nu, \nu'} \left[ Q_{R\nu} Q_{R'\nu'} \sum_t e^{2i\vec{q}\vec{t}} \bar{\nabla}_\nu \bar{\nabla}_{\nu'} \frac{-Z_R e^2 / 2}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|} + Q_{R\nu} Q_{R'\nu'}^* \sum_t \bar{\nabla}_\nu \bar{\nabla}_{\nu'} \frac{-Z_R e^2 / 2}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|} \right] + \text{c.c.} \quad (1.2.24)$$

Индексы  $\nu$  и  $\nu'$  обозначают направления поляризации. Введём следующие обозначения:

$$\frac{\delta^+ \delta^- \nu}{\delta R_{v'} \delta R_v} \equiv \delta^+ \delta^- \nu = \delta_{R'R} \sum_t \bar{\nabla}_\nu \bar{\nabla}_{\nu'} \frac{-Z_R e^2 / 2}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|}, \quad (1.2.25)$$

$$\frac{\delta^+ \delta^+ \nu}{\delta R_{v'} \delta R_v} \equiv \delta^+ \delta^+ \nu = \delta_{R'R} \sum_t e^{2i\vec{q}\vec{t}} \bar{\nabla}_\nu \bar{\nabla}_{\nu'} \frac{-Z_R e^2 / 2}{|\vec{r} - \vec{R} - \vec{t}|}. \quad (1.2.26)$$

Как показано в [8,9], таким образом удаётся определить поправки первого и второго порядка к одночастичной волновой функции, эффективному и внешнему потенциалам, а также к зарядовой плотности. Зная все эти поправки, можно рассчитать динамическую матрицу в теории линейного отклика.

Запишем энергию системы в присутствии малых смещений в виде разложения по степеням  $\Delta \vec{t}_R$  до второго порядка

$$E(\{\vec{R}_s\}) = E_0 + \sum_{R,v} \frac{\partial E_0}{\partial R_v} \Delta t_R^v + \frac{1}{2} \sum_{R'R',v,v'} \frac{\partial^2 E_0}{\partial R_v \partial R_{v'}} \Delta t_R^v \Delta t_{R'}^{v'} = E_0 + \Delta^{(1)} E + \Delta^{(2)} E, \quad (1.2.27)$$

где  $E_0$  – энергия невозмущённого кристалла. Если решётка находится в равновесии,  $\Delta^{(1)} E$  обращается в ноль. Динамическая матрица  $\hat{D} \equiv D_{R'R}^{v'v}(\vec{q})$  связана с изменением энергии второго порядка  $\Delta^{(2)} E$  соотношением [8,9]:

$$\Delta^{(2)} E = \sum_{R'v'Rv} D_{R'R}^{v'v}(\vec{q}) Q_{R'v'} Q_{Rv}^* + \text{c.c.} \quad (1.2.28)$$

В итоге, как показано в [8,9], матрицу  $\hat{D}$  можно выразить через различные поправки первого и второго порядка к одночастичной волновой функции, зарядовой плотности, эффективному и внешнему потенциалам следующим образом

$$D_{R'R}^{v'v}(\vec{q}) = \sum_{\vec{k}\lambda} f_{\vec{k}\lambda} \langle \delta^+ \delta^- \vec{k}\lambda + \delta^- \delta^+ \vec{k}\lambda | H - \varepsilon_{\vec{k}\lambda} | \vec{k}\lambda \rangle + 2 \sum_{\vec{k}\lambda} f_{\vec{k}\lambda} \langle \delta^+ \vec{k}\lambda | H - \varepsilon_{\vec{k}\lambda} | \delta^+ \vec{k}\lambda \rangle + \int \delta^+ n \delta^- \nu^{\text{eff}} d\vec{r} + \int \delta^+ n \delta^- \nu d\vec{r} + \int n \delta^+ \delta^- \nu d\vec{r} \quad (1.2.29)$$

Здесь  $H = -\nabla^2 + \nu^{\text{eff}}$  – одноэлектронный Гамильтониан системы. Далее, зная динамическую матрицу, легко вычислить частоты фононного спектра из решения стандартного уравнения [51]

$$\det \left[ D_{R'R}^{v'v}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{R'R} \delta_{v'v} \right] = 0. \quad (1.2.30)$$

Описанный выше метод расчёта фононных спектров обладает как рядом преимуществ, так и недостатков по сравнению с хорошо известным подходом, использующим супер-ячейки [8,9]. В методе линейного отклика не нужно использовать супер-ячейки, вообще говоря, достаточно примитивной ячейки, чтобы определить фононный спектр кристалла, что значительно сокращает время вычислений. Также

фононные частоты могут быть рассчитаны для любого вектора  $\vec{q}$ , а не только для вектора, соразмерного с каким-либо вектором обратной решётки, поскольку только в этом случае искажённая решётка остаётся периодической. Отсутствие супер-ячеек позволяет исследователю чувствовать себя более свободно при выборе значений параметров метода, таких как число  $\vec{k}$ - и  $\vec{q}$ -точек в зоне Бриллюэна, энергия обрезания при разложении по плоским волнам и так далее. К определённым недостаткам метода линейного отклика можно отнести его непростую реализацию в программах по первопринципным расчётам по сравнению с методом супер-ячеек. Кроме этого, линейный отклик подразумевает отсутствие нелинейных членов, которые легко получаются в методе супер-ячеек. Тем не менее далее будет продемонстрировано, что описанный метод вполне хорошо воспроизводит фононные спектры широкого набора металлов.

### **1.3 О точности вычислений и усовершенствовании алгоритма подбора внутренних параметров метода FP-LMTO для расчётов при высоких давлениях**

Вычисление различных свойств кристаллов требует высокой точности расчёта удельной энергии, которая зависит от точности расчётов методом FP-LMTO. Вариационный метод решения задачи даёт тем более точные результаты, чем лучше пробная функция отражает характер точного решения. В нашем случае пробной функцией является линейная комбинация МТ-орбиталей (1.2.10)-(1.2.11), которая зависит от набора параметров  $\{\tilde{E}\}$ , выбранного радиуса МТ-сферы  $s_R \equiv s_{MT}$ , а также от параметров, возникающих при замене бесконечных сумм в различных использованных разложениях на конечные. Также важную роль играет параметр  $n_{\vec{k}}$ , определяющий количество  $\vec{k}$ -точек в обратном пространстве и влияющий на точность интегрирования при вычислении зарядовой плотности и других величин. С выбором параметров, ограничивающих суммирование в (1.2.10)-(1.2.11), существует определённая ясность. Их значения влияют лишь на точность вычисления самой пробной функции и выбираются так, чтобы замена бесконечных сумм на конечные изменяла удельную энергию кристалла не более чем в пределах желаемой точности. Выбор количества  $\vec{k}$ -точек также вполне понятен, более плотная сетка улучшает точность интегрирования в обратном пространстве, а значит и точность проведённых вычислений [50]. С выбором же параметров  $\{\tilde{E}\}$  ситуация не столь очевидна. Абсолютно точный расчёт спектра и волновых функций кристалла невозможен,

поскольку невозможно абсолютно точно решить нелинейную систему уравнений (1.2.1). Однако можно приблизиться к точному решению, повысив вариационную свободу базиса (1.2.10)-(1.2.11), используя для этого набор параметров  $\{\tilde{E}\}$  в линейном методе вычислений. Точность решения линейным методом FP-LMTO будет определяться величиной и количеством  $\{\tilde{E}\}$  в представлении (1.2.3). Однако количество таких энергий должно быть небольшим из-за необходимости ограничить время счёта. Поэтому особую важность приобретает вопрос выбора конкретных значений этих параметров. В качестве критерия качества используемых  $\{\tilde{E}\}$  можно использовать принцип минимума удельной энергии кристалла. Авторы метода FP-LMTO [7] предложили свой способ подбора  $\{\tilde{E}\}$ , однако, как показали исследования [50], он не удовлетворяет принципу минимума энергии в случае заметного сжатия вещества, что приводит к потере точности вычислений при высоких давлениях. Далее рассмотрим несколько способов выбора  $\{\tilde{E}\}$  и представим новый вариант подбора этих параметров, предложенный автором данной работы.

Как уже отмечалось ранее, из-за разного представления базисных функций (1.2.10)-(1.2.11) внутри и вне МТ-сферы набор энергий  $\{\tilde{E}\}$  распадается на два подмножества - энергии центров линейаризации  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и “хвостов”  $E_{\nu}$ , где индекс  $\nu$  нумерует данные энергии. Авторский вариант определения энергий центров линейаризации в программе FP-LMTO [7-9] основывается на выражении для заряда  $Z_{\text{MT}}$ , содержащегося внутри МТ-сферы радиуса  $s_{\text{MT}}$ . Для атомов одного сорта  $Z_{\text{MT}}$  имеет следующий вид (рассмотрен случай без учёта спиновой поляризации):

$$Z_{\text{MT}} = 2 \sum_{\bar{k}\lambda} \int_{\Omega_{\text{MT}}} \psi^{\bar{k}\lambda*}(\vec{r}) \psi^{\bar{k}\lambda}(\vec{r}) d\vec{r} = 2 \sum_{\bar{k}\lambda} \sum_{\bar{R}} \int_{\Omega_{\text{MT}}} \sum_{L\nu'} A_{L\nu'\bar{R}}^{\bar{k}\lambda*} X_{L\nu'\bar{R}}^{\bar{k}*}(\vec{r}) \sum_{L\nu} A_{L\nu\bar{R}}^{\bar{k}\lambda} X_{L\nu\bar{R}}^{\bar{k}}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (1.3.1)$$

Для удобства здесь суммирование по энергиям  $\{\tilde{E}\}$  заменено суммированием по  $\nu$ .

Принимая во внимание ортогональность сферических функций

$$\int_{\hat{\Omega}} Y_{\ell'm'}^*(\hat{r}) Y_{\ell m}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{\ell\ell'} \delta_{m'm}, \quad (1.3.2)$$

можно записать (1.3.1) в виде

$$Z_{\text{MT}} = 2 \sum_{\bar{k}\lambda} \sum_{\bar{R}} \sum_L \sum_{\nu\nu'} \int_0^{R_{\text{MT}}} A_{L\nu'\bar{R}}^{\bar{k}\lambda*} X_{\ell\nu'\bar{R}}^{\bar{k}*}(r) A_{L\nu\bar{R}}^{\bar{k}\lambda} X_{\ell\nu\bar{R}}^{\bar{k}}(r) r^2 dr = 2 \sum_{\bar{k}\lambda} \sum_{\ell} \sum_{\nu} f_{\ell\nu}^{\bar{k}\lambda}, \quad (1.3.3)$$

где

$$f_{\ell\nu}^{\bar{k}\lambda} = \sum_{\bar{R}} \sum_m \sum_{\nu'} \int_0^{R_{MT}} A_{L\nu\bar{R}}^{\bar{k}\lambda*} X_{\ell\nu\bar{R}}^{\bar{k}*}(r) A_{L\nu\bar{R}}^{\bar{k}\lambda} X_{\ell\nu\bar{R}}^{\bar{k}}(r) r^2 dr . \quad (1.3.4)$$

Используя величины  $f_{\ell\nu}^{\bar{k}\lambda}$  как веса при усреднении по спектру, можно определить величину  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  как

$$\mathcal{E}_{\ell\nu} = \frac{\sum_{\bar{k}\lambda} \varepsilon_{\bar{k}\lambda} \operatorname{Re}(f_{\ell\nu}^{\bar{k}\lambda})}{\sum_{\bar{k}\lambda} \operatorname{Re}(f_{\ell\nu}^{\bar{k}\lambda})} . \quad (1.3.5)$$

Полученные таким образом энергии  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  в авторском варианте программы выбираются в качестве центров линейаризации внутри МТ-сферы.

Энергия хвоста  $E_\nu$  представляет собой среднюю кинетическую энергию электронов в междоузельной области. Существует ряд различных рекомендаций по расположению и количеству энергий  $E_\nu$  [7,8]. Предлагается использовать одну, возможно, две энергии  $E_\nu$  и помещать их куда-либо в заполненную часть валентной зоны, на расстоянии друг от друга, превышающем 1.0 Рид, чтобы избежать линейной зависимости базисных функций, а при сжатии кристалла корректировать их положение в соответствии с формулой:

$$E_\nu(V) = E_\nu(V_0) \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} . \quad (1.3.6)$$

Как показано в [50], недостатком вышеперечисленного способа выбора значений  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$  является его слабая связь с реальным спектром электронов сжатого кристалла, претерпевающим иногда значительные изменения. При этом для плотностей вещества вблизи нормальной указанный выше способ позволяет проводить расчёты с хорошей точностью.

В процессе работы над усовершенствованием метода FP-LMTO для повышения точности вычислений под давлением ранее был предложен ещё один способ подбора параметров  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$ . В работах [17,50] энергии центров линейаризации и хвостов выбираются, опираясь на зонную структуру кристалла (между дном и вершиной соответствующих энергетических зон), и корректируются при сжатии с учётом изменения положения зон. Критерием качества того или иного набора  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$ ,  $E_\nu$  предлагается считать достигаемое с ним снижение вычисляемого значения удельной энергии кристалла  $E$  и ослабление зависимости  $E$  от радиуса МТ-сферы. Различное представление МТ-орбиталей вне и внутри МТ-сферы, а также приближенный характер вычислений, приводят к разной точности описания состояний электронов в этих областях кристалла, что порождает

зависимость результатов расчёта от её радиуса. Ослабление зависимости удельной энергии от  $s_{MT}$  достигается за счёт добавления дополнительных центров линеаризации и энергий хвостов, то есть путём расширения базисного набора МТ-орбиталей. Такой подход приводит к заметному росту времени расчёта, но позволяет получать достаточно точные результаты для простых и ряда переходных металлов [17,50]. Стоит отметить, что добавление дополнительных значений центров линеаризации и энергий хвостов, при определённых условиях, может приводить к возникновению линейной зависимости базисных МТ-орбиталей и неконтролируемой потере точности вычислений, особенно при сжатии кристалла.

Однако, как показали расчёты [10], такой подход не всегда даёт корректные результаты. Проведённые вычисления указывают на то, что использование алгоритма [17,50] в случае, например, золота не позволяет получить последовательность структурных изменений для этого металла при сжатии, которая бы хорошо согласовывалась с экспериментальными данными [54]. Проблема заключается в том, что в эксперименте у Au под давлением  $\sim 240$  ГПа наблюдается переход из гранецентрированной плотноупакованной (гцк) в гексагональную плотноупакованную (гпу) структуру, а расчёт указывает на наличие перехода в фазу с другой последовательностью гексагональных атомных слоёв, а именно ABCACB [10]. Это заметно более сложная упаковка слоёв по сравнению с гпу (AB). Данное отличие от эксперимента подтверждается и другими расчётами [54,55], в том числе с применением псевдопотенциала. Как стало очевидно из различных вычислений [10,54,55] сразу несколько структур с плотной упаковкой, отличающихся только порядком расположения гексагональных слоёв, имеют очень близкую друг к другу энергию (отличия меньше 0.2 мРид/атом  $\sim 30$  К) при давлении около 240 ГПа. Такая маленькая разница в энергиях существенно увеличивает требования, предъявляемые к точности расчётов.

Исследования [10] показали, что в расчётах не удаётся избавиться от достаточно сильной зависимости удельной энергии от радиуса МТ-сферы даже с дополнительными центрами линеаризации и энергиями хвоста. Поэтому, было предложено использовать характерные особенности зависимости энергии кристалла от  $s_{MT}$ ,  $\mathcal{E}_{lv}$  и  $E_v$ , чтобы добиться согласия с экспериментом за счёт улучшения качества базисного набора МТ-орбиталей, а не за счёт увеличения числа орбиталей. Ниже будет представлен новый вариант алгоритма по подбору значений параметров  $s_{MT}$ ,  $\mathcal{E}_{lv}$  и  $E_v$  для метода FP-LMTO. Он также основан на принципе минимума энергии и представляется нам, на данный

момент, наиболее эффективным при вычислении свойств веществ под давлением. Описание нового алгоритма на примере золота было впервые опубликовано в статье [10].

Рассмотрим плотность состояний электронов гцк структуры золота (рисунок 1.1) при  $V/V_0=1$ , где  $V_0 = 114.5 \text{ ат.ед.}^3/\text{ат.}$  - равновесный объём при нормальных условиях. Из рис. 1.1 видно, что электронная структура кристалла имеет вид энергетических полос, разделённых между собой запрещёнными зонами. Зоны, занимаемые  $5s$ ,  $5p$ ,  $4f$  электронами, представляют собой практически атомные уровни, над которыми находится широкая полоса  $5d$  и  $6s$  электронов. Под давлением более глубокие зоны будут постепенно расширяться, и превращаться в полосы [17,50]. Мы предлагаем выбрать число центров линеаризации  $\mathcal{E}_{\ell_V}$  и энергий хвостов  $E_V$  по количеству энергетических полос, образованных зонной структурой валентных электронов в кристалле. При этом, как показывает опыт, вполне достаточно выбрать значения  $\mathcal{E}_{\ell_V}$  одинаковыми для всех моментов  $\ell$ . Таким образом, в случае золота, величина  $\nu$  будет равна четырём.

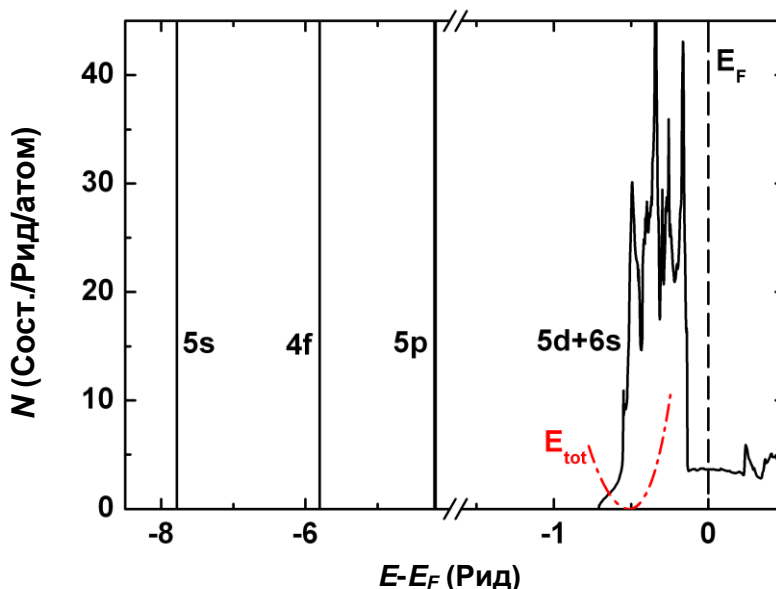


Рис. 1.1 – Рассчитанная плотность состояний электронов гцк Au при  $V/V_0=1$ . Штриховой линией отмечен уровень Ферми. Красной штрихпунктирной линией показано изменение удельной энергии кристалла (в мРид/атом) от энергий четвертого центра линеаризации и хвоста (см. текст). Для удобства график немного обрезан по оси ординат.

Как показано в [17,50], для получения минимальной удельной энергии кристалла лучше всего выбирать  $\mathcal{E}_{\ell_V}$  и  $E_V$  в пределах соответствующих полос, образованных валентными электронами. Такой выбор обеспечивает согласованное с изменением электронного спектра смещение положений центров линеаризации и энергий хвостов при сжатии кристалла и позволяет получить значение удельной энергии достаточно близкие к абсолютному минимуму. При этом автоматизируется процесс подбора величин  $\mathcal{E}_{\ell_V}$  и  $E_V$  в широком интервале сжатий. Здесь сшивка внутренней (МТ-сфера) и внешней

(междоузельная область) части МТ-орбитали на границе МТ-сферы производится так, чтобы внутренняя часть МТ-орбитали, соответствующая центру линейаризации  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$ , сшивалась с внешней ее частью, соответствующей энергии хвоста  $E_\nu$ , лежащей в той же энергетической полосе, что и центр  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$ .

В качестве конкретных значений центров линейаризации и энергий хвостов вполне разумно использовать полусумму наибольшей и наименьшей энергий изолированной полосы [17,50]. Для полосы, через которую проходит уровень Ферми, наибольшей энергией при  $T=0$  является энергия Ферми  $E_F$  (рис. 1.1). Однако, чтобы получить минимальную удельную энергию кристалла в случае широкой полосы, образованной внешними  $5d$  и  $6s$  электронами золота, недостаточно просто выбрать полусумму наименьшей энергии  $E_{\min}^{5d,6s}$  и  $E_F$ . Здесь предлагается оптимизировать значения  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$  так, чтобы обеспечить минимум рассчитываемой удельной энергии. На рис. 1.1 показана кривая зависимости удельной энергии от энергий четвёртого центра линейаризации и хвоста (положения  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$  менялись синхронно, при этом  $\mathcal{E}_{\ell\nu} = E_\nu$ ). Видно, что минимум кривой  $E$  сдвинут ближе к энергии  $E_{\min}^{5d,6s}$ . Как показали расчёты для различных металлов [17], такое смещение положения минимума энергии - частое явление. Оно сохраняется и при больших сжатиях.

Перейдём теперь к исследованию зависимости результатов расчёта от радиуса МТ-сферы  $s_{MT}$ . На рис. 1.2 продемонстрированы изменения радиальных функций  $\phi_{\ell\mathcal{E}_{\ell\nu}}(r)$  и  $\dot{\phi}_{\ell\mathcal{E}_{\ell\nu}}(r)$  золота в наших расчётах для двух величин  $s_{MT}$  ( $s_{MT}=2.7$  ат.ед. - касающиеся МТ-сферы и  $s_{MT}=2.4$  ат.ед.). Здесь показаны функции с  $s$ -,  $d$ -поляризацией, а значения  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  соответствуют полосе  $5d$  и  $6s$  электронов ( $\nu=4$ ). Из рис. 1.2 видно, что сокращение радиуса МТ-сферы приводит к достаточно заметному изменению, как  $\dot{\phi}_{\ell\mathcal{E}_{\ell\nu}}(r)$ , так и  $\phi_{\ell\mathcal{E}_{\ell\nu}}(r)$ . Обычно авторы различных работ, использующие для расчётов методы подобные FP-LMTO, не поясняют причин выбора того или иного значения  $s_{MT}$  и не обсуждают его влияние на результаты расчётов (см., например, [55,57]). Однако, как показано в [17], этот параметр может заметно повлиять на рассчитываемое значение энергии кристалла. Ранее уже было отмечено, что различное представление МТ-орбиталей вне и внутри МТ-сферы приводит к разной точности описания состояний электронов в этих областях кристалла. Так, с уменьшением значения  $s_{MT}$  уменьшается норма функции  $\dot{\phi}_{\ell\mathcal{E}_{\ell\nu}}(r)$ , что оказывает влияние на точность процедуры линейаризации [56]. В частности, ошибка от линейаризации

становится приемлемой, если  $\|\dot{\phi}_{\ell\mathcal{E}_{\ell\nu}}\| \times |\mathcal{E}_{\ell\nu} - \varepsilon_\lambda| \leq 1$ , где  $\varepsilon_\lambda$  - зонная энергия. С другой стороны, сокращение радиуса МТ-сферы приводит к увеличению объёма, приходящегося на междоузельную область, где волновая функция обычно представляется в виде разложения по плоским волнам. При этом для обеспечения заданной точности расчёта необходимо брать всё большее количество плоских волн в соответствующем разложении (чтобы лучше описать более резкие изменения волновой функции при малых  $r$ ), что заметно увеличивает время счёта. Поэтому, нежелательно, чтобы значение  $s_{MT}$  было слишком маленьким.

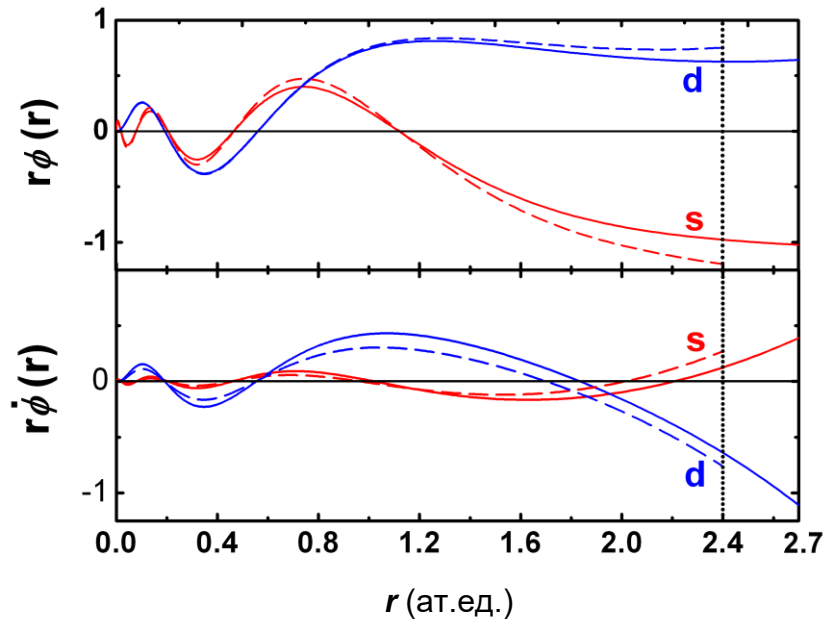


Рис. 1.2 – Изменение функций  $\phi_{\ell\mathcal{E}_{\ell\nu}}(r)$  и  $\dot{\phi}_{\ell\mathcal{E}_{\ell\nu}}(r)$  гцк Au ( $V/V_0=1$ ,  $\nu=4$ ,  $\ell=0, 2$ ) для двух разных радиусов МТ-сферы. Сплошная линия -  $s_{MT}=2.7$  ат.ед. (касающиеся МТ-сферы), штриховая линия -  $s_{MT}=2.4$  ат.ед.

Далее мы продемонстрируем, как зависит удельная энергия золота от величины  $s_{MT}$  в случае различных способов выбора значений  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$ . Рассмотрим кристалл при нормальном удельном объёме. Для расчёта зависимости удельной энергии от  $s_{MT}$ , определим два способа подбора энергий центров линеаризации и хвостов. 1) Значения  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$  выбираются равными полусумме наибольшей и наименьшей энергий в соответствующей энергетической полосе, для полосы образованной внешними  $5d$  и  $6s$  электронами берётся полусумма наименьшей энергии  $E_{\min}^{5d,6s}$  и  $E_F$ . 2) Значения  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$  выбираются равными полусумме наибольшей и наименьшей энергий полос, образованных  $5s$ ,  $5p$ ,  $4f$  электронами, а для внешней  $5d$ -  $6s$ -полосы значения параметров подбираются так, чтобы обеспечить минимум рассчитываемой удельной энергии для каждого из

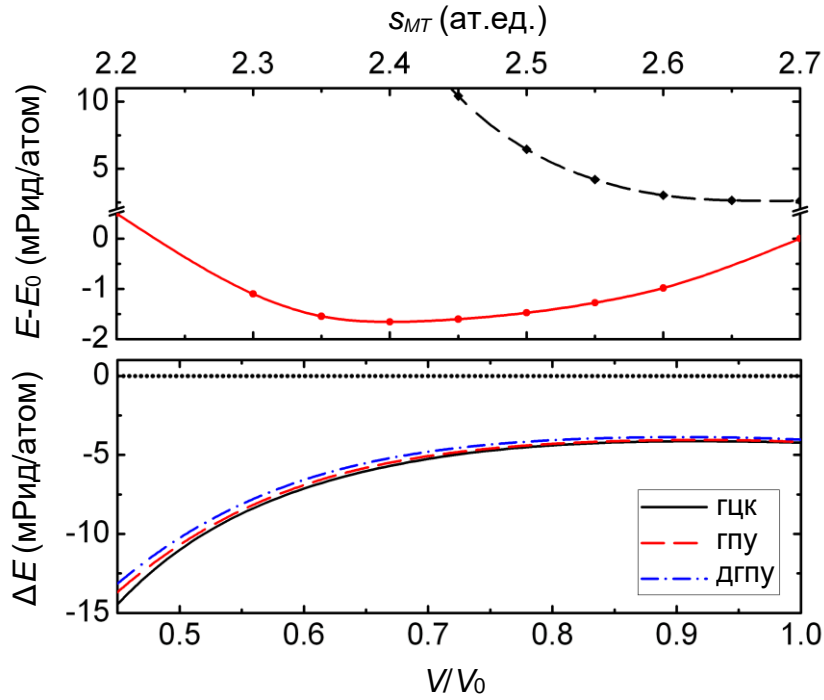


Рис. 1.3 – [верхняя панель] Зависимость удельной энергии гцк кристалла Au от  $s_{MT}$  ( $V/V_0=1$ ). Точки, соединённые штриховой линией - расчёт с использованием способа подбора параметров 1, точки, соединённые красной линией - расчёт с использованием способа 2 (см. текст). Удельные энергии приведены относительно расчёта способом 2. [нижняя панель] Разность удельных энергий  $\Delta E = E^B - E^A$ , полученных в расчётах вариантами (А) и (Б) для гцк, гпу и дгпу структур Au в зависимости от сжатия (см. текст).

рассмотренных радиусов  $s_{MT}$ . В обоих типах вычислений положения  $\mathcal{E}_{\ell v}$  и  $E_v$  меняются синхронно, при этом  $\mathcal{E}_{\ell v} = E_v$ , значения  $\mathcal{E}_{\ell v}$  одинаковы для всех моментов  $\ell$ .

На верхней панели рис. 1.3 представлены результаты выполненных вычислений удельной энергии кристалла  $E$  от  $s_{MT}$  двумя вышеизложенными способами. Расчёт способом 1 дал примерно такой же результат, как был показан в работе [17] для калия и титана. Изменение  $s_{MT}$  ведёт к изменению базисных функций (рис. 1.2), что, при данном выборе значений  $\mathcal{E}_{\ell v}$ ,  $E_v$ , приводит к постепенному росту энергии кристалла  $E$  с уменьшением  $s_{MT}$ . С другой стороны, как видно из рис. 1.3 (верхняя панель), кривая, полученная способом 2, имеет минимум (при радиусе  $\approx 2.4$  ат.ед.), который, по нашему мнению, соответствует наиболее оптимальному выбору параметров расчёта. Очевидно, что на изменение формы кривой  $E(s_{MT})$  повлияла оптимизация значений  $\mathcal{E}_{\ell v}$ ,  $E_v$  при каждом  $s_{MT}$ . Вычисленная вторым способом зависимость  $E(s_{MT})$  расположена заметно ниже кривой, полученной первым способом расчёта. Таким образом, подбор величины  $s_{MT}$

совместно с оптимизацией  $\mathcal{E}_{\ell_V}$ ,  $E_V$  улучшает точность определения удельной энергии кристалла *при прочих равных условиях*.

Рассмотрим теперь, как будет зависеть удельная энергия от способа расчёта при сжатии кристалла. Так же, как и ранее, выделим два варианта расчёта. Вариант (А) соответствует описанному выше первому способу выбора параметров  $\mathcal{E}_{\ell_V}$  и  $E_V$ . Их величины при сжатии корректируются в зависимости от изменения значений наибольшей и наименьшей энергий соответствующей энергетической полосы. При этом параметр  $s_{MT}$  выбран из условия касающихся МТ-сфер ( $s_{MT}=2.7$  ат.ед. для  $V/V_0=1$ ). Его величина по отношению к параметру кристаллической решётки остаётся фиксированной для всех рассматриваемых сжатий. Вариант (Б) соответствует указанному выше второму способу подбора параметров  $\mathcal{E}_{\ell_V}$  и  $E_V$ . Здесь величина  $s_{MT}$  выбрана равной оптимальному значению 2.4 ат.ед. Величины  $\mathcal{E}_{\ell_V}$ ,  $E_V$  внешней 5d- 6s-полосы оптимизированы для радиуса  $s_{MT}=2.4$ . Их относительное положение между дном полосы и  $E_F$  для разных степеней сжатия фиксировано. Относительная величина радиуса МТ-сферы к параметру решётки фиксирована для всех рассматриваемых  $V/V_0$ , так же, как это сделано в варианте (А). Отметим, что в случае обоих вариантов расчёта выбор значений  $\mathcal{E}_{\ell_V}$  и  $E_V$  автоматически согласован с изменением электронного спектра кристалла под давлением.

На рис. 1.3 (нижняя панель) представлены результаты проведённых расчётов удельной энергии двумя указанными вариантами для гцк, гпу и дгпу (двойная гексагональная плотноупакованная) структур. Здесь  $\Delta E = E^B - E^A$  - разность энергий варианта (Б) относительно (А). Видно, что на всём интервале исследованных  $V/V_0$  энергии, получаемые в расчётах (Б), заметно ниже, чем в (А) для всех рассмотренных структур золота. Причём с ростом сжатия абсолютная величина  $\Delta E$  увеличивается. Кроме этого, масштаб изменения удельной энергии оказывается заметно больше масштаба разности между энергиями различных кристаллических структур (согласно [54,55] разность энергий  $\leq 1$  мРид/атом при  $P < 1$  ТПа). Исходя из приведённых результатов, можно сделать вывод, что новый алгоритм выбора параметров  $\mathcal{E}_{\ell_V}$  и  $E_V$  (вариант (Б)) позволяет повысить точность расчёта удельной энергии кристалла.

Посмотрим, как изменяется относительная стабильность различных структур золота при сжатии в случае двух указанных выше вариантов подбора параметров расчёта. На рис. 1.4 показана разность удельных энергий рассмотренных структур Au относительно энергии гцк фазы по данным проведённых нами вычислений. Здесь для полноты картины добавлен расчёт для структуры с упаковкой гексагональных слоёв ABCACB. В случае варианта (А)

результаты расчётов (рис. 1.4(A)) качественно совпадают с результатами работы [55]. Здесь реализуется следующая последовательность структурных переходов гцк→ABCACB→дгпу→гпу. Причём разность между энергиями различных фаз очень маленькая, как уже указывалось ранее [54,55]. Расчёт с вариантом (Б) даёт иную последовательность. При сжатии золота реализуется переход гцк→гпу. Этот результат согласуется с экспериментальными данными, полученными в [54]. Рассчитанное холодное давление перехода  $P \approx 230$  ГПа близко к экспериментальному значению, отклонение составляет менее 5%. Такого хорошего согласия удалось добиться путём подбора оптимальных значений внутренних параметров вариационного метода для минимизации удельной энергии кристалла при заданном наборе базисных функций.

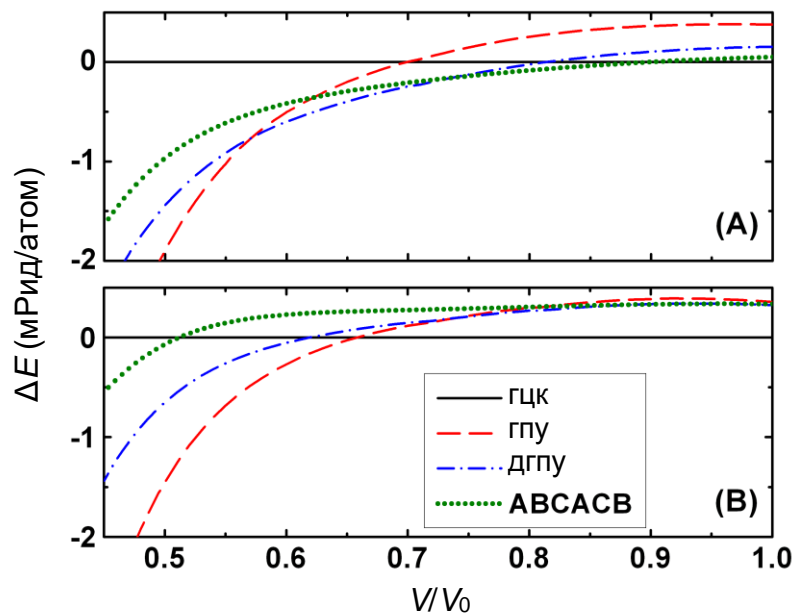


Рис. 1.4 – Разность удельных энергий гцк, гпу, ABCACB и дгпу структур Au в зависимости от сжатия. Верхняя панель - расчёт с использованием варианта подбора параметров (А), нижняя панель - расчёт с использованием варианта (Б) (см. текст).

В качестве основных выводов из приведённых выше исследований стоит отметить два момента. Во-первых, для получения корректного результата по относительной структурной устойчивости золота необходимо определить оптимальное значение  $s_{MT}$  при совместной оптимизации со значениями энергий центров  $\mathcal{E}_{\ell_V}$  и хвостов  $E_V$ , как это было описано выше. Простой оптимизации значений  $\mathcal{E}_{\ell_V}$ ,  $E_V$  при произвольном выборе величины  $s_{MT}$  оказывается недостаточно для достижения необходимого результата. Во-вторых, как продемонстрировано в работе [10], выбор другого обменно-корреляционного функционала и учёт спин-орбитального взаимодействия электронов не оказывает влияния на последовательность структурных изменений в золоте, а может лишь немного измениться

давление перехода. Также не оказывает какого-либо влияния на результат увеличение числа  $\vec{k}$ -точек и величины энергии обрезания  $E_{\text{cut}}$  при разложении по плоским волнам. Таким образом, на примере золота была продемонстрирована эффективность предложенного нового способа выбора количества и значений центров линейзации и энергий хвостов, а также радиуса МТ-сферы.

Таблица 1.1 – Значения давлений переходов ряда металлов, рассчитанных с помощью двух разных способов подбора внутренних параметров метода FP-LMTO (см. текст) в сравнении с экспериментальными значениями.

	$P_n$ (ГПа)		
	Расчёт 1	Расчёт 2	Эксперимент
Na	74	110	65±1
Al	191	170	219±21
Mg	49.2	56.3	50±6
Sn	165	103	160±10

Приведём ещё несколько примеров, которые демонстрируют эффективность нового алгоритма подбора внутренних параметров метода FP-LMTO. В таблице 1.1 показаны рассчитанные значения давлений структурных переходов  $P_n$ , возникающих при сжатии в различных металлах в сравнении с данными экспериментов. Вычисления выполнены двумя способами. Расчёт 1 - результаты получены с использованием нового алгоритма выбора внутренних параметров метода FP-LMTO. Расчёт 2 - вычисления выполнены с помощью старого алгоритма по формулам (1.3.5)-(1.3.6), радиус МТ-сферы не оптимизировался. В таблице 1.1 приведены данные для четырёх металлов, значения  $P_n$  для которых достаточно надёжно измерены в статических экспериментах. Заметим, что все переходы в рассмотренных металлах разные. В Na - оцк→гцк, в Al - гцк→гпу, в случае Mg - гпу→оцк, для Sn - оцк→гпу. Как видно из приведённой таблицы, новый алгоритм заметно улучшает значения давлений переходов по сравнению со старым алгоритмом. Отклонение от результатов эксперимента здесь не превышает 15% для всех приведённых элементов, в то время как для старого алгоритма оно может достигать 70 %. Данные таблицы 1.1, а также приведённые ранее результаты расчётов по золоту указывают на значительно более высокую точность предложенного в нашей работе способа выбора внутренних параметров по сравнению с использовавшимся ранее в программе FP-LMTO. Далее во всех наших расчётах мы будем опираться на вычисления с новым алгоритмом.

Остановимся теперь на оценке точности при интегрировании по  $\vec{k}$ -пространству. В представленной работе сетка для интегрирования по зоне Бриллюэна, имеющая форму призмы (объём призмы равен объёму зоны Бриллюэна), строилась путем разбиения

каждого ребра на одинаковое число частей  $n_{\vec{k}}$ . Интегрирование производилось линейным методом тетраэдров с поправками [52]. В работах [14,16,18] указывается на важность тщательного подбора значения  $n_{\vec{k}}$  для расчётов физических величин, в частности, упругих констант при  $T=0$  К. Во многом это связано с возможностью возникновения электронных топологических переходов (ЭТП) [58] в веществе под давлением. ЭТП изменяют форму поверхности Ферми в процессе сжатия так, что некоторые зоны могут стать либо полностью занятыми, либо свободными, кроме того, может измениться связанность поверхности Ферми.

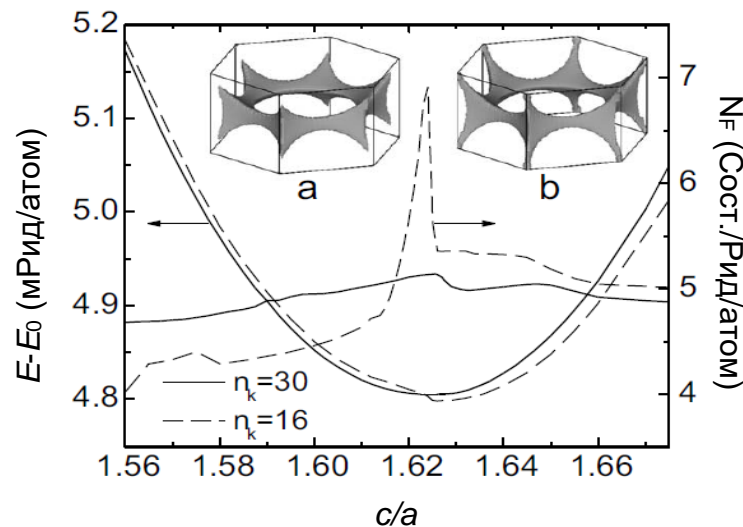


Рис. 1.5 – Рассчитанная зависимость удельной энергии и плотности состояний на уровне Ферми гпу магния от параметра  $c/a$  при значениях  $n_{\vec{k}}=16$  и 30 для относительного объёма  $V/V_0 = 0.85$ . Показаны поверхности Ферми, обозначенные (а) и (b), соответствующие второй валентной зоне.

Рассмотрим в качестве примера магний. Как показали расчёты, сжатие гпу кристалла Mg до  $P \approx 7.7$  ГПа приводит к заметным изменениям в электронной структуре этого металла и к возникновению ЭТП во второй валентной зоне. На рисунке 1.5 показана зависимость удельной энергии и плотности состояний на уровне Ферми  $N_F$  от отношения параметров решётки  $c/a$  для расчётов с различным числом точек  $\vec{k}$  при  $V/V_0=0.85$  ( $P \approx 7.7$  ГПа). Видно, что для  $n_{\vec{k}}=16$  зависимость  $E(c/a)$  имеет излом в районе минимума энергии. При этом кривая плотности состояний на уровне Ферми имеет характерный пик, что соответствует ЭТП, показанному на вставке рис. 1.5 (поверхности, обозначенные (а) и (b)). Здесь поверхность Ферми меняет свою связанность, изменения происходят в окрестности симметричной точки H (угол шестиугольника) зоны Бриллюэна. Если увеличить значение параметра  $n_{\vec{k}}$  до 30, то видно, что влияние ЭТП на зависимость  $E(c/a)$  значительно ослабевает, а пик на кривой плотности состояний становится существенно меньше. То есть, в данном случае, излом на кривой  $E(c/a)$  при  $n_{\vec{k}} = 16$  это явный численный эффект.

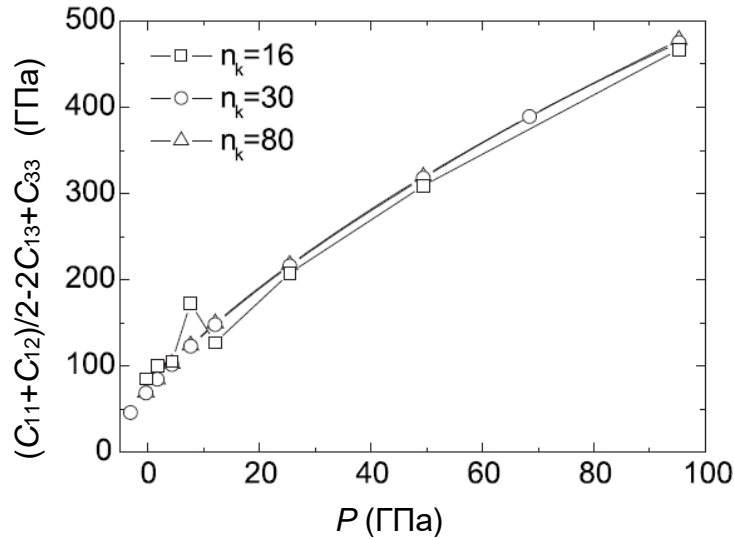


Рис. 1.6 – Зависимость от давления комбинации упругих постоянных  $(C_{11} + C_{12})/2 - 2C_{13} + C_{33}$  гпу магния для значений параметра  $n_{\vec{k}} = 16, 30$  и  $80$ .

Чтобы посмотреть, как влияет данный ЭТП на зависимость упругих констант от давления при разном выборе сетки в  $\vec{k}$ -пространстве, рассмотрим деформацию гпу кристаллической решётки по параметру  $c/a$ . Эта деформация определяет следующую комбинацию упругих постоянных:  $C = (C_{11} + C_{12})/2 - 2C_{13} + C_{33}$  [16]. Мы провели расчёты зависимости  $C(P)$  для трёх значений параметра  $n_{\vec{k}} = 16, 30$  и  $80$ . Полученные нами результаты представлены на рис. 1.6. Здесь для  $n_{\vec{k}} = 16$  при  $P \approx 8$  ГПа хорошо видна характерная осцилляция зависимости  $C$  от давления, связанная с наличием ЭТП. Излом на кривой  $E(c/a)$  (рис. 1.5) приводит к тому, что результат вычислений упругих постоянных сильно зависит от способа аппроксимации полученных данных. При увеличении параметра  $n_{\vec{k}}$  до 30 зависимость от способа аппроксимации ослабевает, а осцилляция пропадает. Кривая  $C(P)$  изменяется плавно, что соответствует отсутствию излома на  $E(c/a)$ . Дальнейшее увеличение параметра  $n_{\vec{k}}$  изменяет упругие постоянные менее, чем на 1 % (рис. 1.6).

Другие примеры влияния ЭТП на результаты расчётов приведены в работах [13,14,16]. Как показывают проведённые вычисления, иногда несколько ЭТП могут накладываться друг на друга, т.е. в узком интервале сжатий может произойти сразу несколько таких переходов в разных зонах. В этом случае, даже при очень густой сетке по  $\vec{k}$ -пространству крайне трудно избавиться от особенностей в зависимостях различных физических величин. Рис. 1.7 демонстрирует влияние нескольких ЭТП на ряд характеристик Zn и Fe. На кривых  $E(c/a)$  и  $P(V/V_0)$  чётко видны заметные осцилляции вызванные

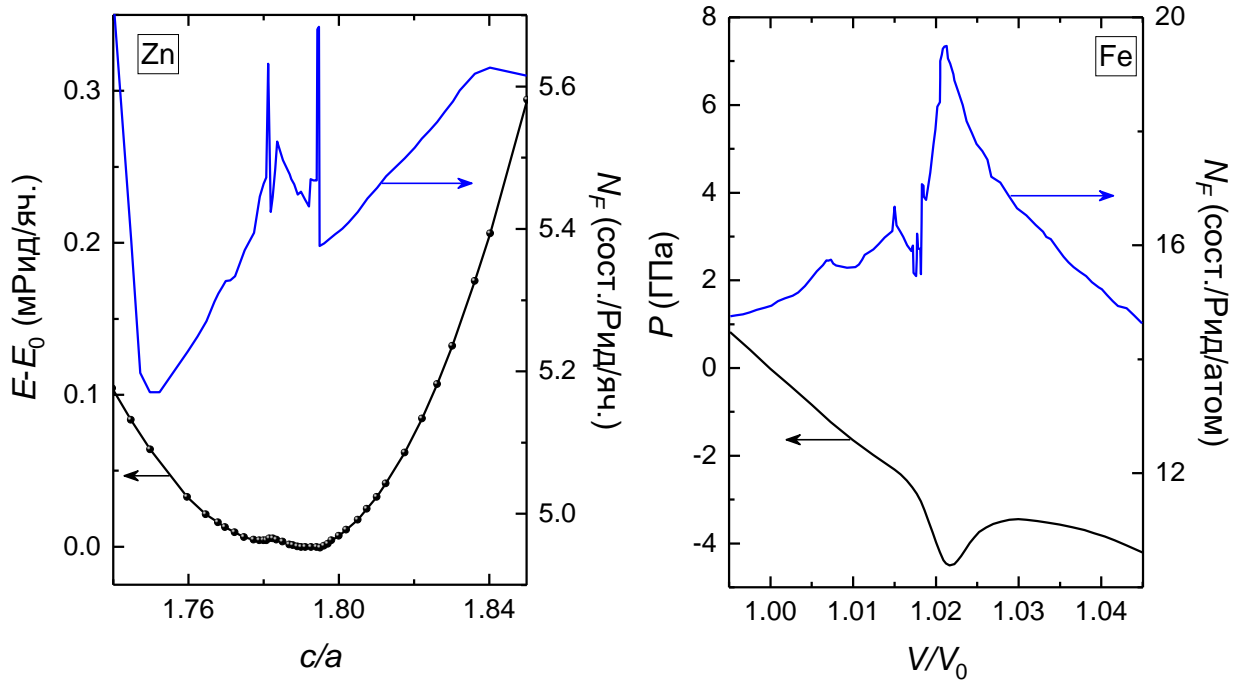


Рис. 1.7 – Zn (слева): рассчитанные зависимости удельной энергии и плотности состояний на уровне Ферми от параметра  $c/a$  гпу решётки Zn. Fe (справа): вычисленные зависимости холодного давления и плотности состояний на уровне Ферми от удельного объёма для оцк Fe.

указанными переходами. В данном случае при необходимости получения гладких кривых следует исключить попадание значений  $V/V_0$  в область влияния имеющих ЭТП.

Рассмотрим также влияние плотности сетки в обратном пространстве на результаты вычислений транспортных свойств металлов. Способ расчёта транспортных свойств будет изложен далее в разделе 1.6. В работе [27] было проведено исследование, демонстрирующее точность вычислений электронной теплопроводности кристаллического палладия относительно различной плотности  $\vec{k}$ - и  $\vec{q}$ -сеток (фононный квазиимпульс). На рис. 1.8 представлены результаты расчётов относительного отклонения значений теплопроводности палладия для различных значений  $n_{\vec{k}}$  и  $n_{\vec{q}}$  в зависимости от температуры при равновесном нагреве вещества и  $V/V_0=1$ . В методе FP-LMTO эквидистантные сетки по  $\vec{k}$ - и  $\vec{q}$ -векторам согласованы. То есть любая точка из  $\vec{q}$ -сетки является точкой  $\vec{k}$ -сетки. Все расчёты выполнены без привлечения интерполяции менее плотных сеток в более плотные. Как видно, при температурах от 30 К и выше все расчёты кроме  $n_{\vec{k}}=20$ ,  $n_{\vec{q}}=10$  находятся в пределах точности  $\pm 5\%$ . Такая точность вполне достаточна, поскольку различные эксперименты дают разброс измеряемой теплопроводности  $5\div 10\%$ . При температурах ниже 30 К для более точных вычислений необходимы более плотные сетки, однако для таких температур уже требуется учитывать

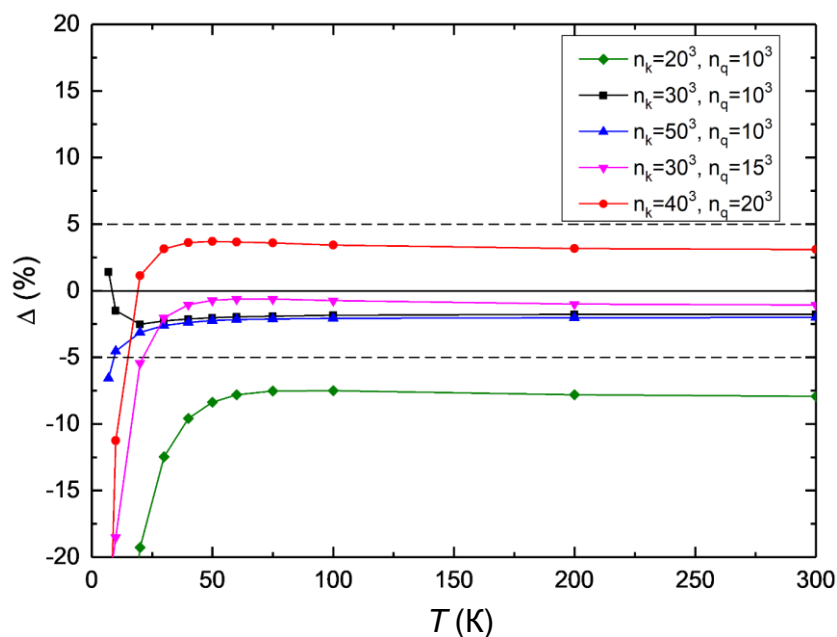


Рис. 1.8 – Относительное отклонение результатов расчётов электронной теплопроводности палладия для различных плотностей  $\vec{k}$  - и  $\vec{q}$  -сеток в зависимости от температуры ( $V/V_0=1$ ). Данные приведены относительно расчётов на  $\vec{k}$  -сетке  $40^3$  и  $\vec{q}$  -сетке  $10^3$ .

электрон-электронное взаимодействие, играющее здесь ведущую роль, которое в данной работе не учитывалось.

В заключение следует отметить, что для всех приведённых в представленной диссертации расчётных данных предварительно была проведена исследовательская работа по подбору значений внутренних параметров метода FP-LMTO с целью получения наиболее точных результатов. Цель состояла в том, чтобы добиться точности вычислений изотермического и ударного сжатия исследованных металлов на уровне не хуже 1% относительно выбранных величин внутренних параметров метода, а для упругих констант и транспортных свойств - не хуже  $5 \div 10\%$ .

#### 1.4 Расчёт упругих и термодинамических свойств кристаллов

В настоящей работе для вычисления упругих констант под давлением мы воспользовались способом, описанным в статьях [12,13,59]. При этом в формулах, приведённых ниже, будут использоваться обозначения работы [59]. Мы ограничимся вычислениями упругих констант только при нулевой температуре. Учёт температурных эффектов находится вне рамок данной работы. Воспользуемся далее обозначениями Фойта [60] ( $\alpha, \beta = 1, 2, \dots, 6$ :  $xx \equiv 1$ ,  $yy \equiv 2$ ,  $zz \equiv 3$ ,  $yx \equiv 4$ ,  $zx \equiv 5$ ,  $yz \equiv 6$ ). Используемый здесь способ расчёта упругих констант при произвольном внешнем давлении основан на расчётах

зависимости удельной внутренней энергии кристалла  $E_e$  от степени деформации кристаллической решётки. В работах [12,59] показано, что если однородная деформация кристалла при заданном удельном объеме  $V$  и нулевой температуре описывается симметричной матрицей

$$\hat{\varepsilon}(\gamma) = \|\varepsilon_\alpha(\gamma)\|, \quad \varepsilon_\alpha(\gamma) = s_\alpha \gamma + e_\alpha \gamma^2 + \dots, \quad (1.4.1)$$

то, используя формулу определения упругих констант через вторые производные энергии по компонентам тензора деформации Лагранжа, можно получить следующее соотношение

$$\sum_{\alpha, \beta=1}^6 \xi_\alpha \xi_\beta \tilde{C}_{\alpha\beta} s_\alpha s_\beta - 2P(V) \sum_{\alpha=1}^6 (2 - \xi_\alpha) e_\alpha - P(V) \sum_{\alpha=1}^6 \xi_\alpha s_\alpha^2 = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E_e(V, \gamma)}{\partial \gamma^2} \Big|_{\gamma=0}. \quad (1.4.2)$$

Здесь  $\gamma$  - степень деформации кристаллической решётки,  $P(V)$  - давление,  $\partial^2 E_e(V, \gamma) / \partial \gamma^2$  - вторая производная удельной энергии кристалла по степени деформации, а значения коэффициентов  $\xi_\alpha$  определяются как

$$\xi_\alpha = \begin{cases} 1, & \text{если } \alpha = 1, 2, 3 \\ 2, & \text{если } \alpha = 4, 5, 6 \end{cases}.$$

Коэффициенты  $\tilde{C}_{\alpha\beta}$  в левой части уравнения (1.4.2) связаны с упругими константами кристалла  $C_{\alpha\beta}$  соотношениями вида

$$C_{\alpha\beta} = \tilde{C}_{\alpha\beta} + P \frac{[(2 - \xi_\alpha)(2 - \xi_\beta) - 2\xi_\alpha \delta_{\alpha\beta}]}{\xi_\alpha \xi_\beta}. \quad (1.4.3)$$

Уравнение (1.4.2) можно записать для каждой из  $M$  независимых матриц деформаций  $\hat{\varepsilon}(\gamma)$  элементарной ячейки кристалла и получить систему линейных уравнений для каждой из  $M$  независимых упругих констант.

На практике расчёты из первых принципов постоянных  $C_{\alpha\beta}$  выполняются по следующей схеме. Сначала выбираются матрицы независимых деформаций  $\hat{\varepsilon}(\gamma)$ , с помощью которых можно определить все упругие постоянные данной кристаллической решётки из системы уравнений (1.4.2) и (1.4.3). Для каждой из выбранных матриц при нескольких значениях степени деформации  $\gamma$  вычисляются вектора деформированной решётки Бравэ и производится расчёт удельной энергии искаженной решётки. Обычно значения  $\gamma$  выбираются в интервале от нескольких тысячных до нескольких сотых в окрестности значения  $\gamma = 0$ , которое соответствует недеформированной решётке. Затем для всех выбранных видов деформаций полученная зависимость  $E_e(\gamma)$  аппроксимируется параболой, находится коэффициент при  $\gamma^2$ , соответствующий значению второй

производной энергии по степени деформации, и записывается в правую часть уравнения (1.4.2). Решение получившейся системы уравнений дает значения упругих постоянных кристалла. Значения  $\gamma$  необходимо выбирать исходя из следующих условий: с одной стороны,  $\gamma$  должно быть достаточно малым, чтобы всегда находиться в области упругой деформации, с другой стороны, достаточно большой, чтобы изменение удельной энергии при деформации превышало точность расчёта, которая в наших вычислениях равна  $\sim 0.1$  мРид/атом. В противном случае погрешность в определении  $E_e$  может сильно сказаться на точности определения упругих констант. Для построения зависимости  $C_{\alpha\beta}(V)$  указанная выше процедура повторяется для каждого из рассматриваемых удельных объёмов  $V$ .

В отдельных случаях некоторые из уравнений типа (1.4.2) можно заменить на известные соотношения между упругими константами [12,59]. Например, для кубических и гексагональных кристаллов, соответственно, имеют место следующие соотношения между величинами  $C_{\alpha\beta}$  и объёмным модулем сжатия  $B$

$$C_{11} + 2C_{12} = 3B, \quad (1.4.4)$$

$$B = \frac{C_{11} + C_{12} - C_{33} - C_{13}}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}}. \quad (1.4.5)$$

Значение модуля  $B$  при  $T=0$  можно легко определить через вторую производную по объёму величины  $E_e(V)$ :

$$B = -V \frac{\partial^2 E_e}{\partial V^2}. \quad (1.4.6)$$

Тогда количество независимых матриц деформаций для определения упругих констант можно уменьшить на единицу, что позволит немного сократить время расчётов.

Здесь следует сделать одно замечание относительно точности определения  $C_{\alpha\beta}$ . При численных расчетах не для всех  $M$  независимых деформаций значения второй производной энергии по степени деформации могут быть получены с одинаковой точностью. Если для деформаций, сохраняющих объем элементарной ячейки, первая производная энергии по степени деформации при  $\gamma = 0$  обращается в ноль и вторая производная определяется непосредственно по результатам аппроксимации, то в случае не сохраняющих объем деформаций вторая производная энергии обычно определяется на фоне значительно большей первой производной, что может снизить точность получаемых численных значений  $C_{\alpha\beta}$ . Обычно зависимость удельной энергии от объема значительно сильнее, чем от деформации кристалла. Большая величина  $\gamma$  приводит к большому изменению объёма для деформаций не сохраняющих объём. Поэтому при необходимости

использования таких деформаций следует наиболее тщательно контролировать максимальную величину  $\gamma$  и качество аппроксимации.

В работе была произведена оценка точности расчета упругих констант с использованием и без использования не сохраняющих объем деформаций на примере гцк и оцк структур алюминия в широком диапазоне сжатий. Для этого выбраны два набора матриц  $\hat{\varepsilon}(\gamma)$ . В один набор входили деформации, сохраняющие объём, и использовалось соотношение (1.4.4), в другой набор входили только деформации, не сохраняющие объём. Полученные этими двумя способами упругие постоянные гцк и оцк алюминия отличаются друг от друга не более, чем на 3% во всем изученном интервале давлений, что говорит о достаточно высокой точности наших вычислений. Тем не менее, в дальнейшем для расчётов упругих констант мы, по возможности, отдавали предпочтение деформациям с сохранением объёма. Однако для кристаллов с симметрией ниже кубической, например, гексагональных и тетрагональных невозможно полностью отказаться от не сохраняющих объём деформаций.

Как показано в работе [12], условием механической устойчивости кристалла при любом сжатии является положительная определенность симметричной матрицы

$$\hat{C}_\varepsilon = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 2C_{14} & 2C_{15} & 2C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 2C_{24} & 2C_{25} & 2C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 2C_{34} & 2C_{35} & 2C_{36} \\ 2C_{41} & 2C_{42} & 2C_{43} & 4C_{44} & 4C_{45} & 4C_{46} \\ 2C_{51} & 2C_{52} & 2C_{53} & 4C_{54} & 4C_{55} & 4C_{56} \\ 2C_{61} & 2C_{62} & 2C_{63} & 4C_{64} & 4C_{65} & 4C_{66} \end{bmatrix}. \quad (1.4.7)$$

При учёте симметрии кристалла число независимых и ненулевых упругих констант значительно варьируется [60]. Для кубических кристаллов положительная определённость (1.4.7), а значит, и механическая устойчивость кристаллов имеет место при следующих условиях [12]:

$$C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0. \quad (1.4.8)$$

Для гексагональных кристаллов эти условия отличаются в одном соотношении:

$$C_{44} > 0, \quad C_{11} > |C_{12}|, \quad C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{12}^2. \quad (1.4.9)$$

Наблюдение за механической устойчивостью кристалла позволяет определить примерную границу возможного существования той или иной кристаллической структуры при различных степенях сжатия и обнаружить указания на структурный переход, происходящий в исследуемом веществе [12].

Используя упругие постоянные монокристалла  $C_{\alpha\beta}$ , можно определить модуль сдвига  $G_S$  поликристалла, воспользовавшись результатами работ Фойта [61], Ройса [62] и Хилла [63]. В работах [61,62] получены верхняя  $G_V$  и нижняя  $G_R$  границы для значения модуля сдвига поликристалла. Сам модуль сдвига  $G_S$  поликристалла может быть оценён как среднее арифметическое величин  $G_V$  и  $G_R$  [63],

$$G_S = \frac{1}{2}(G_V + G_R). \quad (1.4.10).$$

Конкретные выражения для величин  $G_V$  и  $G_R$  зависят от симметрии кристалла. Так, для кубических структур значения величин  $G_V$  и  $G_R$  определяются по формулам [64]:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5, \quad (1.4.11)$$

$$G_R^{-1} = \frac{1}{5} \left( \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}} \right), \quad (1.4.12)$$

а для гексагональных структур

$$G_V = (7C_{11} - 5C_{12} - 4C_{13} + 2C_{33} + 12C_{44})/30, \quad (1.4.13)$$

$$G_R^{-1} = \frac{1}{5} \left( \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{2}{C_{44}} + \frac{2}{3} \cdot \frac{2(C_{11} + C_{12}) + C_{33} + 4C_{13}}{C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2} \right). \quad (1.4.14)$$

Зная модуль сдвига и объёмный модуль сжатия вещества, можно определить продольную  $V_L$ , поперечную  $V_S$  и объёмную  $V_b$  скорости звука поликристаллов по известным формулам

$$V_L = \left( \frac{B + 4G_S/3}{\rho} \right)^{1/2}, \quad V_S = \left( \frac{G_S}{\rho} \right)^{1/2}, \quad V_b = \left( V_L^2 - 4V_S^2/3 \right)^{1/2}. \quad (1.4.15)$$

Таблица 1.2 – Комбинация упругих постоянных  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$  гпу бериллия, полученная в нашем расчёте без оптимизации и с оптимизацией положения атомов при экспериментальном удельном объёме вещества.  $\Delta$  - относительная погрешность расчёта в сравнении с экспериментом.

	$C'$ (ГПа)	$\Delta$ (%)
без учёта оптимизации	152	14
с учётом оптимизации	136	2
Эксперимент [65]	133.4	-

Остановимся на ещё одном моменте, связанном с вычислением упругих констант. Если в результате расчёта определяются  $C_{\alpha\beta}$  для кристаллической решётки с базисом, то при деформации необходимо оптимизировать положение атомов базиса, чтобы получить минимальную удельную энергию для данного типа деформированной кристаллической решётки. Такая оптимизация заметно повышает точность расчёта упругих постоянных.

Проиллюстрировать важность указанной процедуры можно на примере бериллия. Рассмотрим гпу структуру бериллия. Для расчётов мы выбрали матрицу деформации  $\hat{\varepsilon}(\gamma)$  такую, чтобы она давала комбинацию упругих констант  $C' = (C_{11} - C_{12}) / 2$ . Далее можно сравнить с имеющимися экспериментальными данными значение  $C'$ , полученное при вычислениях с учётом оптимизации положения атомов и без неё. В таблице 1.2 представлены результаты расчётов. Как видно из таблицы 1.2, относительная погрешность  $\Delta$  в сравнении с экспериментом при расчёте без учёта оптимизации составляет 14%, в то время как с учётом таковой эта величина равна 2%. Оптимизация даёт значения упругих постоянных, которые лучше согласуются с экспериментальными данными. Кроме этого, наши расчёты показывают, что разница между оптимизированным и не оптимизированным расчётами при повышении давления возрастает. Например, при двукратном сжатии кристалла она составляет уже около 35%. То есть оптимизация положения атомов является необходимым условием проведения точных вычислений упругих констант под давлением.

Перейдём далее к рассмотрению термодинамических соотношений, использованных в нашей работе для описания вещества, находящегося при ненулевой температуре. Для расчётов термодинамических потенциалов при  $T > 0$  мы воспользовались квазигармоническим приближением [51] в двух вариантах. В квазигармоническом приближении колебания кристаллической решётки твёрдого тела рассматриваются как совокупность системы независимых гармонических осцилляторов, где частота колебаний атомов является функцией удельного объёма и не зависит от температуры. Первый вариант, использованный нами для расчётов термодинамических функций, основан на вычислениях частот фононного спектра при нулевой температуре. Свободную энергию тепловых колебаний решётки (в системе единиц СИ) можно записать в виде [51]

$$F_{ph} = -k_B T \ln Z = \sum_{\vec{q}, j} \frac{\hbar \omega_j(\vec{q}, V)}{2} + k_B T \sum_{\vec{q}, j} \ln \left( 1 - e^{-\hbar \omega_j(\vec{q}, V) / k_B T} \right) \\ = k_B T \sum_{\vec{q}, j} \ln \left\{ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega_j(\vec{q}, V)}{2 k_B T} \right) \right\}, \quad (1.4.16)$$

где  $k_B$  - постоянная Больцмана, а  $j$  - поляризация фонона. В интегральном виде выражение (1.4.16) записывается следующим образом:

$$F_{ph} = k_B T V \int_0^\infty \ln \left\{ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \right\} g(\omega, V) d\omega. \quad (1.4.17)$$

Функция  $g(\omega, V)$  является плотностью состояний фононов. Для определения термодинамических функций кристалла теперь достаточно определить энтропию электронного газа по формуле

$$S_e(T, V) = -k_B \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon, V) [f_e \ln(f_e) + (1 - f_e) \ln(1 - f_e)]. \quad (1.4.18)$$

Здесь  $N(\varepsilon, V)$  - плотность состояний электронов,  $f_e$  - функция Ферми-Дирака. Значения этих функций определяются из расчётов FP-LMTO. Далее, воспользовавшись выражением  $F_e = E_e - TS_e$  ( $E_e$  - внутренняя энергия электронов, определяемая расчётом FP-LMTO) и адиабатическим приближением [31,32], можно определить свободную энергию вещества как сумму фононной и электронной части

$$F(V, T) = F_{ph}(V, T) + F_e(V, T). \quad (1.4.19)$$

Зная  $F(V, T)$ , мы можем вычислить и потенциал Гиббса

$$G(P, T) = F(V, T) + VP(V, T), \quad (1.4.20)$$

а давление определить дифференцированием свободной энергии

$$P(V, T) = - \left( \frac{\partial F(V, T)}{\partial V} \right)_T. \quad (1.4.21)$$

Вклад колебаний решётки во внутреннюю энергию кристалла можно определить, воспользовавшись известным выражением  $E_{ph} = k_B T^2 \partial \ln Z / \partial T$ . В квазигармоническом приближении данная величина имеет следующий вид

$$E_{ph} = \frac{1}{2} V \int_0^{\infty} \hbar \omega \coth \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) g(\omega, V) d\omega. \quad (1.4.22)$$

Полная внутренняя энергия кристалла определялась как сумма электронной и фононной частей  $E = E_e + E_{ph}$ .

Для аппроксимации полученных значений внутренней и свободной энергий как функции объема и вычисления давления необходимо выбрать наиболее подходящее уравнение состояния с точки зрения точности описания расчетных данных. Существует несколько известных УРС для аппроксимации зависимости энергии от объёма [50]. Мы остановились на уравнении Парсафара-Мэйсона [66]. УРС Парсафара-Мэйсона предназначено для описания термодинамики в сжатом веществе. Оно допускает учет тепловых членов. Формулы для энергии и давления имеют вид:

$$E(V, T) = E_0 + V_0 \left[ A_0(T) \frac{V_0}{V} + \frac{A_1(T)}{2} \left( \frac{V_0}{V} \right)^2 + \frac{A_2(T)}{3} \left( \frac{V_0}{V} \right)^3 \right], \quad (1.4.23)$$

$$P(V, T) = \left( \frac{V_0}{V} \right)^2 \left[ A_0(T) + A_1(T) \frac{V_0}{V} + A_2(T) \left( \frac{V_0}{V} \right)^2 \right]. \quad (1.4.24)$$

В общем случае значение параметра  $V_0$  выбирается произвольно, а параметры  $A_0, A_1, A_2, E_0$  подбираются так, чтобы наилучшим образом описать имеющиеся данные в окрестности  $V = V_0$ . Если же удельный объем  $V_0$  соответствует нулевому давлению, то параметры  $A_0, A_1, A_2$  связаны условием  $A_0 + A_1 + A_2 = 0$  и могут быть представлены через два независимых параметра - значение модуля объемного сжатия  $B_0$  при  $P=0$  и его производной по давлению  $B'_0$ :  $A_0 = B_0(B'_0 - 7)/2$ ,  $A_1 = -B_0(B'_0 - 6)$ ,  $A_2 = B_0(B'_0 - 5)/2$ . Параметр  $V_0$  в этом случае становится уже не произвольным, а подбираемым, как и другие.

Кроме расчётов термодинамических функций, в представленной работе были определены ударные адиабаты (УА) исследованных металлов. УА вычислялись с помощью известного соотношения

$$E - E_1 = \frac{1}{2}(P + P_1)(V_1 - V). \quad (1.4.25)$$

Здесь  $E_1, V_1$  и  $P_1$  есть значения внутренней энергии, объёма вещества и давления в начальной точке УА, а  $E, V$  и  $P$  - за фронтом ударной волны.

Второй вариант, использованный нами для расчётов термодинамических функций, основан на модели Дебая и расчётах упругих констант кристалла [12]. Модель Дебая существует уже более ста лет и, несмотря на свою простоту, до сих пор активно используется при исследовании термодинамических свойств веществ. В рамках этой модели тепловые характеристики кристаллической решётки можно определить с помощью единственного параметра, называемого температурой Дебая  $\Theta_D$ . Все колебательные ветви кристалла заменяются тремя акустическими ветвями с линейным законом дисперсии частоты фононного спектра  $\omega_D = \bar{u} q_D$  ( $\bar{u}$  - длинноволновая фазовая скорость звука), а зона Бриллюэна заменяется на сферу с радиусом  $q_D$  [67]. Температура Дебая связана с частотой  $\omega_D$  соотношением

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D. \quad (1.4.26)$$

Основная идея подхода [12] состоит в том, чтобы рассчитать зависимость температуры Дебая  $\Theta_D$  от удельного объёма, используя зависимость от объёма усреднённой скорости звука  $\bar{u}$ . Температура Дебая и скорость  $\bar{u}$  связаны между собой следующим выражением [68]

$$\Theta_D(V) = \left( \frac{6\pi^2}{V} \right)^{1/3} \frac{\hbar \bar{u}(V)}{k_B}. \quad (1.4.27)$$

Средняя скорость звука может быть определена для каждого значения удельного объёма  $V$  усреднением истинной скорости звука  $u_i(\vec{s})$  по направлениям единичного вектора  $\vec{s}$  и ветвям спектра  $i = 1, 2, 3$  по формуле [67]:

$$\frac{1}{\bar{u}^3} = \frac{1}{3} \sum_i \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{u_i^3(\vec{s})}. \quad (1.4.28)$$

В случае кристалла, находящегося под действием изотропного давления  $P$ , скорость  $u_i(\vec{s})$  в направлении  $\vec{s}$  может быть найдена из решения задачи на собственные значения для матрицы  $L_{ik}(\vec{s})$ , определяющейся по формуле [12]:

$$L_{ik}(\vec{s}) = \sum_{jl} \tilde{C}_{ijkl} s_j s_l - P \delta_{ik}. \quad (1.4.29)$$

Здесь  $\tilde{C}_{ijkl}$  - величины, связанные с упругими постоянными соотношениями (1.4.3), а  $i, j, k, l$  нумеруют декартовы координаты от 1 до 3. Упомянутая задача на собственные значения имеет вид:

$$\det \left[ L_{ik}(\vec{s}) - (1/V) u^2(\vec{s}) \delta_{ik} \right] = 0. \quad (1.4.30)$$

Имея рассчитанную зависимость упругих констант от объёма для той или иной структуры, мы можем, используя формулы (1.4.27-1.4.30), определить, как температура Дебая зависит от объёма. Затем для каждой кристаллической структуры рассчитывается вклад в энергию от движения ядер по хорошо известным формулам модели Дебая [51]:

$$F_{ph}(V, T) = \frac{9}{8} k_B \Theta_D + 9k_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} x^2 \ln(1 - e^{-x}) dx, \quad (1.4.31)$$

$$E_{ph}(V, T) = 9k_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (1.4.32)$$

Выражения для термодинамических функций (1.4.18)-(1.4.21) остаются неизменными.

Таким образом, два варианта расчёта термодинамических потенциалов будут отличаться только методом учёта вклада колебаний кристаллической решётки. В результате сравнений двух вариантов с экспериментальными данными мы сможем оценить, с одной стороны, точность использованного квазигармонического приближения, а с другой стороны - модели Дебая. Вполне очевидно, что наибольшие отклонения от эксперимента будут достигаться при высоких температурах вещества из-за увеличения вклада от колебаний решётки в полную энергию кристалла и возможного влияния ангармонических эффектов высокого порядка. Поэтому сравнение изложенных выше приближений будет

проиллюстрировано на ударных адиабатах рассмотренных металлов в координатах давление-плотность ( $P-\rho$ ) вещества и давление-температура ( $P-T$ ).

В представленной работе также было определено положение кривой плавления на фазовой  $PT$ -диаграмме исследованных веществ. Оценка кривой плавления выполнена с помощью критерия Линдемана [69]. Исходя из этого критерия, для плавления кристалла необходимо, чтобы отношение среднеквадратичного отклонения каждого атома  $\langle x^2(T) \rangle^{1/2}$  из положения равновесия к среднему межатомному расстоянию  $d_{at}$  достигало некоторой критической величины  $L$ , называемой константой Линдемана:

$$\sqrt{\langle x^2(T_m) \rangle} = L \cdot d_{at}. \quad (1.4.33)$$

В качестве  $d_{at}$  обычно используется удвоенный радиус Вигнера-Зейтца, равный  $(6V / \pi)^{1/3}$ . Средний квадрат смещения атомов с массой  $M_a$  может быть определён с помощью вычисленного фононного спектра [51]

$$\langle x^2(T) \rangle = \frac{\hbar V}{2M_a} \int_0^\infty d\omega \frac{g(\omega, V)}{\omega} \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right). \quad (1.4.34)$$

Константа  $L$  является свободным параметром, величина которого определяется из условия совпадения вычисленной температуры плавления  $T_m$  с экспериментальным значением при  $P=0$ . Обычно для металлов значения параметра  $L$  колеблются в интервале  $0.1 \div 0.2$  [70,71]. Выражение (1.4.33) позволяет нам определить температуру плавления  $T_m$  в зависимости от сжатия вещества. При этом в расчётах предполагается, что величина  $L$  не изменяется вдоль кривой плавления. Хотя имеются некоторые экспериментальные указания на такое поведение параметра  $L$  [70], тем не менее в общем случае каких-либо строгих доказательств этого не существует. Наша работа, по всей видимости, будет наиболее полно отражать оценку точности критерия Линдемана на современном уровне исследований. В работе мы вычислили кривые плавления для 16-и различных металлов таблицы Менделеева, от лёгких (бериллий) до достаточно тяжёлых (свинец) и сравнили их с имеющимися экспериментальными данными, а также с результатами других расчётов различных типов, в том числе, молекулярно-динамических (МД). Анализ полученных данных будет представлен ниже во второй главе диссертации, а выводы сделаны в Заключение.

## 1.5 Способ вычисления коэффициента электрон-фононного обмена

Рассмотрим неравновесно нагретое вещество, в котором температуры электронов и ионов отличаются. Такой нагрев может возникнуть, например, при пропускании сильного

тока через проводник, либо при прохождении сквозь материал быстрых заряженных частиц или облучении ультракороткими лазерными импульсами [72,73]. Некоторое время, до установления теплового равновесия в системе через механизм электрон-фононной релаксации, вещество будет характеризоваться двумя различными температурами, а именно температурой электронной подсистемы  $T_e$  и температурой решётки  $T_i$ . В этом случае важным параметром является скорость обмена энергией  $(\partial E_e/\partial t)$  между двумя подсистемами, зная которую, можно судить о времени установления термодинамического равновесия внутри системы в целом. В данном разделе мы опишем обмен энергией между разогретыми электронами и “холодной” (относительно электронов) кристаллической решёткой вещества и представим наш способ расчёта коэффициента электрон-фононного обмена  $G$ , который характеризует указанный обмен энергией. При этом, поскольку время установления равновесия в электронном газе значительно меньше времени электрон-фононной релаксации [72], то будем считать, что подсистема электронов находится в термодинамическом равновесии.

Остановимся кратко на предыстории вопроса. В ранней работе [72] была дана оценка скорости обмена энергией между электронами и решёткой с использованием теории свободных электронов Зоммерфельда и модели Дебая. Показано, что величину  $(\partial E_e/\partial t)$  можно представить в виде произведения  $G \cdot (T_i - T_e)$ . При этом коэффициент  $G$ , связанный с электрон-фононным матричным элементом вероятности рассеяния, не зависел от температуры  $T_e$  [76], а его значение определялось при нормальных условиях. Результаты работы [72] по оценке величины  $G$  являются приближенными, а формулы включают в себя ряд полуэмпирических параметров, определяемых из доступных экспериментов. Более точный и часто используемый в настоящее время метод для оценки величины  $G$  был предложен в статьях [74-76]. Так, в работе [74] Аллен значительно усовершенствовал подход [72]. Используя уравнения Блоха-Больцмана-Пайерлса, описывающие скорость изменения электронной и фононной функций распределения за счёт электрон-фононных столкновений и некоторые соотношения из теории сверхпроводимости, он записал обновлённое выражение для скорости обмена энергией  $(\partial E_e/\partial t)$ , которое можно использовать для расчётов в системах с произвольным электронным спектром. В результате появилась возможность достаточно точно вычислить коэффициент  $G$  из первых принципов. При этом по-прежнему электрон-фононный матричный элемент вероятности рассеяния не зависел от  $T_e$ , как и коэффициент  $G$  [74,76]. Таким образом, полученная в [74] формула хорошо работает только при низких значениях электронных температур, когда тепловое размытие поверхности Ферми слабое. Тем не менее, из различных первопринципных расчётов известно, что в случае разогрева электронной подсистемы до нескольких десятков

тысяч кельвинов характер взаимодействия между электронами и кристаллической решёткой может сильно измениться [20,21,77]. Изменение характера взаимодействия заметно модифицирует спектр электронов, а значит становится невозможным пренебрегать зависимостью электрон-фононного матричного элемента вероятности рассеяния от  $T_e$ , а с этим и зависимостью коэффициента  $G$  от температуры. Необходимо также учесть процессы рассеяния электронов, удалённых от поверхности Ферми, которые начинают возбуждаться при высоких температурах. Способ учёта этих процессов был предложен в работе [75] и более подробно описан и обоснован в [76]. Согласно [75,76] зависимость от электронной температуры коэффициента электрон-фононного обмена можно определить в следующем относительно простом виде

$$G(T_e) \approx \pi \hbar k_B \lambda_{ep} \langle \omega^2 \rangle N_F \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N^2(\varepsilon)}{N_F^2} \left( -\frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon. \quad (1.5.1)$$

Здесь  $N_F \equiv N(E_F)$  - плотность состояний электронов на уровне Ферми,  $\lambda_{ep}$  и  $\langle \omega^2 \rangle$  - параметры теории сверхпроводимости [79]

$$\lambda_{ep} \langle \omega^2 \rangle = 2 \int_0^{\infty} \omega \alpha^2 g(\omega) d\omega, \quad (1.5.2)$$

где  $\alpha^2 g(\omega)$  - спектральная функция распределения электрон-фононного взаимодействия, вычисленная при  $T=0$  [74], заданная формулой

$$\alpha^2 g(\omega) \equiv \alpha^2 g(E_F, E_F, \omega) = \frac{2}{N_F} \sum_{\vec{q}, \nu} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}\nu}) \sum_{\vec{k}, i, j} \left| W_{\vec{k}+\vec{q}; \vec{k}i}^{\vec{q}\nu} \right|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}i} - E_F) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}j} - E_F). \quad (1.5.3)$$

Множитель 2 учитывает поляризацию по спину. В выражении (1.5.3)  $W_{\vec{k}+\vec{q}; \vec{k}i}^{\vec{q}\nu}$  есть электрон-фононный матричный элемент, определяющий вероятность рассеяния электрона из начального состояния  $\{\vec{k}, i\}$  с энергией  $\varepsilon_{\vec{k}i}$  в конечное -  $\{\vec{k} + \vec{q}, j\}$  с энергией  $\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}j}$  фононом  $\{\vec{q}, \nu\}$  с частотой  $\omega_{\vec{q}\nu}$ , а индексы  $i$  и  $j$  нумеруют зоны. Здесь и далее в сумме векторов  $\vec{k} + \vec{q}$  мы опустили для удобства вектор обратной решётки  $\vec{G}$ , но подразумеваем его присутствие, поскольку ненулевое значение  $\vec{G}$  позволяет учесть процессы переброса в кристалле [51]. Матричный элемент в традиционном виде записывается как

$$W_{\vec{k}+\vec{q}; \vec{k}i}^{\vec{q}\nu} = \left\langle \psi^{\vec{k}+\vec{q}j} \left| \delta^{\vec{q}\nu} v_{\text{eff}} \right| \psi^{\vec{k}i} \right\rangle, \quad (1.5.4)$$

где  $\delta^{\vec{q}\nu} v_{\text{eff}}$  есть производная самосогласованного эффективного потенциала по смещению атома, обусловленного наличием фонона  $\{\vec{q}, \nu\}$ . Заметим, что для методов расчёта,

характеризующихся неполнотой базисного набора, в выражении (1.5.4) требуется учёт поправки Пулея (более подробно см. [7,8,88]).

Формула (1.5.1) была получена в рамках формализма Аллена [74] как обобщение на высокие электронные температуры, где истинная спектральная функция распределения  $\alpha^2 g(\varepsilon, \varepsilon', \omega)$  заменена на приближённое выражение

$$\alpha^2 g(\varepsilon, \varepsilon', \omega) \approx \left[ \frac{N(\varepsilon)N(\varepsilon')}{N_F^2} \right] \alpha^2 g(\omega) \approx \left[ \frac{N(\varepsilon)^2}{N_F^2} \right] \alpha^2 g(\omega). \quad (1.5.5)$$

Здесь, согласно закону сохранения энергии,  $\varepsilon' = \varepsilon + \hbar\omega$ . Поскольку масштаб изменения энергии электронов значительно больше фононного [74,76], то полагается следующее равенство  $N(\varepsilon) \approx N(\varepsilon')$ . В формуле (1.5.5) сделано приближение, которое заключается в том, что после усреднения по углам рассеяния величина матричного элемента вероятности рассеяния не зависит от электронных состояний  $\{\vec{k}, i\}$  и  $\{\vec{k} + \vec{q}, j\}$  [75].

В выражении (1.5.1) вся зависимость от  $T_e$  сосредоточена в подынтегральной части. В случае низких температур, когда интеграл равен единице, мы получаем выражение для  $G$ , эквивалентное полученному в статье Аллена [74]. Все величины в (1.5.1) можно рассчитать из первых принципов без использования каких-либо полуэмпирических параметров. Однако авторы [76] для своих вычислений оценивали значения  $\lambda_{ep} \langle \omega^2 \rangle$  из экспериментальных данных при температурах, близких к комнатной. Тем не менее отметим, что первопринципные методы вполне хорошо воспроизводят значение  $\lambda_{ep} \langle \omega^2 \rangle$  для разных металлов [80-82], хотя для расчётов, безусловно, требуется затратить дополнительное время.

В описанном выше подходе к вычислению зависимости  $G(T_e)$  используется несколько приближений [76]. Наиболее существенное из них касается вида спектральной функции распределения (1.5.5). Как показали исследования [23,83], точность расчёта  $G(T_e)$  с использованием выражения (1.5.1) недостаточна для описания результатов эксперимента по взаимодействию ультракоротких лазерных импульсов с тонкими металлическими мишенями. Поэтому в данной работе предлагается более совершенный способ вычисления температурной зависимости коэффициента электрон-фононного обмена [23]. Оставаясь в рамках формализма Аллена [74], мы предлагаем прямо учесть изменение элементов матрицы электрон-фононного рассеяния с ростом электронной температуры. Как будет показано далее, предложенный в данной работе подход обладает приемлемой точностью и может быть достаточно легко реализован.

Рассмотрим кристалл с заданным удельным объёмом  $V$ , температурой электронной подсистемы  $T_e$  и температурой кристаллической решётки  $T_i$ . Согласно [72,74], скорость отдачи энергии от электронов решётке можно записать как

$$\frac{\partial E_e}{\partial t} = 2\pi \int_0^{\infty} \hbar\omega d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' N(\varepsilon) \alpha^2 g(\varepsilon, \varepsilon', \omega) S(\varepsilon, \varepsilon') \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \hbar\omega), \quad (1.5.6)$$

где  $\delta$ -функция обеспечивает закон сохранения энергии, а величина  $S(\varepsilon, \varepsilon')$  определяется следующим выражением

$$\begin{aligned} S(\varepsilon, \varepsilon') &= [f_e(\varepsilon) - f_e(\varepsilon')] n_{ph}(\hbar\omega, T_i) - f_e(\varepsilon') [1 - f_e(\varepsilon)] \\ &= [f_e(\varepsilon) - f_e(\varepsilon')] \cdot [n_{ph}(\hbar\omega, T_i) - n_{ph}(\varepsilon' - \varepsilon, T_e)]. \end{aligned} \quad (1.5.7)$$

Здесь  $n_{ph}(\hbar\omega, T) = 1 / [\exp(\hbar\omega / k_B T) - 1]$  - функция распределения Бозе-Эйнштейна.

Представим спектральную функцию электрон-фононного взаимодействия в виде

$$\alpha^2 g(\varepsilon, \omega) = \frac{2}{N(\varepsilon)} \sum_{\vec{q}, \nu} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}\nu}) \sum_{\vec{k}, i, j} |W_{\vec{k}+\vec{q}; \vec{k}i}^{\vec{q}\nu}|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}i} - \varepsilon) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}j} - \varepsilon). \quad (1.5.8)$$

Здесь мы использовали следующее приближение. Учитывая соотношение  $\varepsilon' = \varepsilon + \hbar\omega$ , а также то, что масштаб изменения энергии электронов значительно больше, чем у фононов, можно записать электрон-фононную спектральную функцию как

$$\alpha^2 g(\varepsilon, \varepsilon + \hbar\omega, \omega) \approx \alpha^2 g(\varepsilon, \varepsilon, \omega) \equiv \alpha^2 g(\varepsilon, \omega). \quad (1.5.9)$$

Теперь можно избавиться от интегрирования по  $\varepsilon'$  и, учитывая (1.5.8), записать выражение для скорости оттока энергии от электронов к кристаллической решётке с течением времени в виде двойного интеграла

$$\frac{\partial E_e}{\partial t} = 2\pi \int_0^{\infty} \hbar\omega d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \alpha^2 g(\varepsilon, \omega) S(\varepsilon, \varepsilon + \hbar\omega). \quad (1.5.10)$$

Далее, воспользовавшись представлением  $\partial E_e / \partial t = G(T_e) \cdot (T_i - T_e)$  [72], можно выразить коэффициент электрон-фононного обмена следующим образом:

$$G(T_e) = \frac{2\pi\hbar}{(T_i - T_e)} \int_0^{\infty} \omega d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \alpha^2 g(\varepsilon, \omega) S(\varepsilon, \varepsilon + \hbar\omega). \quad (1.5.11)$$

Если использовать ряд упрощающих приближений для функции  $S$ , как это сделали авторы работы [76], а именно  $\hbar\omega \ll k_B T_e$ ,  $\hbar\omega \ll k_B T_i$  и  $[f_e(\varepsilon, T_e) - f_e(\varepsilon + \hbar\omega, T_e)] \approx \hbar\omega \cdot (-\partial f_e(\varepsilon, T_e) / \partial \varepsilon)$ , то формула (1.5.11) записывается в виде:

$$G(T_e) \approx 2\pi\hbar k_B \int_0^{\infty} \omega d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon) \alpha^2 g(\varepsilon, \omega) \left( -\frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon} \right). \quad (1.5.12)$$

Спектральную функцию (1.5.8), а также значения величин, определяемых выражениями (1.5.11)- (1.5.12), можно определить из первых принципов для заданного удельного объёма  $V$  и электронной температуры  $T_e$ , используя рассчитанные электронный спектр и фоновые частоты. Вычисления достаточно легко встраиваются в имеющиеся программные коды в случае, если уже реализован расчёт функции  $\alpha^2 g(\omega) \equiv \alpha^2 g(E_F, E_F, \omega)$ . Здесь необходимо определить значение  $\alpha^2 g$  не только при  $\varepsilon = E_F$ , а произвести вычисления спектральной функции для некоторого интересующего нас интервала энергий. Границы этого интервала будут определяться распределением Ферми-Дирака. Задавшись определённой точностью вычислений, можно легко установить требуемый интервал. Далее стандартными методами производится двукратное интегрирование, и рассчитывается искомая физическая величина. Таким образом, удаётся достаточно точно вычислить спектральную функцию распределения  $\alpha^2 g(\varepsilon, \omega)$  для заданных  $(V, T_e)$  и определить температурную зависимость  $G(T_e)$ .

Как показали наши расчёты, различия в значениях  $G$ , определённых по формулам (1.5.11) и (1.5.12), которые возникают за счёт перехода от функции  $S$  к производной  $(-\partial f_e / \partial \varepsilon)$ , могут достигать 15%. Однако эта разница проявляется только при относительно низких температурах (ниже 1 кК), а при  $T_e > 1$  кК отклонения быстро уменьшаются и не превышают 1%. Этот результат хорошо согласуется с исследованиями работы [76]. Тем не менее, в дальнейшем для определения коэффициента электрон-фононного обмена мы будем использовать формулу (1.5.11).

Преимущества используемого нами подхода заключаются в относительной простоте реализации расчёта величины  $G$ , который можно выполнить за приемлемое время. Если исходить из самых общих соображений, то есть напрямую использовать золотое правило Ферми для определения скорости оттока тепла от электронов к решётке, как это сделано в работе [84], тогда для вычисления  $G(T_e)$  придётся столкнуться с более заметными трудностями. Так, авторы [84] показали, что для определения искомой зависимости необходимо взять шестимерный интеграл в обратном пространстве методом Монте-Карло. В этом случае, вычисления с достаточным количеством  $\vec{k}$ -точек не являются практически возможными из-за ограниченности времени счёта, поэтому приходится использовать интерполяцию данных для получения требуемого количества точек и достижения достаточной точности интегрирования методом Монте-Карло. В свою очередь, в нашем способе расчёта зависимости  $G(T_e)$  проблема выбора плотности сеток является заметно менее актуальной.

## 1.6 Способ вычисления транспортных свойств кристаллов при равновесном и неравновесном нагреве

Расчёт транспортных свойств веществ (электропроводности и электронной теплопроводности) из первых принципов является нетривиальной задачей и сопряжён со значительными временными затратами. Наиболее важные шаги на пути первопринципных расчётов этих свойств для твёрдых тел были сделаны в работах [85-89]. В них изложен способ решения транспортного уравнения Больцмана [85-87] и выполнена его конкретная реализация с использованием современных полнопотенциального [88] и псевдопотенциального [89] методов расчёта зонной структуры кристаллов. Для решения линейаризованного транспортного уравнения Больцмана авторы [86,87] предлагают подход с использованием вариационного принципа низшего порядка (LOVA). Оператор рассеяния и функция распределения электронов представляются в виде разложения по специальным базисным функциям, умноженным на зависящие от энергии полиномы. В результате ряда упрощений (пренебрежение фермиевским размытием и зависимостью от энергии электрон-фононной транспортной спектральной функции) процесс вычисления удельного электросопротивления  $\sigma^{-1}$  и электронной теплопроводности  $\kappa_e$  сводится к простому одномерному интегрированию по частотам фононного спектра, где в подынтегральное выражение входит транспортная спектральная функция распределения электрон-фононного взаимодействия, рассчитанная при  $\varepsilon = E_F$  [87]. Вычисления показали, что даже в случае такого приближённого подхода, удаётся добиться хорошего согласия результатов расчёта  $\sigma^{-1}$  и  $\kappa_e$  с экспериментом для ряда металлов в области температур  $T < 500$  К [88,89].

Результаты расчётов транспортных свойств с применением более общего подхода в рамках приближения LOVA, где не были использованы указанные выше упрощения, недавно продемонстрированы в работах [90,91]. Авторам этих статей удалось достаточно хорошо воспроизвести наблюдаемую в эксперименте температурную зависимость электросопротивления и коэффициента Зеебека для кристаллической платины и других металлов даже при высоких температурах ( $>1$  кК), что не всегда удаётся сделать в более грубом приближении [87]. К сожалению, в работах [90,91] не была рассчитана электронная теплопроводность исследованных металлов, что позволило бы более полно судить об успешности использованного ими подхода.

С другой стороны, не так давно появились альтернативные способы решения транспортного уравнения Больцмана с применением первопринципных расчётов, как в случае металлов, так и для полупроводников (см., например, [92-94]). Наряду со

стандартными подходами, использующими приближение времени релаксации в различных вариантах [93,94], уравнение Больцмана можно решить итерационно [92], стартуя с начального приближения, в качестве которого выбирается приближение времени релаксации. Основное внимание в таких работах уделено невысоким температурам ( $10 < T \leq 300$  К), где нужно точно учитывать неупругое электрон-фононное рассеяние для получения хорошего согласия с экспериментальными результатами.

Другой способ определения транспортных свойств, который часто применяют в первопринципных расчётах, связан с использованием формулы Кубо-Гринвуда [51,93]. Эта формула позволяет определить электропроводность вещества в приближении линейного отклика на внешнее воздействие со стороны электрического поля. Вычислив кинетические коэффициенты Онзагера, можно также получить и другие транспортные величины. Такой подход активно используется как для изучения свойств твёрдых тел и расплавов [95-97], так и при исследовании тёплого плотного вещества [97-99]. Формула Кубо-Гринвуда позволяет рассчитывать электропроводность  $\sigma$  в зависимости от частоты изменяющегося во времени электромагнитного поля. Используемая вместе с соотношением Крамерса-Кронига, она даёт возможность, в конечном итоге, получить динамическую электропроводность вещества. Данная формула также часто применяется для определения электропроводности и оптических свойств материалов с отличающейся температурой электронной и ионной подсистем, то есть при двухтемпературном режиме нагрева вещества [97,98]. При этом статическую электропроводность можно получить экстраполяцией вещественной части динамической  $\sigma$  на нулевую частоту колебаний [99].

Эволюцию электронной и ионной температур при неравновесном нагреве вещества обычно описывают в рамках двухтемпературной модели [73]. Для определения изменения во времени температур электронной и ионной подсистем после поглощения, например, лазерного излучения решается система уравнений, в которую в качестве одного из параметров входит температурная зависимость электронной теплопроводности вещества. Знание зависимости  $\kappa_e$  от  $T_e$  и  $T_i$  необходимо для успешного моделирования, например, процесса абляции [100], поскольку величина  $\kappa_e$  определяет отток тепла с поверхности вглубь материала. При этом для описания поведения  $\kappa_e$  от  $(T_e, T_i)$  обычно применяются различные полуэмпирические или модельные представления [101-104]. Например, для низких температур используется теория Друде с коэффициентами, подбираемыми из сравнения с низкотемпературными экспериментами, а при высоких - предел горячей плазмы (теория Спитцера). Искомая широкодиапазонная зависимость  $\kappa_e(T_e, T_i)$  получается интерполяцией между этими предельными случаями. Однако при таком подходе существует промежуточная температурная область, по крайней мере, порядка нескольких

десятков тысяч градусов, где с точки зрения точности результат подобной интерполяции является сомнительным. Поскольку получение экспериментальной информации в этой области затруднено, исправить этот недостаток позволяют расчёты из первых принципов, которые демонстрируют приемлемую точность вычисления транспортных свойств веществ [27,89-96].

В работе [27] нами был предложен альтернативный методу Кубо-Гринвуда способ определения транспортных свойств кристаллических веществ из первых принципов при их двухтемпературном нагреве. Используя подход, представленный Алленом [86], мы запишем решение уравнения Больцмана для случая двухтемпературного нагрева. В контексте данной работы рассматривается только электрон-фононное рассеяние, другие виды рассеяния (электрон-электронное, электрон-примесное) не учитываются. Полученные формулы универсальны и могут также использоваться в одностепенном случае, когда температура электронов и решётки одинакова ( $T_e=T_i$ ). Отдельно будет рассмотрен случай упругого рассеяния, который актуален при достаточно высоких температурах решётки (выше температуры Дебая).

Пусть рассматриваемое вещество, состоящее из ионов кристаллической решетки и электронов, неравновесно нагрето, т.е.  $T_e \neq T_i$ . Если на такую систему воздействует внешнее однородное электрическое поле  $\vec{E}$  (магнитным полем здесь будем пренебрегать) и однородный градиент температур  $\vec{\nabla} T_e$ , то для стационарного состояния электронные транспортные свойства можно определить из решения линеаризованного транспортного уравнения Больцмана [105]:

$$\frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{T_e} \vec{\nabla} T_e \frac{\partial f_e(\varepsilon_{\vec{k}})}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}} + e \vec{E} \frac{\partial f_e(\varepsilon_{\vec{k}})}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \vec{v}_{\vec{k}} = \sum_{\vec{k}'} Q_{\vec{k}\vec{k}'} \phi_{\vec{k}'}. \quad (1.6.1)$$

Здесь  $\vec{k}$  - объединённый индекс  $\{\vec{k}, i\}$  для волнового числа и номера зоны,  $\vec{v}_{\vec{k}} = (1/\hbar) \vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}}$  - скорость электронов с энергией  $\varepsilon_{\vec{k}}$  (энергия отсчитывается от химического потенциала  $\mu_e$ ),  $e$  - заряд электрона. В правой части уравнения (1.6.1) находится оператор рассеяния  $Q_{\vec{k}\vec{k}'}$ , умноженный на гладкую по энергии функцию  $\phi_{\vec{k}'}$ . Первое слагаемое в левой части (1.6.1) учитывает диффузию электронов, а второе - воздействие внешнего электрического поля. Выражение (1.6.1) записано в предположении, что функцию распределения электронов  $\Phi_{\vec{k}}$  в присутствии возмущения можно представить в виде следующего разложения с точностью до линейного члена

$$\Phi_{\vec{k}} = f_e(\varepsilon_{\vec{k}}) + \phi_{\vec{k}} \left( -\frac{\partial f_e(\varepsilon_{\vec{k}})}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \right). \quad (1.6.2)$$

При записи уравнения (1.6.1) было использовано дополнительное соотношение [105], что для однородного градиента температур

$$\vec{v}_{\mathbb{k}} \frac{\partial \Phi_{\mathbb{k}}}{\partial \vec{r}} \approx \vec{v}_{\mathbb{k}} \left( \frac{\partial f_e(\varepsilon_{\mathbb{k}})}{\partial T_e} \right) \vec{\nabla} T_e, \quad (1.6.3)$$

а также, что

$$\frac{\partial f_e(\varepsilon_{\mathbb{k}})}{\partial T_e} = \frac{\varepsilon_{\mathbb{k}}}{T_e} \left( - \frac{\partial f_e(\varepsilon_{\mathbb{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbb{k}}} \right). \quad (1.6.4)$$

Исходя из предложенного вида функции распределения электронов, выражения для электрического и теплового потока записываются как:

$$\vec{j}_e = -2 \cdot e \sum_{\mathbb{k}} \vec{v}_{\mathbb{k}} \phi_{\mathbb{k}} \left( - \frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon_{\mathbb{k}}} \right) = \beta_{00} \vec{E} + \beta_{01} \vec{\nabla} T_e, \quad (1.6.5)$$

$$\vec{j}_Q = 2 \sum_{\mathbb{k}} \varepsilon_{\mathbb{k}} \vec{v}_{\mathbb{k}} \phi_{\mathbb{k}} \left( - \frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon_{\mathbb{k}}} \right) = \beta_{10} \vec{E} + \beta_{11} \vec{\nabla} T_e, \quad (1.6.6)$$

где множитель 2 учитывает сумму по спину. Здесь коэффициенты  $\beta$  имеют следующую связь с транспортными коэффициентами: электропроводность определяется, как  $\sigma = \beta_{00}$ , а теплопроводность  $\kappa_e = -\beta_{11} + \beta_{10} \beta_{00}^{-1} \beta_{01}$ , где последнее слагаемое отвечает за вклад от термоэлектрического эффекта [86]. Также  $\beta$  связаны с коэффициентами Онзагера посредством следующих соотношений:  $\beta_{00} = L_{11}$ ,  $\beta_{01} = -L_{12}$ ,  $\beta_{10} = L_{21}$ ,  $\beta_{11} = -L_{22}$ .

Предположим, что  $\vec{E}$  и  $\vec{\nabla} T_e$  направлены в одном из направлений  $\alpha = x, y, z$  декартовой системы координат. Для решения уравнения (1.6.1) введём следующий двойной набор базисных функций:

$$\chi_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}) = \frac{F_{\alpha}(\mathbb{k}) \eta_{\zeta}(\varepsilon_{\mathbb{k}})}{N(\varepsilon_{\mathbb{k}}) \nu(\varepsilon_{\mathbb{k}})}, \quad (1.6.7)$$

$$\gamma_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}) = F_{\alpha}(\mathbb{k}) \eta_{\zeta}(\varepsilon_{\mathbb{k}}) \nu(\varepsilon_{\mathbb{k}}) \left( - \frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon_{\mathbb{k}}} \right). \quad (1.6.8)$$

Здесь величина  $F_{\alpha}(\mathbb{k})$  представляет собой нормированные скорости электронов  $v_{\alpha}(\mathbb{k}) / \nu(\varepsilon_{\mathbb{k}})$  [85]. Функции (1.6.7) и (1.6.8) обладают периодичностью кристалла, поскольку скорости обладают такой периодичностью. Нормирующий множитель  $\nu(\varepsilon) \equiv \langle v_{\alpha}^2(\varepsilon) \rangle^{1/2}$ , который представляет собой среднеквадратичное значение скорости электронов в направлении  $\alpha$  с энергией  $\varepsilon$ , определяется с помощью выражения [86,87]:

$$N(\varepsilon) \langle v_{\alpha}^2(\varepsilon) \rangle = \sum_{\mathbb{k}} v_{\alpha}^2(\mathbb{k}) \left( - \frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_{\mathbb{k}}} \approx \sum_{\mathbb{k}} v_{\alpha}^2(\mathbb{k}) \delta(\varepsilon_{\mathbb{k}} - \varepsilon), \quad (1.6.9)$$

где суммирование ведётся по занятым состояниям, а функция  $N(\varepsilon)$  есть электронная плотность состояний на спин. В правой части (1.6.9) использована замена производной  $(-\partial f_e / \partial \varepsilon)$  на дельта-функцию, которую можно применить при низких температурах. Как видно из выражения (1.6.9), метод изначально был разработан для расчётов металлов и напрямую не подходит для полупроводников. При использовании данного метода для полупроводников необходимо включать легирующие добавки так, чтобы, в итоге, химический потенциал вещества попадал в валентную зону или зону проводимости.

Функции  $\eta_\zeta(\varepsilon)$  являются зависящими от энергии полиномами, ортонормированными с весовой функцией  $-\partial f_e / \partial \varepsilon$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left( -\frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon} \right) \eta_\zeta(\varepsilon) \eta_{\zeta'}(\varepsilon) d\varepsilon = \delta_{\zeta\zeta'}. \quad (1.6.10)$$

Мы будем использовать только два первых полинома  $\eta_0 = 1$ ,  $\eta_1(\varepsilon) = \sqrt{3} \varepsilon / (\pi k_B T_e)$ , что оказывается достаточным для достижения необходимой точности расчётов при  $T_e = T_i$  [90,91]. В случае неравновесного нагрева следует также ожидать хорошей точности, поскольку, как показывают наши первопринципные расчёты, значения химического потенциала  $\mu_e$  для рассмотренных нами металлов имеют порядок величины  $10^2$  кК, что заметно больше исследуемых здесь электронных температур ( $T_e \sim 10$  кК), и подсистему электронов можно считать ещё достаточно вырожденной. Использование функций  $F_\alpha(\mathbb{k})$  обеспечивает эффективное решение угловой части задачи, а энергетических полиномов - её “радиальной” части [86].

Функции  $F_\alpha(\mathbb{k})$  являются ортогонализированными в соответствии с правилом

$$\frac{1}{N(\varepsilon)} \sum_{\mathbb{k}} F_\alpha(\mathbb{k}) F_{\alpha'}(\mathbb{k}) \delta(\varepsilon_{\mathbb{k}} - \varepsilon) = \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (1.6.11)$$

а базисные функции (1.6.7) и (1.6.8) обладают следующими полезными свойствами:

$$\sum_{\mathbb{k}} \chi_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}) \gamma_{\alpha'\zeta'}(\mathbb{k}) = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\zeta\zeta'}, \quad (1.6.12)$$

$$\sum_{\alpha'\zeta'} \chi_{\alpha'\zeta'}(\mathbb{k}') \gamma_{\alpha'\zeta'}(\mathbb{k}'') = \delta_{\mathbb{k}'\mathbb{k}''}. \quad (1.6.13)$$

Наша задача состоит в определении оператора рассеяния  $Q_{\mathbb{k}\mathbb{k}'}$  с помощью введённых базисных функций (1.6.7), (1.6.8) для дальнейшего вычисления транспортных свойств материалов. Отметим, что  $\chi_{\alpha\zeta}$  удобно использовать для разложения функций гладких по энергии, таких как  $\phi_{\mathbb{k}}$ , в то время как  $\gamma_{\alpha\zeta}$  более подходит для оператора рассеяния,

имеющего пик при  $\varepsilon=\mu_e$ . Выражая левую часть уравнения (1.6.1) с помощью функций  $\gamma_{\alpha\zeta}$ , где  $\zeta=0,1$ , получаем

$$-eE\gamma_{\alpha 0}(\mathbb{k}) - (\pi k_B / \sqrt{3}) \nabla T_e \gamma_{\alpha 1}(\mathbb{k}). \quad (1.6.14)$$

Если умножить (1.6.1) на  $\chi_{\alpha\zeta}(\mathbb{k})$  и просуммировать по  $\mathbb{k}$ , используя при этом для левой части выражение (1.6.12), а для правой (1.6.13), тогда уравнение Больцмана принимает следующий вид

$$-eE\delta_{\zeta 0} - (\pi k_B / \sqrt{3}) \nabla T_e \delta_{\zeta 1} = \sum_{\alpha'\zeta'} Q_{\alpha\zeta, \alpha'\zeta'} \phi_{\alpha'\zeta'}. \quad (1.6.15)$$

Величины  $Q_{\alpha\zeta, \alpha'\zeta'}$  и  $\phi_{\alpha\zeta}$  определяются как

$$Q_{\alpha\zeta, \alpha'\zeta'} = \sum_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} \chi_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}) Q_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} \chi_{\alpha'\zeta'}(\mathbb{k}'), \quad \phi_{\alpha\zeta} = \sum_{\mathbb{k}} \gamma_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}) \phi_{\mathbb{k}}. \quad (1.6.16)$$

С помощью (1.6.13) можно получить и обратные соотношения

$$Q_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} = \sum_{\alpha\zeta} \gamma_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}) Q_{\alpha\zeta, \alpha'\zeta'} \gamma_{\alpha'\zeta'}(\mathbb{k}'), \quad \phi_{\mathbb{k}} = \sum_{\alpha\zeta} \phi_{\alpha\zeta} \chi_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}). \quad (1.6.17)$$

Теперь перепишем выражения для потоков (1.6.5) и (1.6.6), перетекающих в направлении  $\alpha$ , с помощью введённых базисных функций:

$$j_e = -2e\phi_{\alpha 0}, \quad (1.6.18)$$

$$j_Q = (2\pi k_B T_e / \sqrt{3}) \phi_{\alpha 1}. \quad (1.6.19)$$

Оператор рассеяния записывается в виде разности двух частей, учитывающих рассеяние из состояния  $\mathbb{k}$  в  $\mathbb{k}'$  и наоборот из состояния  $\mathbb{k}'$  в  $\mathbb{k}$  [51,105]. Выполнив процедуру линеаризации оператора рассеяния стандартным способом, учтя при этом закон сохранения энергии и принцип детального баланса, его можно выразить через равновесную вероятность перехода  $P_{\mathbb{k}\mathbb{k}'}$  в виде [51,106]:

$$Q_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} = Q_{\mathbb{k}\mathbb{k}'}^{\text{out}} - Q_{\mathbb{k}\mathbb{k}'}^{\text{in}} = \frac{1}{k_B T_e} \left( \delta_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} \sum_{\mathbb{k}''} P_{\mathbb{k}\mathbb{k}''} - P_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} \right). \quad (1.6.20)$$

Выражение для  $Q_{\alpha\zeta, \alpha'\zeta'}$  из (1.6.16) записывается следующим образом

$$Q_{\alpha\zeta, \alpha'\zeta'} = \frac{1}{2k_B T_e} \sum_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} P_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} [\chi_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}) - \chi_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}')] \cdot [\chi_{\alpha'\zeta'}(\mathbb{k}) - \chi_{\alpha'\zeta'}(\mathbb{k}')]. \quad (1.6.21)$$

В случае электрон-фононного рассеяния  $P_{\mathbb{k}\mathbb{k}'}$  записывается как [86]

$$P_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} = (2\pi / \hbar) \left| W_{\mathbb{k}'\mathbb{k}}^{\hat{q}\nu} \right|^2 f_e(\varepsilon_{\mathbb{k}}) (1 - f_e(\varepsilon_{\mathbb{k}'})) \times [(n_{ph}(\hbar\omega, T_i) + 1) \delta(\varepsilon_{\mathbb{k}} - \varepsilon_{\mathbb{k}'} - \hbar\omega) + n_{ph}(\hbar\omega, T_i) \delta(\varepsilon_{\mathbb{k}} - \varepsilon_{\mathbb{k}'} + \hbar\omega)]. \quad (1.6.22)$$

Здесь  $W_{\mathbb{k}\mathbb{k}'}^{\vec{q}\nu}$  является электрон-фононным матричным элементом (1.5.4), определяющим вероятность рассеяния электрона из состояния  $\mathbb{k}$  в  $\mathbb{k}'$  фононом  $\{\vec{q}, \nu\}$ . Произведение квадратных скобок из выражения (1.6.21) можно разбить на множители:

$$[\chi_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}) - \chi_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}')] \cdot [\chi_{\alpha'\zeta'}(\mathbb{k}) - \chi_{\alpha'\zeta'}(\mathbb{k}')] = \frac{1}{4} \sum_{s,s'=\pm 1} [F_{\alpha}(\mathbb{k}) - sF_{\alpha}(\mathbb{k}')] \cdot [F_{\alpha'}(\mathbb{k}) - s'F_{\alpha'}(\mathbb{k}')] \times \left[ \frac{\eta_{\zeta}(\varepsilon)}{N(\varepsilon)\nu(\varepsilon)} + s \frac{\eta_{\zeta}(\varepsilon')}{N(\varepsilon')\nu(\varepsilon')} \right] \cdot \left[ \frac{\eta_{\zeta'}(\varepsilon)}{N(\varepsilon)\nu(\varepsilon)} + s' \frac{\eta_{\zeta'}(\varepsilon')}{N(\varepsilon')\nu(\varepsilon')} \right]. \quad (1.6.23)$$

Введём для удобства транспортную спектральную функцию электрон-фононного взаимодействия

$$\alpha_{\alpha}^2 g(s, s', \alpha, \alpha', \varepsilon, \varepsilon', \omega) = \frac{1}{2N(\varepsilon)} \sum_{q\nu} \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \sum_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} |W_{\mathbb{k}\mathbb{k}'}^{\vec{q}\nu}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbb{k}} - \varepsilon) \delta(\varepsilon_{\mathbb{k}'} - \varepsilon') \times [F_{\alpha}(\mathbb{k}) - sF_{\alpha}(\mathbb{k}')] \cdot [F_{\alpha'}(\mathbb{k}) - s'F_{\alpha'}(\mathbb{k}')] \quad (1.6.24)$$

и объединённые энергетические полиномы

$$J(s, s', \zeta, \zeta', \varepsilon, \varepsilon') = \frac{1}{4} \left( \frac{\eta_{\zeta}(\varepsilon)}{N(\varepsilon)\nu(\varepsilon)} + s \frac{\eta_{\zeta}(\varepsilon')}{N(\varepsilon')\nu(\varepsilon')} \right) \cdot \left( \frac{\eta_{\zeta'}(\varepsilon)}{N(\varepsilon)\nu(\varepsilon)} + s' \frac{\eta_{\zeta'}(\varepsilon')}{N(\varepsilon')\nu(\varepsilon')} \right). \quad (1.6.25)$$

Тогда выражение для оператора рассеяния, записанное в интегральной форме, принимает следующий вид:

$$Q_{\alpha\zeta, \alpha'\zeta'} = \frac{2\pi V}{\hbar k_B T_e} \int d\omega \int d\varepsilon N(\varepsilon) \int d\varepsilon' \sum_{s,s'=\pm 1} \alpha_{\alpha}^2 g(s, s', \alpha, \alpha', \varepsilon, \varepsilon', \omega) \cdot J(s, s', \zeta, \zeta', \varepsilon, \varepsilon') \times f_e(\varepsilon, T_e) (1 - f_e(\varepsilon', T_e)) \left[ (n_{ph}(\hbar\omega, T_i) + 1) \delta(\varepsilon - \varepsilon' - \hbar\omega) + n_{ph}(\hbar\omega, T_i) \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \hbar\omega) \right] \quad (1.6.26)$$

Здесь  $V$  это объём элементарной ячейки. Интегрирование ведётся по всему энергетическому спектру электронов и по всем фононным частотам  $\omega$ .

Рассмотрим случай, когда тепловой и электрический потоки направлены в направлении  $\alpha = x$ . Тогда в соответствии с (1.6.15), (1.6.18) и (1.6.19), если недиагональные элементы матрицы рассеяния  $Q_{\alpha\zeta, \alpha'\zeta'}$  малы, то значения электрического сопротивления, теплопроводности и электропроводности записываются следующим образом [86]:

$$\sigma^{-1} \approx \frac{1}{2e^2} Q_{x0, x0}, \quad (1.6.27)$$

$$\kappa_e \approx \frac{2\pi^2 k_B^2 T_e}{3} \left[ (Q^{-1})_{x1, x1} - |(Q^{-1})_{x0, x1}|^2 Q_{x0, x0} \right], \quad (1.6.28)$$

$$\sigma \approx \left( \frac{1}{2e^2} Q_{x0, x0} \right)^{-1}. \quad (1.6.29)$$

Выражения (1.6.27)–(1.6.29) даны в работе Аллена [86] и записаны нами здесь для случая  $T_e \neq T_i$ . Формулу (1.6.26) можно немного упростить, чтобы сделать более удобной её

практическую реализацию. Далее введём ряд приближений, которые позволят нам это осуществить и при этом критически не повлияют на точность вычислений. Напомним, что при электрон-фононном взаимодействии, в соответствии с законом сохранения энергии, величина  $\varepsilon'$  будет принимать значение  $\varepsilon + \hbar\omega$  в случае поглощения фонона и  $\varepsilon - \hbar\omega$  при его испускании. Как уже было отмечено ранее, масштаб изменения энергии электронов значительно больше такового для фононов, поэтому можно записать функцию (1.6.24) в упрощённом виде, пренебрегая  $\hbar\omega$  в  $\varepsilon'$ , то есть  $\alpha_{\text{tr}}^2 g(s, s', \alpha, \alpha', \varepsilon, \varepsilon', \Omega) \approx \alpha_{\text{tr}}^2 g(s, s', \alpha, \alpha', \varepsilon, \varepsilon, \Omega) \equiv \alpha_{\text{tr}}^2 g(s, s', \alpha, \alpha', \varepsilon, \Omega)$ . Исходя из схожих соображений, можно считать, что величины  $N(\varepsilon)\nu(\varepsilon)$  и  $N(\varepsilon')\nu(\varepsilon')$  близки, тогда в (1.6.26) произведение  $N(\varepsilon)J$  можно записать в виде [27]

$$N(\varepsilon)J(s, s', \zeta, \zeta', \varepsilon, \varepsilon') = \frac{1}{4N(\varepsilon)\nu^2(\varepsilon)} (\eta_{\zeta}(\varepsilon) + s\eta_{\zeta}(\varepsilon')) \cdot (\eta_{\zeta}(\varepsilon) + s'\eta_{\zeta}(\varepsilon')). \quad (1.6.30)$$

Как показывают наши расчёты, при суммировании по  $s, s'$  в (1.6.26) вполне допустимо опустить члены с  $s \neq s'$ , так как они дают весьма незначительный вклад в соответствующую сумму. С помощью ведённых приближений, учитывая, что  $\eta_0 = 1$ ,  $\eta_1(\varepsilon) = \sqrt{3}\varepsilon / (\pi k_B T_e)$ , выражения для  $Q_{x0,x0}$ ,  $Q_{x1,x1}$  и  $Q_{x0,x1}$ , входящие в (1.6.27)–(1.6.29), можно записать следующим образом:

$$Q_{x0,x0} = \frac{2\pi V}{\hbar k_B T_e} \int d\omega \int d\varepsilon \frac{I_0(x, x, \varepsilon, \omega)}{N(\varepsilon)\nu^2(\varepsilon)}, \quad (1.6.31)$$

$$I_0(x, x, \varepsilon, \omega) = \alpha_{\text{tr}}^2 g(1, 1, x, x, \varepsilon, \omega) \int d\varepsilon' f_e(\varepsilon, T_e) (1 - f_e(\varepsilon', T_e)) \times \left[ (n_{ph}(\hbar\omega, T_i) + 1) \delta(\varepsilon - \varepsilon' - \hbar\omega) + n_{ph}(\hbar\omega, T_i) \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \hbar\omega) \right], \quad (1.6.32)$$

$$Q_{x1,x1} = \frac{6V}{\pi \hbar (k_B T_e)^3} \int d\omega \int d\varepsilon \frac{I_1(x, x, \varepsilon, \omega)}{N(\varepsilon)\nu^2(\varepsilon)}, \quad (1.6.33)$$

$$I_1(x, x, \varepsilon, \omega) = \frac{1}{4} \sum_{s, s' = \pm 1} \alpha_{\text{tr}}^2 g(s, s', x, x, \varepsilon, \omega) \int d\varepsilon' (\varepsilon + s\varepsilon') \cdot (\varepsilon + s'\varepsilon') f_e(\varepsilon, T_e) (1 - f_e(\varepsilon', T_e)) \times \left[ (n_{ph}(\hbar\omega, T_i) + 1) \delta(\varepsilon - \varepsilon' - \hbar\omega) + n_{ph}(\hbar\omega, T_i) \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \hbar\omega) \right] \quad (1.6.34)$$

$$Q_{x0,x1} = \frac{\sqrt{3}V}{\hbar (k_B T_e)^2} \int d\omega \int d\varepsilon \frac{I_{01}(x, x, \varepsilon, \omega)}{N(\varepsilon)\nu^2(\varepsilon)}, \quad (1.6.35)$$

$$I_{01}(x, x, \varepsilon, \omega) = \alpha_{\text{tr}}^2 g(1, 1, x, x, \varepsilon, \omega) \int d\varepsilon' (\varepsilon + \varepsilon') f_e(\varepsilon, T_e) (1 - f_e(\varepsilon', T_e)) \times \left[ (n_{ph}(\hbar\omega, T_i) + 1) \delta(\varepsilon - \varepsilon' - \hbar\omega) + n_{ph}(\hbar\omega, T_i) \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \hbar\omega) \right]. \quad (1.6.36)$$

Значения  $I_0$ ,  $I_1$  и  $I_{01}$  легко определить, рассчитав функцию  $\alpha_{\text{tr}}^2 g(s, s', \alpha, \alpha', \varepsilon, \omega)$  и принимая во внимание, что интегрирование по  $d\varepsilon'$  снимается для процессов поглощения  $\varepsilon' = \varepsilon + \hbar\omega$  и испускания  $\varepsilon' = \varepsilon - \hbar\omega$  фононов. Зная  $\varepsilon$  и  $\hbar\omega$ , значение  $\varepsilon'$ , которое даёт ненулевой вклад, будет всегда определено. Вычисления следует провести на определённом интересующем нас интервале энергий  $\varepsilon$ , задавшись необходимой точностью расчётов. Здесь так же, как ранее для функции  $G(T_e)$ , границы интервала интегрирования по  $\varepsilon$  будут определяться распределением Ферми-Дирака.

Для температур выше температуры Дебая можно использовать квазиупругое приближение  $\delta(\varepsilon - \varepsilon' \mp \hbar\omega) \approx \delta(\varepsilon - \varepsilon')$ , тогда выражения для  $Q$  ещё сильнее упрощаются

$$Q_{x0,x0} = \frac{2\pi V}{\hbar} \int d\omega \int \frac{d\varepsilon}{N(\varepsilon)v^2(\varepsilon)} \alpha_{\text{tr}}^2 g(1, 1, x, x, \varepsilon, \omega) \left( -\frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon} \right) [2n_{ph}(\omega, T_i) + 1], \quad (1.6.37)$$

$$Q_{x1,x1} = \frac{6V}{\pi \hbar (k_B T_e)^2} \int d\omega \int \frac{\varepsilon^2 d\varepsilon}{N(\varepsilon)v^2(\varepsilon)} \alpha_{\text{tr}}^2 g(1, 1, x, x, \varepsilon, \omega) \left( -\frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon} \right) [2n_{ph}(\omega, T_i) + 1], \quad (1.6.38)$$

$$Q_{x0,x1} = \frac{2\sqrt{3}V}{\hbar k_B T_e} \int d\omega \int \frac{\varepsilon d\varepsilon}{N(\varepsilon)v^2(\varepsilon)} \alpha_{\text{tr}}^2 g(1, 1, x, x, \varepsilon, \omega) \left( -\frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon} \right) [2n_{ph}(\omega, T_i) + 1]. \quad (1.6.39)$$

Таким образом, мы получили формулы, позволяющие вычислить транспортные свойства металлов в случае двухтемпературного нагрева вещества, которые также будут работать и для одностемпературного нагрева. В формулах (1.6.31)–(1.6.36) учтены все важные эффекты, в том числе эффекты неупругого электрон-фононного рассеяния. Вычислив необходимые величины, входящие в эти формулы, из первых принципов для статической решётки при различных значениях  $T_e$ , можно определить  $\sigma$  (либо  $\sigma^{-1}$ ) и  $\kappa_e$  в зависимости от  $(T_e, T_i)$  для любого заданного удельного объёма кристалла  $V$ .

Если перейти к одностемпературному случаю  $T_e = T_i \equiv T$ , ограничившись рассмотрением достаточно низких температур, то можно пренебречь фермиевским размытием и зависимостью  $\alpha_{\text{tr}}^2 g$  от энергии, а также термоэлектрическим членом  $|(Q^{-1})_{x0,x1}|^2 Q_{x0,x0}$  в  $\kappa_e$  (1.6.28). В результате такого приближения формулы (1.6.31)–(1.6.36) сильно упрощаются [86]. Учитывая, что энергия отсчитывается относительно  $\mu_e$ , введём следующие обозначения

$$\alpha_{\text{tr}}^2 g(1, \omega) \equiv \alpha_{\text{tr}}^2 g(1, 1, x, x, 0, \omega), \quad (1.6.40)$$

$$\alpha_{\text{tr}}^2 g(-1, \omega) \equiv \alpha_{\text{tr}}^2 g(-1, -1, x, x, 0, \omega), \quad (1.6.41)$$

где спектральная функция принимает вид:

$$\alpha_{\text{tr}}^2 g(\pm 1, x, x, 0, \omega) = \frac{1}{2N(0)v^2(0)} \sum_{q\nu} \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \sum_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} |W_{\mathbb{k}\mathbb{k}'}^{q\nu}|^2 (v_x(\mathbb{k}) \mp v_x(\mathbb{k}'))^2 \delta(\varepsilon_{\mathbb{k}}) \delta(\varepsilon_{\mathbb{k}'}). \quad (1.6.42)$$

Тогда, преобразовав соответствующим образом интегралы по энергии в выражения (1.6.31)–(1.6.36), формулы для удельного электрического сопротивления и теплопроводности можно записать как [86,87]

$$\sigma^{-1} = \frac{2\pi V k_B T}{e^2 \hbar N(0) v^2(0)} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \frac{x^2}{\sinh^2 x} \alpha_u^2 g(1, \omega) \quad (1.6.43)$$

$$\frac{1}{\kappa_e} = \frac{6V}{\pi \hbar k_B N(0) v^2(0)} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \frac{x^2}{\sinh^2 x} \left[ \alpha_u^2 g(1, \omega) \left( 1 + \frac{x^2}{\pi^2} \right) + \frac{3x^2}{\pi^2} \alpha_u^2 g(-1, \omega) \right], \quad (1.6.44)$$

где  $x = \omega / (2k_B T)$ . Здесь стоит отметить, что при относительно высоких температурах (~300 К и выше) формулы (1.6.43) и (1.6.44) дают линейную зависимость  $\sigma^{-1}$  от  $T$ , а величина  $\kappa_e$  будет стремиться к постоянному значению [27,87].

В отличие от часто используемой формулы Кубо-Гринвуда, в предложенном нами способе вычислений не требуется усреднения по ионным конфигурациям при заданном удельном объёме кристалла, а достаточно проведения лишь одного расчёта фононного спектра и электрон-фононной транспортной спектральной функции. Также, если вычисления фононного спектра могут быть произведены методом линейного отклика, то нет необходимости рассматривать супер-ячейку для моделирования, а достаточно взять примитивную ячейку кристалла. Всё это заметно сокращает время расчётов. Сокращение временных затрат повышает свободу при выборе значений внутренних параметров первопринципного метода, например таких, как величина энергии обрезания  $E_{\text{cut}}$ , количество  $\vec{k}$  и  $\vec{q}$ -точек при интегрировании в зоне Бриллюэна, и прочее.

В программе FP-LMTO нами был реализован способ расчёта значений  $\sigma^{-1}$ ,  $\sigma$  и  $\kappa_e$  с помощью полученных формул (1.6.31)–(1.6.36) и (1.6.37)–(1.6.39). Далее в главе 4 на примере расчётов транспортных свойств некоторых металлов мы покажем результаты вычислений с использованием выше указанных формул как в случае равновесного, так и неравновесного нагрева металлов. Сравнение с имеющимися экспериментальными данными позволит нам судить о точности проведённых расчётов.

## 1.7 Расчёты методом FP-LMTO взаимодействия вещества с ультракороткими лазерными импульсами

Сделаем несколько замечаний по поводу исследования веществ при неравновесном нагреве. В настоящее время в результате интенсивного развития фемтосекундной электронной и рентгеновской дифрактометрии у исследователей появилась возможность на атомном уровне изучать изменения структуры вещества, облучённого ультракороткими

лазерными импульсами [5,83]. В частности, можно следить за эволюцией дифракционной картины кристалла с течением времени после облучения. Частым объектом исследований в экспериментах являются тонкие, порядка нескольких десятков нанометров, свободно висящие либо нанесённые на изолирующую подложку пленки, изготовленные из различных материалов [83,112]. В данной работе мы рассмотрим взаимодействие тонких фольг металлов с ультракороткими лазерными импульсами длительностью  $\tau_p$  порядка сотни фемтосекунд (фс) и умеренной интенсивности  $\sim 10^{11} \div 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>. При этом нас будет интересовать временной интервал, ограниченный плавлением кристаллической решётки, то есть неупорядоченное вещество мы не рассматриваем.

Характерной чертой взаимодействия с фемтосекундным лазерным излучением является быстрый изохорический нагрев электронной подсистемы (за время  $\sim \tau_p$  [76,81]) с последующей растянутой во времени отдачей тепла от горячих электронов к относительно холодной кристаллической решётке. При этом температура решётки и электронов может отличаться на порядок и более. Отрыв электронной температуры от температуры решётки обусловлен короткой длительностью импульса, которая обычно намного меньше времени выравнивания температур  $T_e$  и  $T_i$  за счёт электрон-фононной релаксации [5,83,115]. В зависимости от интенсивности поглощённого импульса, процесс выравнивания температур может растянуться на длительное время (до сотни пикосекунд). При этом целостность кристаллической решётки также может сохраняться в течении очень большого ( $\sim 10 \div 100$  пс) по сравнению с  $\tau_p$  интервала времени [5,83].

Возбуждение электронной подсистемы, вызванное поглощением излучения, приводит к перераспределению электронов по энергиям, что отражается на изменении взаимодействия внутри кристалла [20,107]. На рис. 1.9 представлен пример эволюции спектра электронов золота в случае различных температур электронов при фиксированном положении ядер, соответствующем гцк структуре ( $V/V_0=1$ ). Видно, что с ростом  $T_e$  зоны, относящиеся к  $5d$ -электронам (область энергий, примерно, от 0.15 до 0.6 Рид), сужаются и опускаются по энергиям. Этот процесс вызван постепенным обеднением заполненных  $d$ -зон с увеличением  $T_e$ , в результате чего уменьшаются экранировка кулоновского потенциала ядер, а межатомный потенциал взаимодействия становится более жёстким [20,77].

Как показывают различные исследования, повышение электронной температуры при изохорическом нагреве в случае некоторых веществ может также вызвать и ослабление межатомных связей вплоть до потери кристаллической решёткой динамической устойчивости [77,108,109]. Ослабление либо усиление межатомных связей вызывает изменение динамики решётки, которую хорошо видно в первопринципных расчётах

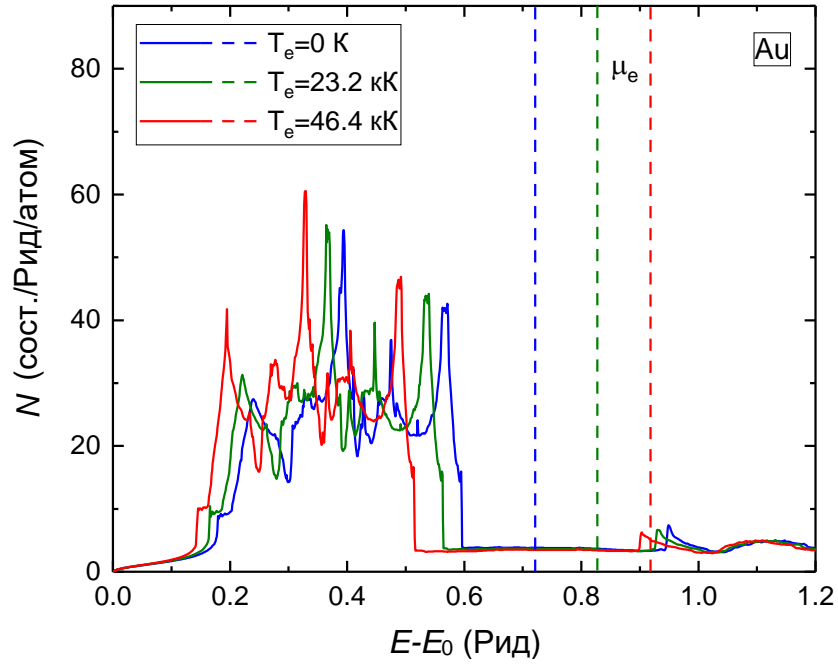


Рис. 1.9 – Плотность состояний электронов гцк Au для трёх значений температур  $T_e$  ( $V/V_0=1$ ). Вертикальные штриховые линии обозначают соответствующее положение химического потенциала.

[23,77,108,109]. Вполне очевидно, что все эти процессы зависят от особенностей электронной структуры того или иного кристаллического вещества.

Как уже отмечалось ранее, эволюцию температур  $T_e$  и  $T_i$  при неравновесном нагреве обычно описывают в рамках двухтемпературной модели [73,76] с помощью уравнений баланса энергии

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla[\kappa_e(T_e, T_i) \nabla T_e] - (T_e - T_i) \cdot G(T_e) + S(\vec{r}, t), \quad (1.7.1)$$

$$C_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial t} = \nabla[\kappa_i(T_i) \nabla T_i] + (T_e - T_i) \cdot G(T_e). \quad (1.7.2)$$

Здесь  $C_e$ ,  $C_i$  есть теплоёмкости электронов и решётки, соответственно, а  $\kappa_e$ ,  $\kappa_i$  их теплопроводности.  $S(\vec{r}, t)$  является функцией источника излучения,  $G(T_e)$  - коэффициент электрон-фононного обмена, который в нашей работе определяется соотношением (1.5.11). Уравнения (1.7.1)–(1.7.2) легко упростить, воспользовавшись следующими соображениями. Во-первых, теплопроводностью решётки можно пренебречь, поскольку для металлов она намного меньше электронной. Во-вторых, как показывает ряд экспериментов с тонкими (толщиной до 100 нм) фольгами [110-112], электронная подсистема равномерно прогревается за времена порядка  $\tau_p$  по всей толщине мишени за счёт переноса энергии баллистическими электронами, а также диффузии горячих электронов. То есть, мы можем опустить также электронную теплопроводность мишени, подразумевая быстрый прогрев всей электронной подсистемы и установление

термодинамического равновесия в ней с распределением электронов согласно функции Ферми-Дирака. Тогда уравнения (1.7.1)–(1.7.2) можно записать в виде

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -(T_e - T_i) \cdot G(T_e) + S(t), \quad (1.7.3)$$

$$C_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial t} = (T_e - T_i) \cdot G(T_e). \quad (1.7.4)$$

По той же причине в  $S$  исчезает зависимость от  $\vec{r}$ , то есть полагается, что все электроны в целом поглощают энергию лазерного излучения. Функция  $S(t)$  обычно представляет собой функцию гауссова типа. Мы определим её аналогично форме, предложенной в работе [113].

С учётом плотности поглощённой энергии  $Q_a$ , выражение для  $S$  можно записать как

$$S(t) = Q_a \cdot \rho \cdot 2 \frac{\sqrt{\ln 2}}{\tau_p \sqrt{\pi}} \exp(-4 \ln 2 (t - t_0)^2 / \tau_p^2). \quad (1.7.5)$$

Здесь  $t_0$  это нулевой момент времени, соответствующий максимуму лазерного импульса.

Для решения уравнений (1.7.3)–(1.7.4) необходимо также определить теплоёмкости  $C_e(T_e)$ ,  $C_i(T_i)$ , которые будут рассчитываться с помощью метода FP-LMTO. Теплоёмкость электронов вычисляется с использованием стандартной термодинамической формулы через производную электронной энтропии по температуре:

$$C_e(T_e) = T_e \cdot \left[ \frac{\partial S_e(T_e)}{\partial T_e} \right]_V. \quad (1.7.6)$$

Как показывают различные первопринципные расчёты [19-21,76,114], зависимость  $C_e(T_e)$  для некоторых металлов не является линейной уже при относительно небольших температурах (несколько кК). Поэтому не следует применять часто используемую линейную зависимость  $C_e(T_e) = \gamma_e T_e$  в случае нагрева вещества до более высоких температур.

Теплоёмкость кристаллической решётки можно вычислить в квазигармоническом приближении, зная её фононный спектр, по хорошо известной формуле [51]:

$$C_i(T_i) = k_B V \int_0^\infty d\omega g(\omega) \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T_i} \right)^2 \sinh^{-2} \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T_i} \right). \quad (1.7.7)$$

Поскольку достаточно сильный нагрев электронов приводит к изменению взаимодействия между частицами в системе, частоты фононного спектра также становятся зависящими от температуры электронов [23,77]. То есть, вполне допустимо, что величина  $C_i$  будет зависеть не только от  $T_i$ , но и от температуры электронов  $T_e$ . Однако наши расчёты и расчёты других авторов [109] показали, что теплоёмкость решётки слабо зависит от температуры электронной подсистемы. На рис. 1.10 представлены результаты проведённых вычислений зависимости от  $T_i$  величины  $C_i$  для разных значений  $T_e$ . Видно, что некоторое

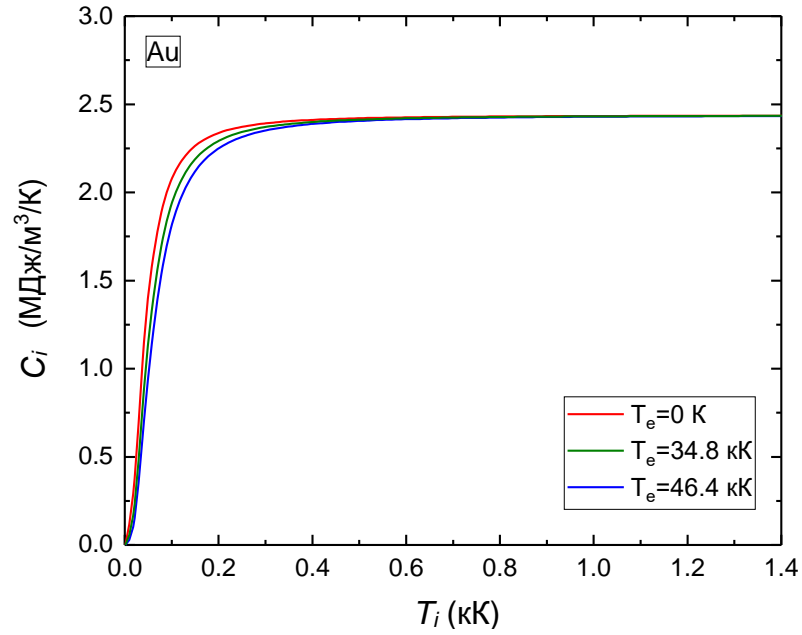


Рис. 1.10 – Зависимость теплоёмкости кристалла гцк Au от температуры решётки для трёх значений температур  $T_e$  ( $V/V_0=1$ ).

отличие в поведении кривых  $C_i(T_i)$  наблюдается только при небольших  $T_i < 0.3$  кК, однако при более высоких температурах это отличие сходит на нет и наблюдается поведение, соответствующее закону Дюлонга-Пти. Так как в расчётах с неравновесным нагревом вещества нас интересуют только температуры решётки выше комнатной, мы будем использовать зависимость  $C_i(T_i)$ , определённую для  $T_e=0.3$  кК. Заметим также, что в данной работе рассмотрены процессы, происходящие при постоянном удельном объёме, а все возможные отклонения от этого будут далее комментироваться особо.

Решение уравнений (1.7.3)–(1.7.4) определяет изменение температур электронов и решётки с течением времени  $t$ . Полученными в ходе расчётов данными можно воспользоваться для вычисления зависимости интенсивности того или иного дифракционного пика кристалла от времени  $I(t)$ . Для определения  $I(t)$  мы воспользовались известной формулой [51,83], связывающей эту величину со средним квадратом отклонения атома из положения равновесия (1.4.34)

$$I(t)/I_0 = \exp\left(-\left[\langle x^2 \rangle(t) - \langle x_0^2 \rangle\right] \cdot Q^2 / 3\right), \quad (1.7.8)$$

где  $I_0$  и  $\langle x_0^2 \rangle$  есть интенсивность и средний квадрат отклонения в начальный момент времени, а  $Q$  является вектором рассеяния, связанным с углом рассеяния  $\theta$  и электронной длиной волны Де Бройля  $\lambda_L$  соотношением  $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda_L$ . Отметим, что величина  $\langle x^2 \rangle$  зависит не только от  $T_i$ , но и от температуры электронов, поскольку, как уже отмечалось, их нагрев часто приводит к изменению частоты фононного спектра [23,77,109]. То есть

$$\langle x^2(T_e, T_i) \rangle = \frac{\hbar V}{2M_a} \int_0^\infty d\omega \frac{g(\omega(T_e), V)}{\omega(T_e)} \coth\left(\frac{\hbar\omega(T_e)}{2k_B T_i}\right). \quad (1.7.9)$$

Зная  $\langle x^2 \rangle$ , можно определить с помощью неё величину характеристической температуры  $\Theta$  в модели Дебая, фиксируя  $T_i$  при определённом значении, например, 300 К. Выражение, связывающее  $\langle x^2 \rangle$  и  $\Theta$ , имеет следующий вид [51]

$$\langle x^2 \rangle = \frac{9\hbar^2}{M_a k_B \Theta(T_e)} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T_i}{\Theta(T_e)} \right)^2 \int_0^{\Theta/T_i} \frac{z}{\exp(z)-1} dz \right], \quad (1.7.10)$$

где  $\Theta(T_e)$  - изменение характеристической температуры в зависимости от электронной температуры. Эта величина часто появляется в работах по взаимодействию ультракоротких лазерных импульсов с веществом. Ею удобно пользоваться при сравнении результатов различных расчётов.

Изменение потенциала межатомного взаимодействия при неравновесном нагреве также влияет и на другие свойства. Так, в частности, возможное упрочнение либо смягчение фоновых мод кристаллической решётки приводит к изменению температуры плавления вещества  $T_m$  [23,71,77] после нагрева электронной подсистемы. Зависимость  $T_m(T_e)$  при заданном  $V$  обычно определяется по формуле, схожей с (1.4.33), как

$$\sqrt{\langle x^2(T_m(T_e)) \rangle} = L \cdot d_{at}(V). \quad (1.7.11)$$

Здесь по-прежнему  $L$  вычисляют из экспериментальных данных при  $P=0$ . Пренебрежение расширением кристаллической решётки при передаче ей тепла от электронов в случае свободно висящей фольги является приближением. Однако, как показывают расчёты [23], такое приближение вполне хорошо работает для определённых, достаточно высоких, интенсивностей лазерного импульса, когда интервал времени от момента облучения до исчезновения кристаллического упорядочения атомов укладывается примерно в 15 пс. Существуют также и эксперименты, максимально приближённые к изохорическим, когда металлическая фольга помещается между обкладками из прозрачного изолирующего материала, которые препятствует расширению вещества [115].

## 2. Результаты расчётов упругих и термодинамических свойств металлов

Перейдём к обсуждению результатов вычислений, полученных в представленной работе. Во второй главе мы продемонстрируем, как изменяется относительная устойчивость различных кристаллических структур рассмотренных металлов под давлением. Также продемонстрируем результаты расчётов фононных спектров и упругих констант, обсудим изотермическое, ударно-волновое сжатие и полученные нами  $PT$ -диаграммы металлов. С помощью рассчитанных упругих констант монокристаллов нами были определены модули сдвига и скорости звука поликристаллов в зависимости от сжатия вещества по формулам (1.4.10)–(1.4.15). Полученные результаты сравниваются с широким набором имеющихся экспериментальных данных.

### 2.1 Бериллий, магний, алюминий

В данном разделе рассматриваются лёгкие щелочноземельные металлы бериллий и магний, а также алюминий. Бериллий является вторым по лёгкости металлом в периодической таблице, который обладает рядом уникальных свойств. Плотность состояний электронов  $N$  у этого металла существенно отличается от плотности состояний почти свободных электронов и имеет псевдощель вблизи уровня Ферми (т.е. существенный провал величины  $N$  в окрестности  $E_F$ ) [116-118]. При нормальных условиях Ве имеет гпу структуру, у него высокая температура Дебая (выше, чем у всех других металлов), маленький коэффициент Пуассона, а также отношение параметров  $c/a$  гпу решётки ( $\approx 1.57$ ), которое существенно меньше идеального значения (1.633). Особенности бериллию добавляет трудно поддающийся экспериментальному наблюдению полиморфизм в слабо сжатом кристалле и высоких температурах. Так, при атмосферном давлении и температуре выше 1.5 кК в ранних рентгеновских экспериментах [119,120] обнаружен структурный переход в оцк фазу до начала плавления металла. В дальнейших исследованиях [121] показано, что с ростом давления граница гпу-оцк фаз на  $PT$ -диаграмме имеет отрицательный наклон. Новые теоретические исследования [122,123], использующие расчёты из первых принципов, дают основание предполагать, что при  $T > 1$  кК и умеренных давлениях (до 10 ГПа) на фазовой диаграмме бериллия существует, так называемый, “карман” оцк фазы, который имеет начало уже при  $P=0$  и расположен между областью стабильности гпу фазы и кривой плавления. Однако недавние эксперименты по сжатию Ве в алмазной наковальне [124] не обнаружили следов данной кубической структуры на фазовой диаграмме. Кроме этого, ряд первопринципных расчётов [15,122,125-128] ясно

показывает, что оцк структура должна быть энергетически наиболее выгодной также при высоких давлениях, выше 100 ГПа, где существует ещё одна граница гпу-оцк фаз. Эта граница имеет отрицательный наклон, образуя при  $P > 100$  ГПа и  $T > 3.5$  кК тройную точку гпу-оцк-жидкость. До недавнего времени попытки подтвердить наличие структурного перехода гпу→оцк при давлениях выше 100 ГПа оканчивались неудачей, как в статических [124], так и в динамических [129] экспериментах. Однако совсем свежие эксперименты (см. дополнительные материалы [130]) по квазиизоэнтропическому сжатию магния и бериллия показали наличие дифракционных пиков, соответствующих оцк фазе при  $P > 400$  ГПа. Исходя из данных первопринципных вычислений [15,127] и эксперимента [130], в бериллии до давлений 1 ТПа отсутствуют ещё какие-либо структурные изменения.

Магний, в свою очередь, при низких давлениях не обладает такими специфическими физическими характеристиками, как бериллий. В нормальных условиях он также имеет гпу структуру. Его электронная плотность состояний подобна плотности состояний почти свободных электронов простых металлов [118]. Сжатие магния приводит к гпу-оцк структурному переходу при  $P \approx 50$  ГПа и  $T = 300$  К, хорошо определяемому в эксперименте [131,132] и уверенно воспроизводимому в первопринципных расчётах [18,133,134]. Неожиданным в поведении этого металла под давлением было экспериментальное обнаружение перехода в дгпу фазу при умеренных давлениях, около 10 ГПа, и температурах выше 1 кК [135]. Однако авторы более поздних экспериментов [132] затруднились определённо идентифицировать обнаруженную структуру. Место этой фазы на  $PT$ -диаграмме, по-видимому, ограничено узкой полосой (5-10 ГПа) вдоль кривой плавления магния, выше 12 ГПа она уже не обнаруживается. Сжатие Mg до давлений 211 ГПа при комнатной температуре не выявило каких-либо дополнительных структурных изменений [132].

Первопринципные расчёты предсказывают более сложное по сравнению с бериллием структурное поведение магния с увеличением давления выше 200 ГПа. В ранних работах [136,137] говорилось, что при  $P$  в несколько сотен ГПа должен существовать по крайней мере ещё один структурный переход. Более точные указания на структурные изменения в Mg появились в недавних работах [133,138], где с помощью алгоритмов случайного поиска структуры вещества был предсказан ряд изменений при давлениях до 1 ТПа и выше. Так, сжатие кристалла, примерно, до 460 ГПа должно приводить к переходу в гцк структуру. Дальнейшее повышение давления указывает на то, что энергетически наиболее выгодной становится простая гексагональная (пг) упаковка атомов (при  $P \approx 750$  ГПа), а выше одного ТПа - простая кубическая (пк) [138]. В работе [133] были вычислены границы раздела гпу, оцк, гцк и пг фаз с ростом температуры, однако авторы ограничились

максимальной  $T=2$  кК, не делая попытку рассчитать кривую плавления. Кроме этого, в статьях [133,138] говорится о том, что фазы высокого давления гцк, пг и пк являются так называемыми “электридными” фазами, у которых в междоузлиях кристаллической решётки локализованы “пузыри” валентных электронов, то есть существуют неядерные максимумы электронной плотности. Всё это делает магний похожим на другой щелочноземельный металл - кальций, где также имеется электридная фаза (пк) высокого давления [139,140]. Как видно из всего вышесказанного, магний под действием высоких давлений становится совсем не тривиальным металлом, но демонстрирует ряд экзотических свойств. Отметим, что, как показали первопринципные расчёты [141], и у бериллия при нормальном удельном объёме также наблюдается существование неядерных максимумов электронной плотности.

В недавнем квазиизоэнтропическом эксперименте [130] было подтверждено наличие у магния пг и пк структур при давлениях выше 800 ГПа. Эти результаты хорошо согласуются с первопринципными расчётами. Однако в работе [130] обнаружены ещё две структуры при более низких давлениях, существование которых не было предсказано в расчётах. Так, в интервале  $P \approx 310 \div 410$  ГПа вместо оцк должна существовать искажённая оцк фаза  $bc6$ , а при  $P \approx 560$  ГПа вместо гцк - орторомбическая  $Fmmm$  структура, которая представляет собой искажённую гцк фазу. Обнаружение этих структур в эксперименте вызывает некоторые сомнения. Так, первопринципные расчёты [130] показывают, что при давлении 310 ГПа и нулевой температуре фаза  $bc6$  обладает намного более высокой энергией, чем оцк (выше на  $\approx 180$  мРид/атом или  $\approx 29$  кК). В свою очередь, как будет далее показано нами, не существует минимума энергии, который бы соответствовал орторомбической  $Fmmm$  структуре при  $T=0$  К. Возможно, этот минимум может появиться в случае высоких температур, так как по оценкам квазиизоэнтропического эксперимента [130] температура при обнаружении этой фазы была  $\sim 4.2$  кК.

Относительная устойчивость различных фаз алюминия под давлением и  $T=0$  интенсивно изучалась ещё в ранних первопринципных расчётах [136,142,143]. Были предсказаны структурные переходы гцк→гпу и гпу→оцк. Однако давления этих переходов достаточно сильно отличались [143]. В более поздних вычислениях [78] нами была сделана попытка построить фазовую диаграмму Al в координатах  $P$ - $T$  с использованием упрощённого подхода к учёту вклада тепловых колебаний ядер, основанного на модели Дебая и некоторых эмпирических соображений для определения зависимости  $\Theta_D(V)$ . Эти расчёты показали, что при относительно низких температурах (ниже 2 кК) и давлениях ниже 1 ТПа в Al должно происходить два структурных перехода гцк→гпу→оцк. Однако при более высоких  $T$  существует только один переход гцк→оцк, то есть область устойчивости гпу фазы на  $PT$ -диаграмме должна быть ограничена сверху по температуре.

Более точные первопринципные расчёты с использованием вычисленных упругих констант и модели, использующей формулы (1.4.26)–(1.4.32), подтвердили полученные ранее результаты [12]. Недавние работы [144,145], использующие квазигармоническое приближение и расчёты фононных спектров, немного уточнили  $PT$ -диаграмму Al и подтвердили основные результаты ранних исследований, сформулированные нами выше.

Современные эксперименты, как статические - в алмазных наковальнях [146-148], так и квазиизоэнтропические [149] подтвердили наличие двух указанных выше структурных переходов в алюминии. Экспериментальные давления переходов при комнатной температуре достаточно хорошо согласуются с результатами вычислений [12, 144,145]. В представленной работе нами будет продемонстрировано, что фазовая диаграмма Al при температурах выше 2 кК нуждается в некотором уточнении.

Опишем кратко выбранные нами параметры расчёта методом FP-LMTO для Be, Mg и Al. К валентным в случае бериллия были отнесены все 4 имеющихся электрона, для магния и алюминия это  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$  электроны. При вычислениях был рассмотрен ряд плотноупакованных структур (гцк, гпу, дгпу, оцк), обнаруженных в экспериментах, а также несколько более рыхлых фаз (пк, пг и  $\beta$ -олова), стабилизация которых возможна при сжатии Be и Mg. Сетка в  $\vec{k}$ -пространстве соответствовала разбиению  $30 \times 30 \times 30$  у всех кубических структур, для гпу -  $30 \times 30 \times 24$ , дгпу -  $30 \times 30 \times 20$ , пг и  $\beta$ -олова -  $24 \times 24 \times 30$ . В случае определения фононных частот для кубических структур сетка по  $\vec{q}$ -точкам была выбрана равной  $10 \times 10 \times 10$ , для плотноупакованных гексагональных структур -  $10 \times 10 \times 6$ , а для пг -  $8 \times 8 \times 10$ . Энергия обрезания при переразложении базисных функций в виде набора плоских волн в междоузельной области масштабировалась в зависимости от сжатия вещества так, чтобы удовлетворять условию минимума энергии с точностью около 0.1 мРид/атом. При равновесном удельном объёме  $V=V_0$  она составляла 850 эВ. Набор базисных функций в разложении (1.2.3) ограничивался орбитальным моментом  $l^b_{\max}=2$ . Разложение по сферическим гармоникам зарядовой плотности и потенциала было выполнено до момента  $l^w_{\max}=6$ . Параметр  $c/a$  тетрагональной и гексагональных структур всегда оптимизировался, то есть оптимальное значение параметра определялось из условия минимума зависимости удельной энергии от  $c/a$  для каждого из рассмотренных объёмов вещества. Для расчётов свойств Be и Mg был выбран обменно-корреляционный функционал PBE [41], для Al - PBEsol [43], поскольку они лучшим образом воспроизводили свойства основного состояния рассмотренных кристаллов. В сравнении с экспериментом равновесный удельный объём  $V_0$  при нормальных условиях удалось воспроизвести с точностью не хуже 1%, а объёмный модуль сжатия - 5%.

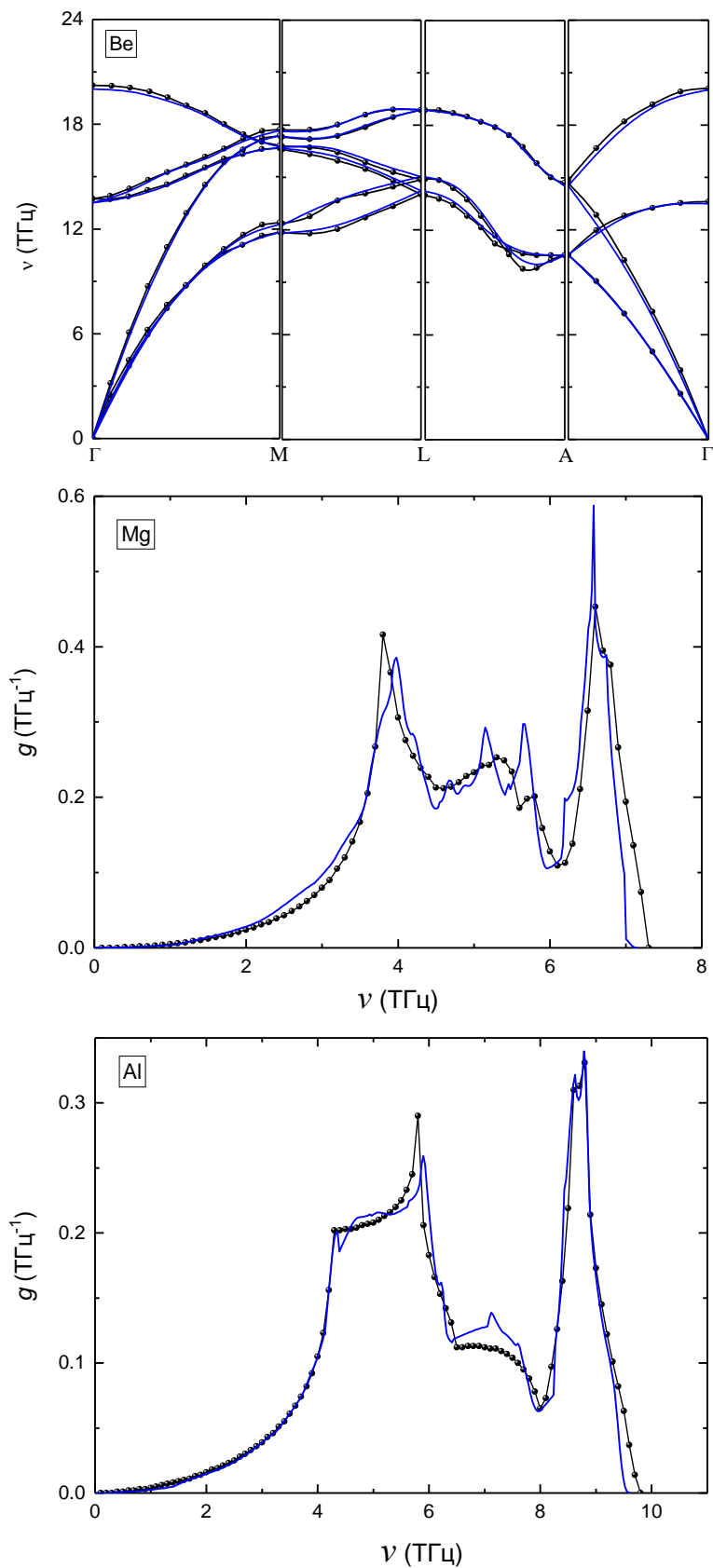


Рис. 2.1 – Фононные спектры кристаллов Be, Mg и Al. Для Mg и Al показаны фононные плотности состояний. Чёрные кружки, соединённые линией - данные экспериментов при  $P=0$  [150], синие линии - наш расчёт ( $V/V_0=1$ ).

На рисунке 2.1 представлены результаты расчётов фононных спектров бериллия, магния и алюминия в сравнении с имеющимися экспериментальными данными [150] при атмосферном давлении. Для бериллия доступны только частоты фононных спектров вдоль нескольких симметричных направлений, для других металлов по данным измерений силовых констант определены плотности состояний фононов. Видно, что наши расчёты достаточно точно описывают имеющиеся эксперименты. То есть использованный в данной работе метод линейного отклика вполне хорошо подходит для описания фононных спектров. Основные результаты по исследованиям Be, Mg и Al изложены нами в работах [11,12,15,18,29].

### 2.1.1 Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$

Рассмотрим сначала относительную устойчивость исследованных кристаллических структур бериллия и магния при  $T=0$  К. На рисунке 2.2 представлены полученные в данной работе результаты для бериллия. Зависимость термодинамических потенциалов от давления здесь и далее приведена относительно потенциала оцк фазы. Как видно из рис. 2.2, гпу структура Be является термодинамически наиболее выгодной при  $P$  ниже 0.4 ТПа, что хорошо согласуется с данными других расчётов [122,127] и не противоречит экспериментальным данным [124,130,151]. При более высоких давлениях энергетически наиболее выгодной становится структура оцк. Это согласуется с результатами квазиизоэнтропического эксперимента [130].

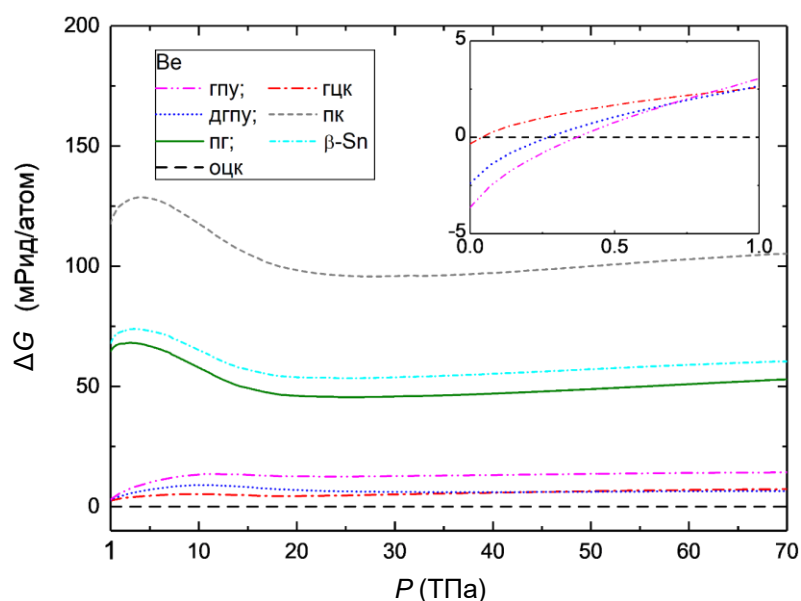


Рис. 2.2 – Разность энергий Гиббса различных фаз бериллия при высоких давлениях и нулевой температуре. На вставке показана область давлений до 1 ТПа.

Как можно заметить, дальнейшее сжатие металла не приводит к каким-либо другим структурным изменениям. Как показывают наши исследования, такое положение дел сохраняется по крайней мере до  $P \sim 250$  ТПа. Расчёты также показывают, что сжатая оцк фаза остаётся динамически устойчивой при таких давлениях. Как хорошо видно из рис. 2.2, при  $P$  выше примерно 20 ТПа наклон у функций  $\Delta G$  относительно слабо изменяется с ростом давления, все кривые идут почти параллельно друг другу. К этому моменту электронный спектр Be лишается характерных особенностей, дальнейшее увеличение сжатия не приводит к его кардинальному изменению. Это можно увидеть на рисунке 2.3, где приведена эволюция электронной плотности состояний сжатого бериллия. Видно, что при относительном удельном объёме  $V/V_0=0.35$  в спектре Be ещё существует псевдощель, однако дальнейшее сжатие приводит к её исчезновению, а сама плотность состояний становится всё более похожа на плотность состояний почти свободных электронов.

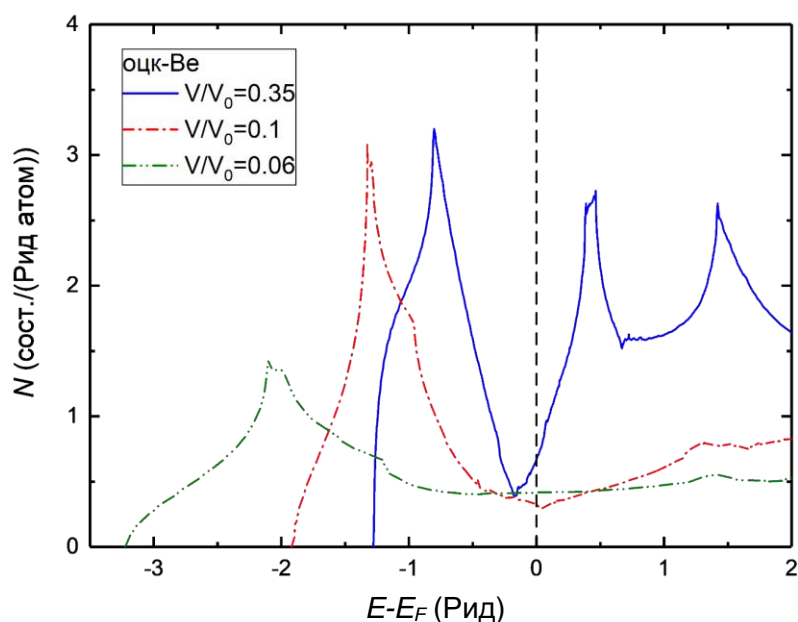


Рис. 2.3 – Электронная плотность состояний оцк структуры бериллия для нескольких степеней сжатия кристалла ( $T=0$  К). Различные сжатия соответствуют следующим давлениям:  $P \approx 0.66$  ТПа ( $V/V_0=0.35$ );  $P \approx 12$  ТПа ( $V/V_0=0.1$ );  $P \approx 32$  ТПа ( $V/V_0=0.06$ ).

На рис. 2.4 показано вычисленное нами относительное изменение термодинамических потенциалов различных кристаллических структур магния в случае  $T=0$ . Фаза гпу является термодинамически наиболее выгодной до давлений примерно 0.05 ТПа, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными [131,132]. Далее наблюдается следующая цепочка структурных изменений оцк  $\rightarrow$  гцк  $\rightarrow$  пг  $\rightarrow$  пк при давлениях около 0.48, 0.76, и 1.1 ТПа, соответственно. Эти значения достаточно хорошо согласуются с результатами других первопринципных расчётов [133,138]. Проведённые вычисления показывают, что простая кубическая структура остаётся термодинамически наиболее выгодной и динамически устойчивой, по крайней мере, до давлений 12 ТПа. Из

рис. 2.4 видно, что структура  $\beta$ -олова по энергии достаточно близка к простой гексагональной фазе, однако она нигде не становится энергетически более выгодной в исследованном интервале давлений при  $T=0$  К.

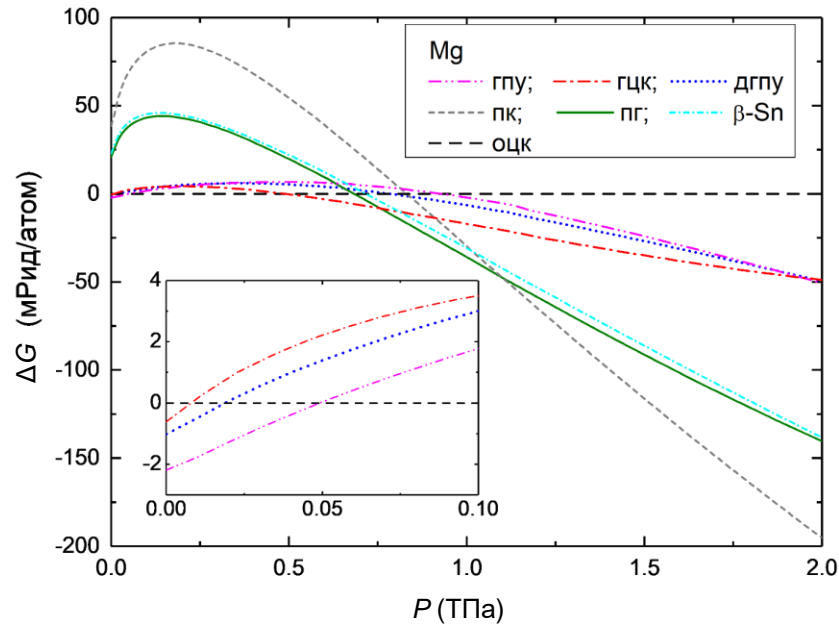


Рис. 2.4 – Разность энергий Гиббса различных фаз магния при высоких давлениях и нулевой температуре. На вставке показана область давлений до 0.1 ТПа.

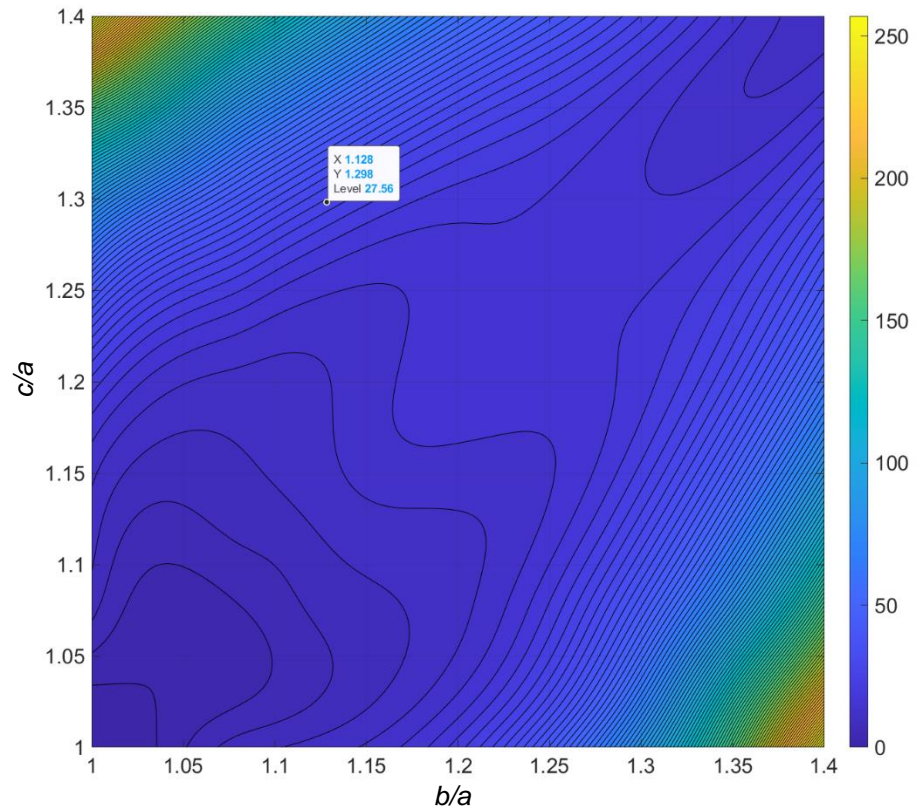


Рис. 2.5 – Зависимость удельной энергии гранецентрированной орторомбической фазы магния от параметров решётки  $c/a$  и  $b/a$  для  $V/V_0=0.275$  ( $P \approx 540$  ГПа) и  $T=0$ . Глобальный минимум энергии  $E_{\min}(V/V_0)$  выбран за ноль и находится при  $c/a=1$  и  $b/a=1$  (гцк структура). Шкала энергий приведена в мЭВ. Точкой отмечены значения  $c/a$  (Y) и  $b/a$  (X) орторомбической фазы  $Fm\bar{3}m$ , полученные в эксперименте [130].

Структура  $bc6$  [130] не может конкурировать со структурами Mg, показанными на рис. 2.4, её энергия значительно выше ( $>180$  мРид/атом при 0.31 ТПа). Кроме этого, как уже было отмечено ранее, орторомбическая структура  $Fmmm$  [130] не имеет минимума энергии при нулевой температуре. Это можно ясно увидеть на рис. 2.5, где мы демонстрируем двумерный контурный график, который показывает изменение энергии гранецентрированного орторомбического кристалла  $Fmmm$  в зависимости от значений параметров  $c/a$  и  $b/a$  решётки для давления  $P \approx 540$  ГПа. На этом графике параметры  $c/a=1$  и  $b/a=1$  соответствуют гцк структуре магния. Как видно из рис. 2.5, гцк фаза является энергетически наиболее выгодной, а  $Fmmm$  структура из [130] (обозначена точкой) не имеет какого-либо минимума энергии. Вообще говоря, рис. 2.5 показывает, что при  $T=0$  минимумы будут иметь только гцк ( $c/a=b/a=1$ ) и оцк ( $c/a=b/a=\sqrt{2}$ ) фазы кристалла магния. Так как оценка температуры в квазиизоэнтропических измерениях [130] указывает на величину  $\sim 4.2$  кК, то не исключена возможность стабилизации  $Fmmm$  фазы при высокой температуре. Однако прояснение этого вопроса требует расчётов более сложными методами для учёта нагрева кристалла (например, методом молекулярной динамики), что находится вне рамок данной работы.

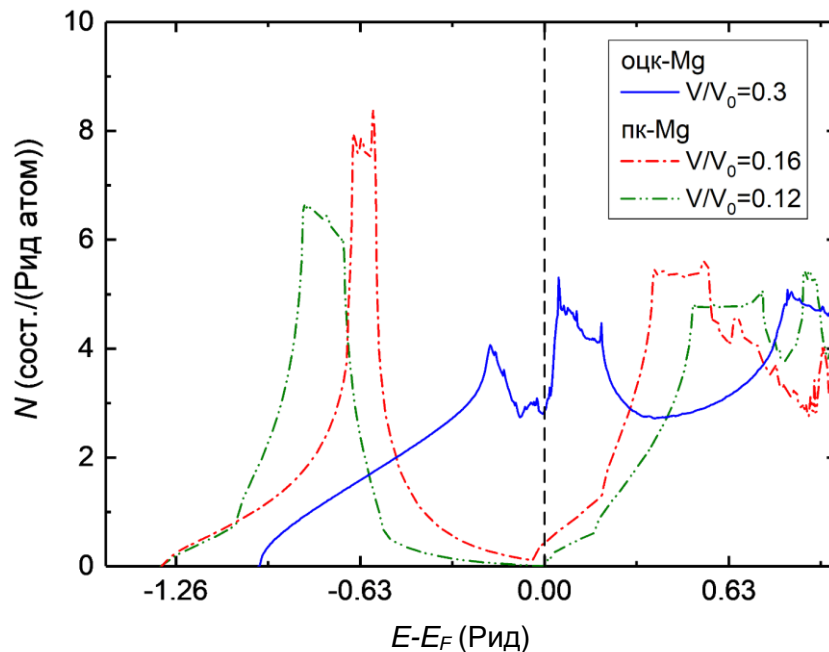


Рис. 2.6 – Электронная плотность состояний оцк и пк структур магния для нескольких степеней сжатия кристалла ( $T=0$  К). Различные сжатия соответствуют следующим давлениям:  $P \approx 0.43$  ТПа ( $V/V_0=0.3$ );  $P \approx 1.72$  ТПа ( $V/V_0=0.16$ );  $P \approx 3.36$  ТПа ( $V/V_0=0.12$ ).

Структурные изменения в магнии сопровождаются значительной эволюцией в электронном спектре. На рис. 2.6 представлено изменение электронной плотности состояний при нулевой температуре для различных степеней сжатия кристалла Mg. Из рисунка видно, что при  $V/V_0=0.3$  электронная плотность состояний ещё достаточно сильно

похожа на таковую для почти свободных электронов. Однако дальнейшее сжатие вызывает появление в электронном спектре магния псевдощели, которая увеличивается с ростом  $P$ . Наконец, при давлениях около 2.7 ТПа в спектре валентных электронов наиболее устойчивой простой кубической структуры Mg возникает узкая запрещённая зона величиной около 0.1 эВ, и данный металл становится полупроводником (см. рис. 2.6,  $V/V_0=0.12$ ). Ранее в теоретической работе [133] отмечалось наличие псевдощели в сильно сжатом магнии, однако, авторы этой работы не рассматривали область давлений выше 1 ТПа и не обнаружили перехода в полупроводящее состояние. Как известно, стандартные методы функционала плотности заметно недооценивают величину запрещённой зоны, более точно её ширину можно определить, воспользовавшись методом функции Грина [152]. Поэтому действительное значение ширины запрещённой зоны может быть заметно больше величины 0.1 эВ.

Первопринципные расчёты [153,154] показывают, что образование узкой запрещённой зоны при нулевой температуре также имеет место в случае сжатия кальция и стронция, но при значительно более низких давлениях. Так, в гцк и пк фазах Ca появляется очень узкая запрещённая зона при  $P \sim 30$  ГПа. Правда, такое состояние существует в очень узком интервале давлений  $\sim 30 \div 40$  ГПа. В электронном спектре гцк стронция образуется изолирующая щель в спектре при  $P$  ниже 3.5 ГПа, а выше этого давления она исчезает. Эксперименты указывают на заметный рост электросопротивления кальция и стронция в соответствующих областях давлений [154]. Так что оба этих материала при указанных давлениях близки по свойствам к полуметаллам с очень маленькой концентрацией носителей заряда. Как показывают наши расчёты, по сравнению с другими щелочноземельными металлами, для магния давление перехода в указанное состояние значительно выше, а интервал его существования значительно больше, от  $\sim 2.7$  до 8.6 ТПа. Стоит упомянуть ещё об одном сходстве с кальцием. Запрещённая зона появляется и у гцк структуры Mg, однако в приведённой области давлений она не является термодинамически наиболее выгодной.

Отметим, что по данным эксперимента [152] соседний с магнием элемент периодической таблицы, натрий, становится оптически прозрачным изолятором при  $P \sim 0.2$  ТПа. Для того, чтобы в натрии образовалась запрещённая зона, требуется сжать его примерно в 5 раз [152], тогда как для получения состояния с запрещённой зоной у магния необходимо сжатие около 7.5 раз. Натрий при этом имеет кристаллическую структуру дгпу с неожиданно низким соотношением  $c/a \approx 1.4$ , которое значительно меньше идеального значения 3.266. В магнии дгпу структура не является термодинамически наиболее стабильной, однако, если обратить внимание, как изменяется энергия этой фазы от  $c/a$  при

различных сжатиях, то можно заметить явные аналогии с натрием. На рис. 2.7 представлена зависимость внутренней энергии от  $c/a$  для нескольких степеней сжатия дгпу кристалла магния. Видно, что при  $V/V_0=0.2$  кривая  $E(c/a)$  имеет всего один минимум энергии, который достаточно близок к идеальному значению  $c/a$  (обозначено вертикальной пунктирной линией). Однако с ростом сжатия на кривой  $E(c/a)$  появляется второй минимум энергии, соответствующий низким значениям параметра  $c/a < 3$ . При  $V/V_0=0.1$  два минимума энергии соответствуют  $c/a \approx 2$  и  $\approx 4.4$ . В целом вся картина изменения зависимости  $E(c/a)$  с ростом сжатия очень похожа на наблюдаемую в натрии (см. дополнительные материалы [152]). Но в случае магния возникновение запрещённой зоны не наблюдается ни для одного из двух минимумов энергии дгпу структуры.

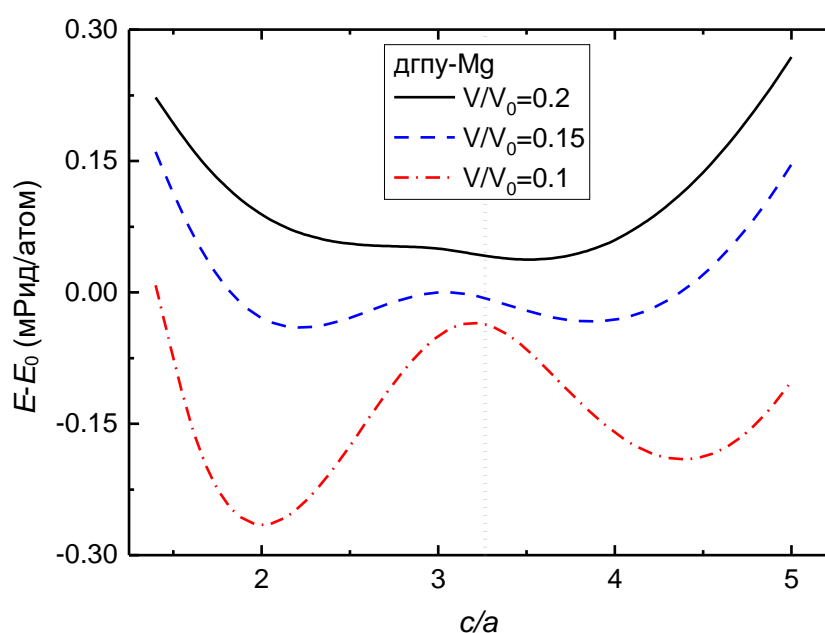


Рис. 2.7 – Зависимость внутренней энергии дгпу магния от соотношения  $c/a$  для относительных удельных объёмов кристалла  $V/V_0=0.2$  ( $P \approx 1$  ТПа),  $V/V_0=0.15$  ( $P \approx 2$  ТПа),  $V/V_0=0.1$  ( $P \approx 5.1$  ТПа). Вертикальной пунктирной линией указано идеальное значение  $c/a=3.266$ .

В заключение можно констатировать, что только поведение бериллия при высоких давлениях заметно отличается от других щелочноземельных металлов. Обладая рядом уникальных свойств вблизи нормальных условий, бериллий с ростом сжатия становится всё более похожим на металл с простой зонной структурой почти свободных электронов. Поведение же магния под давлением больше напоминает поведение более тяжёлых щелочноземельных металлов, нежели бериллия. С ростом давления выше 0.7 ТПа в Mg происходят переходы в более рыхлые кристаллические структуры, плотность кристаллической упаковки атомов заметно падает (~50% для пг фазы), проявляется электридная структура металла [133,138], а спектр валентных электронов, в конечном итоге, изменяется так, что в нём при  $P > 2.5$  ТПа появляется узкая запрещённая зона.

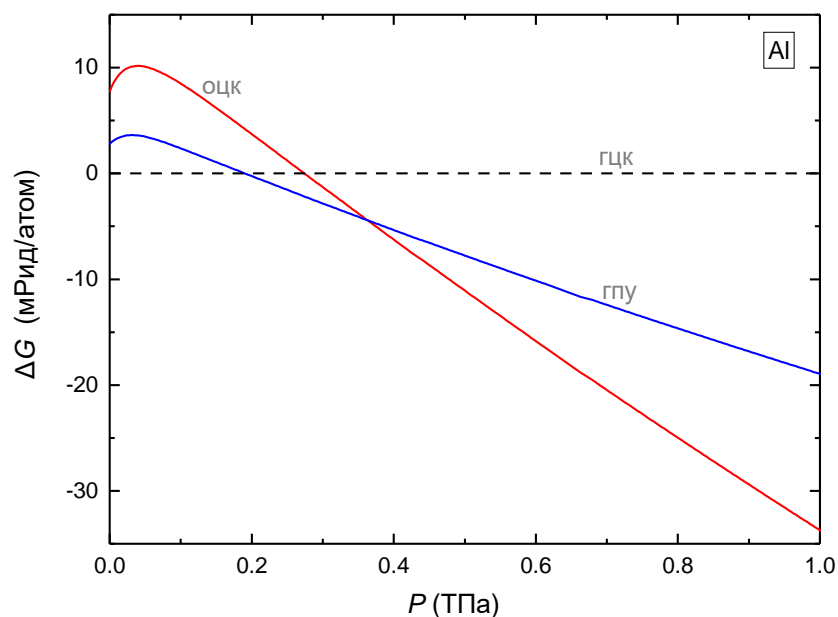


Рис. 2.8. – Разность энергий Гиббса различных фаз алюминия при высоких давлениях и нулевой температуре.

Рассмотрим далее поведение алюминия. На рис. 2.8 продемонстрированы результаты расчёта относительной устойчивости гцк, оцк и гпу структур Al при давлениях до 1 ТПа. Видно, что с ростом сжатия металла в нём должна возникать последовательность структурных переходов гцк→гпу→оцк, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [146-149]. Как продемонстрировано в первопринципных расчётах [138] дальнейшее сжатие кристалла алюминия будет приводить к последовательности переходов в менее плотноупакованные структуры. При  $P \sim 3.2$  ТПа осуществляется переход в несоразмерную структуру типа хозяин-гость, при 8.8 ТПа в простую гексагональную фазу, а выше 10 ТПа наиболее стабильной является структура типа *Stm*. Как отмечается в [138], все перечисленные фазы сверхвысокого давления ( $P > 1$  ТПа) являются электридными структурами. Отмечается, что плотность состояний электронов, которая при нулевом давлении была максимально близка к плотности состояний почти свободных электронов, при давлениях выше 3 ТПа значительно изменяется, примерно так, как это происходит у магния (рис. 2.6). Однако в спектре не появляется изолирующей щели [138]. То есть алюминий под давлением также демонстрирует существенное разнообразие структурных превращений, делающее этот “простой” металл совершенно не простым.

### 2.1.2 Изотермическое и ударное сжатие

Рассмотрим далее изотермы бериллия и магния при  $T=300$  К. На рис. 2.9 показаны полученные зависимости давления от удельного объёма при комнатной температуре в

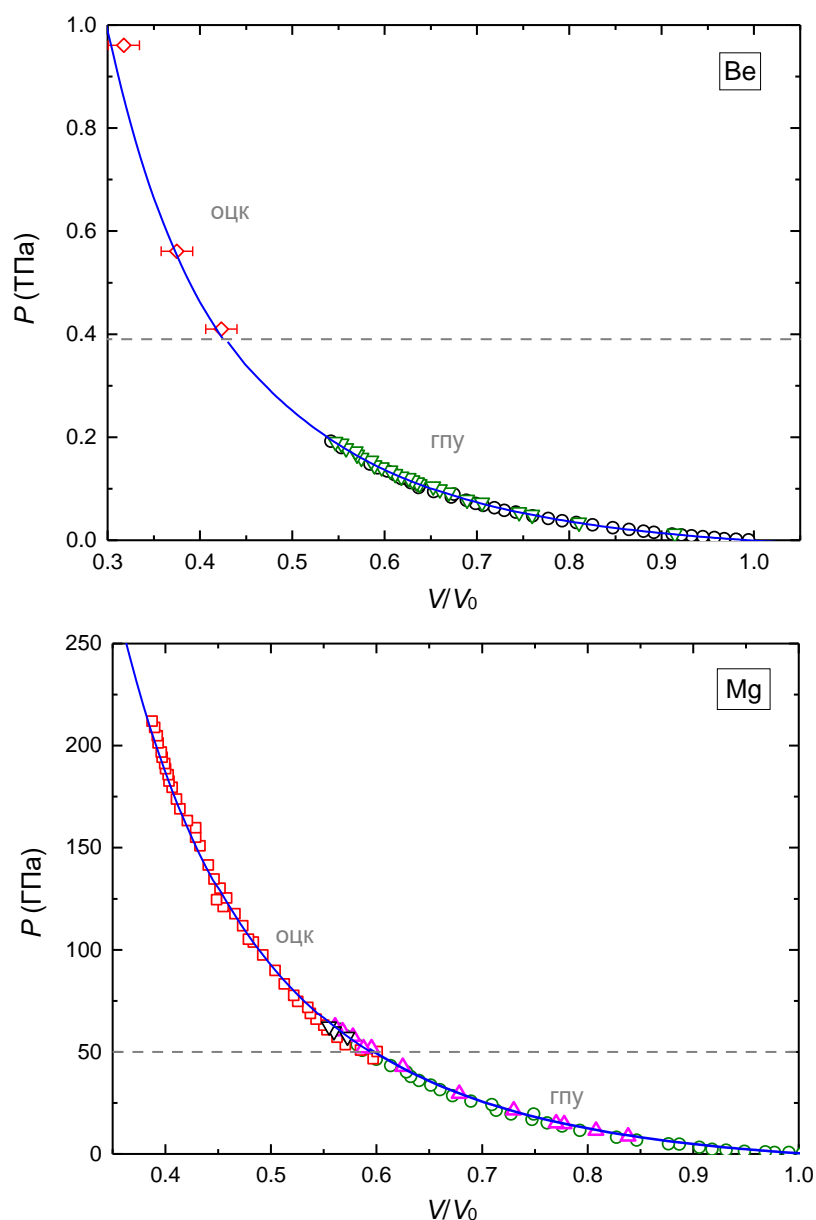


Рис. 2.9 – Зависимость давления от относительного удельного объёма при комнатной температуре для Be и Mg в сравнении с экспериментом. Линии - наш расчёт, символы - экспериментальные данные. Для Be: перевёрнутые треугольники - [151]; кружки - [124]; ромбы - квазиизоэнтропический эксперимент [130]. Для Mg: треугольники - [155]; кружки и квадраты - [132]. Изотермы бериллия и магния приведены с учётом структурного гпу-оцк перехода (примерное положение обозначено серой штриховой линией).

сравнении с имеющимися экспериментальными данными. Как можно видеть, в случае обоих металлов рассчитанные кривые очень хорошо согласуются с экспериментом. Структурный переход гпу→оцк сопровождается малым изменением объёма (<0.1%) и практически не заметен на графиках. Появившийся недавно квазиизоэнтропический эксперимент [130] позволил существенно расширить интервал давлений, доступный для сравнения с расчётными данными. Несмотря на то, что температура в таком эксперименте отличается от комнатной, она сильно ниже температуры в классических ударно-волновых экспериментах [130]. Это даёт нам возможность проводить сравнения с данными при

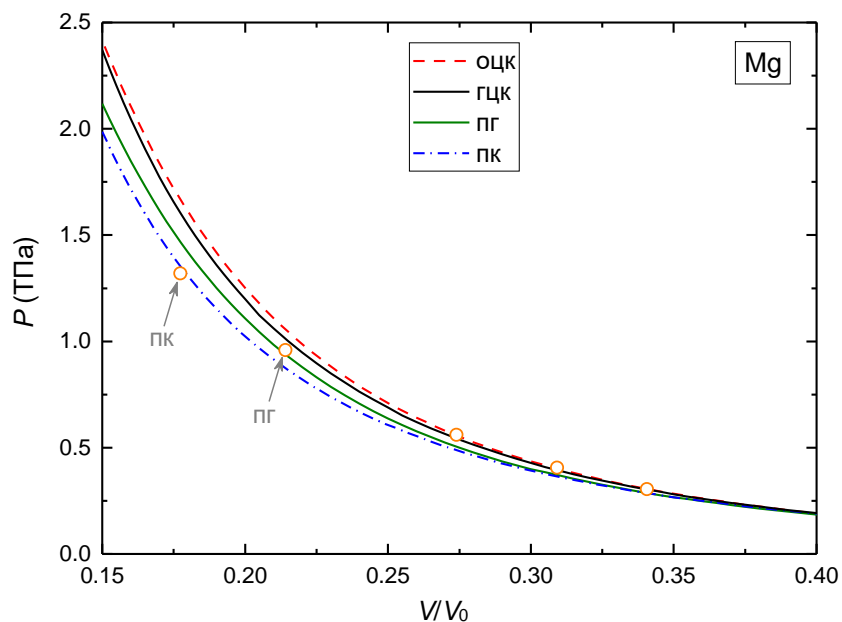


Рис. 2.10 – Зависимость давления от относительного удельного объёма для Mg. Линии - наш расчёт для нескольких рассмотренных структур при  $T=0$  К, кружки - квазиизоэнтропический эксперимент [130]. Экспериментальные точки, относящиеся к фазам пг и пк, отмечены стрелками.

комнатной температуре, так как для высоких давлений погрешность в таких измерениях больше, чем отклонение от изотермы  $T=300$  К за счёт роста температуры.

Отдельно на рис. 2.10 показано холодное давление нескольких из рассмотренных структур магния в области более высоких, чем на рис. 2.9 сжатий. Видно, что при  $V/V_0 > 0.3$  все кривые практически совпадают друг с другом, однако с ростом сжатия разница в  $P$  между более плотноупакованными гцк, оцк структурами и менее плотноупакованными фазами пг и пк заметно увеличивается. Такое поведение вызвано перестройкой электронной структуры магния, которая приводит к понижению энергии и давления пг и пк структур по сравнению с другими фазами. Сжимаемость простых фаз заметно возрастает. Отметим, что аналогичная ситуация наблюдается в лёгких щелочных металлах [156], где также с ростом сжатия энергетически наиболее выгодными становятся более рыхлые структуры.

На рис. 2.11 показана изотерма  $T=300$  К алюминия, полученная в наших расчётах, в сравнении с имеющимся экспериментом. Здесь эксперимент [149] является квазиизоэнтропическим, остальные измерения являются статическими и сделаны в алмазных наковальнях. Как видно из рис. 2.11, мы получили хорошее согласие расчёта и эксперимента для всех указанных кристаллических фаз алюминия. Можно заключить, что правильный подбор внутренних параметров метода FP-LMTO, а также обменно-корреляционного функционала, в целом, позволил нам с хорошей точностью рассчитать кривые сжатия рассмотренных металлов до высоких давлений (рис. 2.9-2.11).

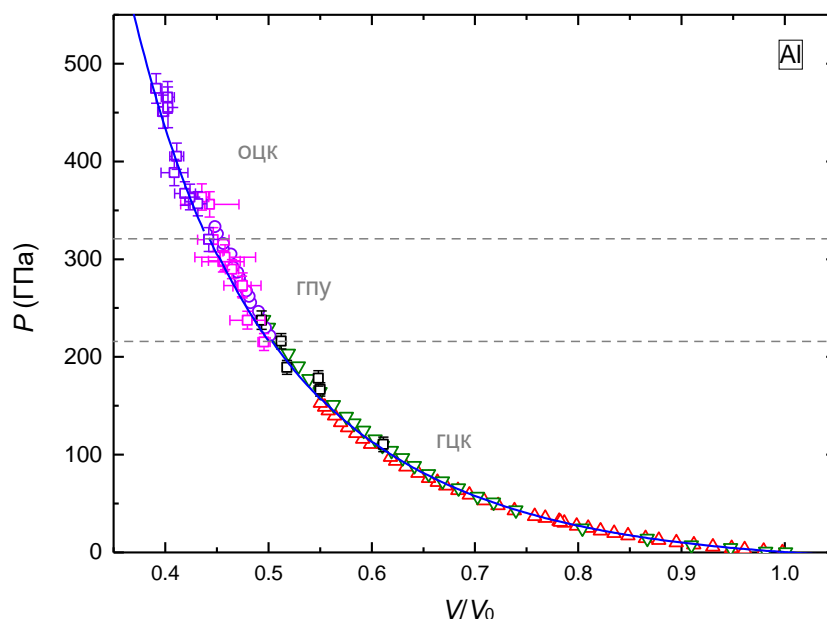


Рис. 2.11 – Зависимость давления от относительного удельного объема алюминия при комнатной температуре в сравнении с экспериментом. Линии - наш расчёт, символы - экспериментальные данные: треугольники - [161]; перевёрнутые треугольники и кружки [146]; квадраты - квазиизэнтропический эксперимент [149]. Изотерма приведена с учётом структурных переходов (примерное положение обозначено штриховыми линиями).

Обратимся теперь к ударно-волновому сжатию кристаллов бериллия и магния. В последние годы был проведён ряд экспериментов [129,157,158], которые существенно дополнили старые данные по динамическому сжатию этих металлов. На рис. 2.12 и 2.13 представлены сравнения ударных адиабат Be и Mg в  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$  координатах, полученных в наших расчётах и в различных экспериментах. Горизонтальными штриховыми линиями отмечено примерное положение структурного перехода гпу→оцк и начало плавления металлов в ударных волнах. Стоит отметить, что наличие гпу→оцк перехода у бериллия на УА в настоящий момент является дискуссионным вопросом [129]. Также на графике в  $P$ - $T$  координатах на рис. 2.12 нанесены границы раздела фаз, полученные в наших расчётах и в других первопринципных вычислениях [128]. Эти границы будут обсуждаться далее при рассмотрении  $PT$ -диаграмм.

На рис. 2.12 и 2.13 мы привели две кривые, соответствующие двум типам расчётов. Первая кривая (сплошная линия) - это результаты вычислений в квазигармоническом приближении с использованием найденных фононных спектров, которое мы будем называть приближением КГФ. Вторая кривая (штриховая линия) - это расчёт с использованием найденных упругих констант и модели Дебая (формулы (1.4.26)–(1.4.32)). Ударно-волновые данные из работы [157] для магния в  $P$ - $T$  координатах были получены с использованием УРС Ми-Грюнайзена. Как видно из рис. 2.12-2.13, проведённые нами вычисления в приближении КГФ очень хорошо описывают ударное сжатие обоих металлов

в  $P$ - $\rho$  координатах. В свою очередь, расчёты по модели Дебая с ростом плотности постепенно начинают недооценивать значения давления, что хорошо видно на графиках. Хотя отклонение, в основном, небольшое, однако в окрестности точки плавления оно уже составляет около 10%. То есть, использованная модель Дебая (1.4.26)–(1.4.32) для Be и Mg имеет более низкую точность по сравнению с расчётами в приближении КГФ. В  $P$ - $T$  координатах такого большого отклонения не заметно. Два типа расчётов слабо отличаются

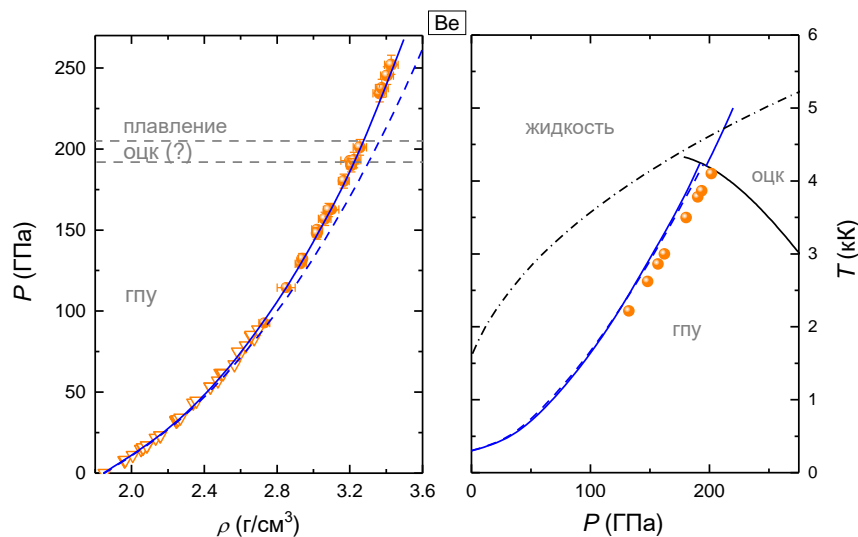


Рис. 2.12 – Ударная адиабата бериллия в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Чёрные линии в  $PT$ -координатах показывают границы раздела фаз по данным наших расчётов и [128] (штрих-пунктирная линия). Символы - экспериментальные данные: кружки - [129]; перевёрнутые треугольники - [159]. В  $P$ - $T$  координатах данные [129] являются оценкой.

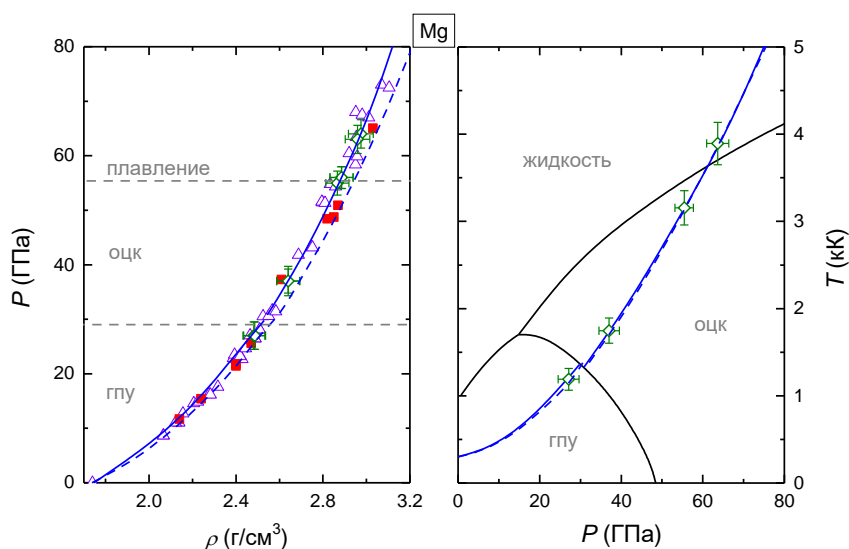


Рис. 2.13 – Ударная адиабата магния в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Чёрные линии в координатах  $P$ - $T$  показывают границы раздела фаз по данным наших расчётов. Символы - экспериментальные данные: треугольники - [159]; квадраты - [160]; ромбы - [157].

друг от друга. Отметим отличное согласие с данными, полученными для Mg в [157] по УРС Ми-Грюнайзена. В случае бериллия мы переоцениваем температуру на УА не более, чем на 9% по сравнению с экспериментальной оценкой [129].

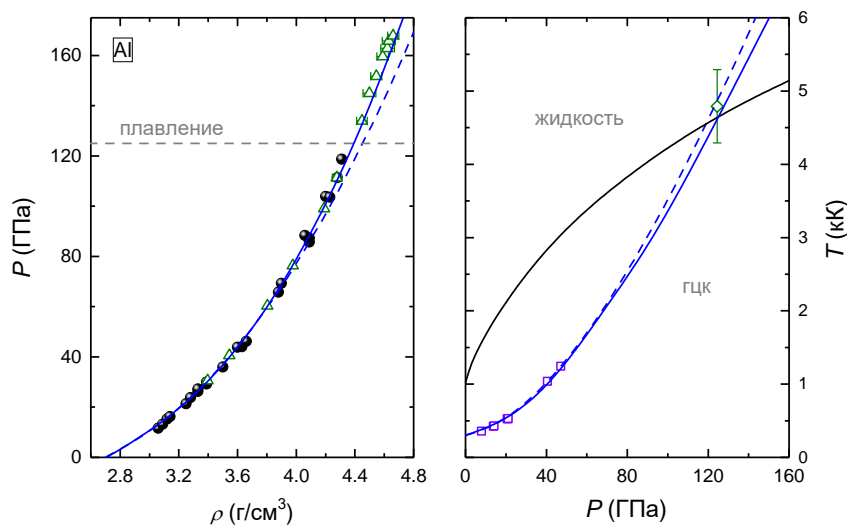


Рис. 2.14 – Ударная адиабата алюминия в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Чёрная линия показывает кривую плавления по данным наших расчётов. Символы - экспериментальные данные: кружки - [160]; треугольники - [162]; квадраты - [163]; ромб - [164].

Рис. 2.14 демонстрирует ударную адиабату алюминия в сравнении с имеющимися экспериментальными данными. Температура ударно-сжатого вещества в экспериментах [163,164] определялась с помощью УРС. Здесь также видно лучшее согласие расчётов в приближении КГФ с измерениями при высоких плотностях в сравнении с вычислениями по модели Дебая. Однако отклонение вблизи точки плавления здесь уже меньше и составляет не более 5%. Основываясь на расчётах для Be, Mg и Al можно заключить, что наиболее хорошее согласие при сравнении с динамическими экспериментами нам даёт приближение КГФ, а модель Дебая может заметно недооценивать давление при приближении к плавлению.

### 2.1.3 Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука

Обсудим далее результаты вычислений упругих констант и скоростей звука бериллия, магния и алюминия. В таблице 2.1 представлены рассчитанные нами упругие константы и объёмный модуль сжатия этих металлов при равновесном удельном объёме вещества ( $V/V_0=1$ ). За редким исключением, точность расчётов упругих констант не хуже 7% в сравнении с экспериментом. Это вполне хорошая точность для современных расчётов указанных величин. Упругие константы монокристаллов и модули сдвига поликристаллов

Be, Mg и Al, вычисленные для нескольких значений сжатия кристалла, можно найти в таблицах А.1- А.7 (см. Приложение А). Указанные величины определены для гпу, оцк структур в случае Be, а также Mg и для гцк, гпу, оцк структур в случае алюминия. Как показывают расчёты упругих констант, гцк структура Al теряет динамическую устойчивость при  $V/V_0 < 0.4$ , а оцк фаза, динамически неустойчивая при  $V/V_0 > 0.6$ , наоборот стабилизируется при более высоких сжатиях (см. таблицы А.6 и А.7). У магния оцк структура также динамически нестабильна при слабом сжатии  $V/V_0 > 0.9$ , однако стабилизируется с ростом давления (таблица А.4).

Таблица 2.1 – Упругие константы гпу Be, Mg и гцк Al (в ГПа) при равновесном удельном объёме вещества ( $V/V_0=1$ ).  $C' = (C_{11} - C_{12}) / 2$ .

	Be		Mg		Al	
	Эксперимент ( $T=296$ К) [165]	Расчёт ( $T=0$ К)	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [166]	Расчёт ( $T=0$ К)	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [167]	Расчёт ( $T=0$ К)
$C_{11}$	293.6	300.8	63.5	61.4	114.3	110.6
$C_{12}$	26.8	14.1	25.9	25.0	61.9	57.9
$C_{13}$	14.0	7.1	21.7	20.4	-	-
$C_{33}$	356.7	359.5	66.5	66.3	-	-
$C_{44}$	162.2	160.2	18.4	17.9	31.6	31.2
$C_{66}$	133.4	143.4	18.8	18.2	-	-
$C'$	-	-	-	-	26.2	26.4
$B$	116.8	120.9	36.9	35.9	79.4	82.3

На рис. 2.15 показаны рассчитанные зависимости продольной и объёмной скорости звука бериллия от давления на ударной адиабате в сравнении с имеющимися экспериментальными данными. График построен без учёта возможного гпу→оцк структурного перехода. Видно неплохое согласие расчёта с экспериментом, которое несколько лучше для  $V_L$ , чем для  $V_b$ . Так, отклонения вычисленной объёмной скорости от экспериментальных значений [169] составляют примерно 12%, а от [129] - около 5%. Однако различные эксперименты демонстрируют достаточно большой разброс в значениях скоростей звука. В наших расчётах не учитывается зависимость упругих констант от температуры, что может скорректировать результат. Отсутствие температурной зависимости приводит к тому, что проведённые вычисления не воспроизводят смягчение продольной скорости звука перед плавлением вещества ( $P > 160$  ГПа, рис. 2.15). Такое поведение в той или иной степени может проявиться во всех рассмотренных металлах, но наиболее заметно именно у бериллия.

Рисунок 2.16 демонстрирует зависимости скоростей звука от  $P$  на УА в случае магния. Здесь, в дополнение к продольной и объёмной, нанесена ещё и поперечная скорость  $V_s$ . При плавлении вещества она обращается в ноль. Видно хорошее согласие расчёта с

экспериментальными данными. В результате структурного перехода гпу→оцк происходит очень небольшой скачок продольной и поперечной скоростей звука, и обнаружить его в эксперименте весьма затруднительно при имеющейся точности измерений. Скачок на объёмной скорости звука практически отсутствует. Как в случае с бериллием, поскольку расчёты были проведены при нулевой температуре, смягчение скоростей звука при приближении к плавлению они не воспроизводят.

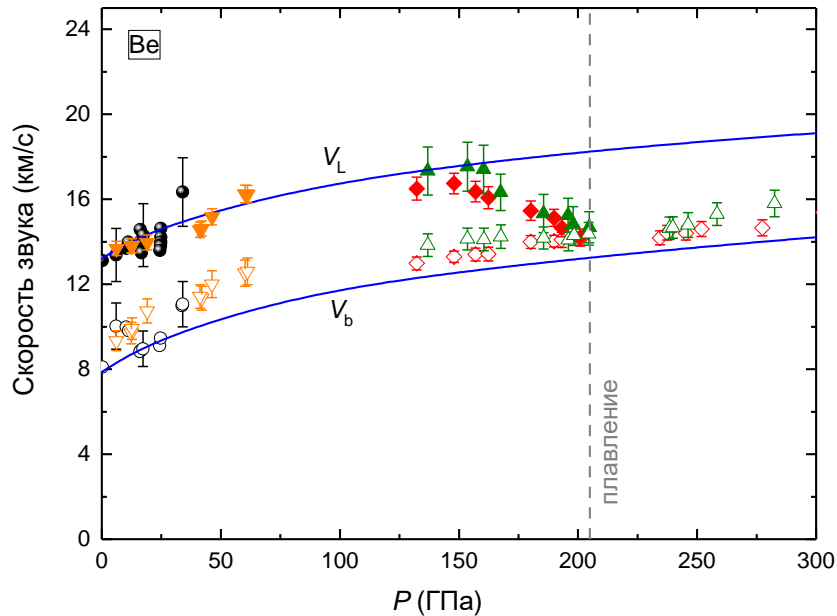


Рис. 2.15 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Be. Линии - наш расчёт. Символы - эксперименты: кружки - [168]; перевёрнутые треугольники - [169]; треугольники - [170]; ромбы - [129]. Открытые символы относятся к объёмной скорости звука, закрытые - к продольной.

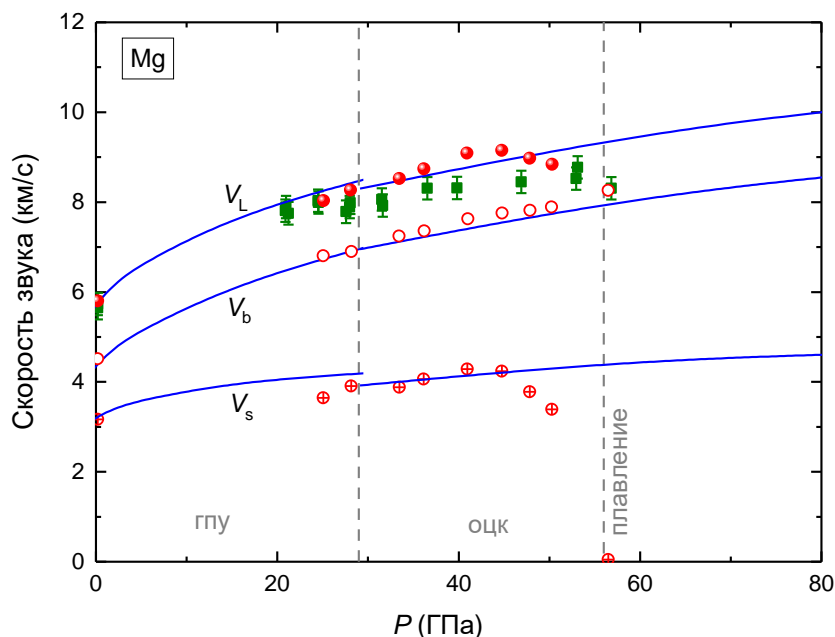


Рис. 2.16 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Mg. Линии - наш расчёт. Символы - эксперименты: квадраты - [171]; кружки - [158]. Серые вертикальные штриховые линии - примерные границы раздела фаз.

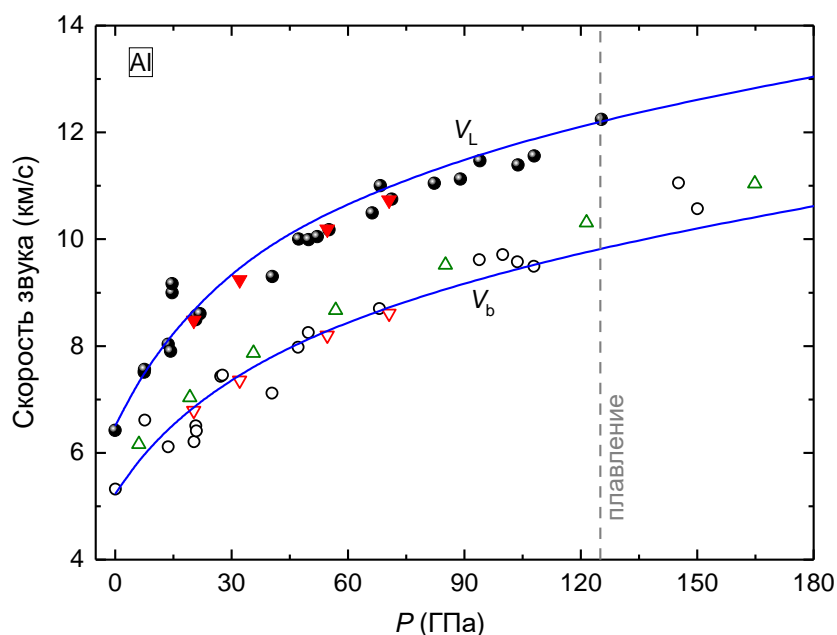


Рис. 2.17 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Al. Линии - наш расчёт. Символы - эксперименты: кружки - [172]; треугольники - [173], перевёрнутые треугольники - [174].

Сравнение расчётных и измеренных скоростей звука для алюминия представлено на рис. 2.17. Отметим, что в указанных экспериментах незаметно смягчение  $V_L$  перед плавлением. Скорее всего, оно имеет место только в весьма узком интервале  $P$ . Данные [173] не являются прямыми измерениями, а определены с помощью построенного на основе эксперимента УРС, где  $V_b=(B/\rho)^{1/2}$ . Как видно из рис. 2.17, наши расчёты вполне хорошо воспроизводят экспериментальные данные. Отметим, что для Be, Mg и Al использованный способ вычисления скоростей звука позволил нам с неплохой точностью оценить их зависимость от давления.

#### 2.1.4 РТ-диаграммы Be, Mg и Al

На рис. 2.18 представлена РТ-диаграмма бериллия, вычисленная в данной работе в сравнении с результатами других первопринципных расчётов и экспериментов. Отметим, что вопрос о существовании кармана оцк фазы при низких давлениях и высоких температурах [122,123] остался за рамками рассмотрения в нашей работе. Кружками на рис. 2.18 очерчена граница области существования гпу фазы Be по данным статического эксперимента [124].

Как видно из рисунка 2.18, наша кривая несколько недооценивает температуру плавления при сжатии по сравнению с различными первопринципными МД расчётами. Область существования гпу структуры из статического эксперимента [124] также простирается по температуре несколько выше рассчитанной нами кривой. Тем не менее,

она неожиданно хорошо согласуется с оценкой точки плавления Be на ударной адиабате по данным эксперимента [129]. Несмотря на то, что критерий Линдемана и расчёты фононных спектров при нулевой температуре часто дают вполне хорошо согласующиеся с экспериментом и МД расчётами кривые плавления [10,24,25,71], в данном случае имеются определённые отличия. Как показано в работе [175], недооценка температуры плавления с использованием критерия Линдемана по сравнению с МД расчётами в бериллии при  $P=300$  ГПа составляет около 24%. Однако наши вычисления дают в два раза меньшее отклонение, всего 12%, в сравнении с данными молекулярной динамики [175]. Расчёты по многофазному УРС [177], где кривая плавления определяется способом, подобным нашему, также дают близкую к нам линию (серая линия на рис. 2.18). В статическом эксперименте [124] исследователям не удалось определить положение кривой плавления гпу структуры, так как кристалл в их эксперименте не расплавился. С другой стороны, динамический эксперимент [129] показывает только приблизительную оценку точки плавления на УА. Поэтому в случае Be требуется проведение дополнительных экспериментов по измерению кривой плавления для лучшего согласования данных статических и динамических

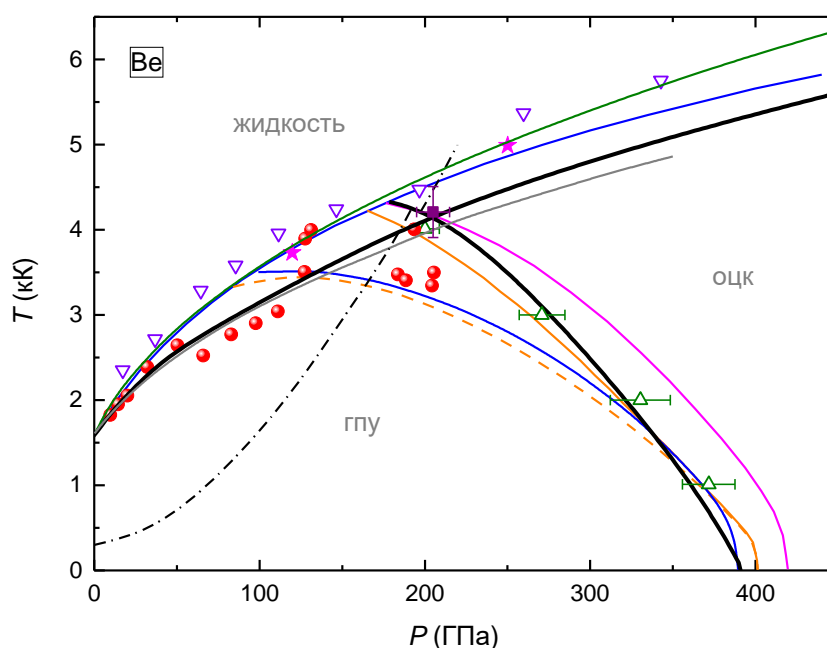


Рис. 2.18 –  $PT$ -диаграмма бериллия. Сплошные чёрные линии - границы раздела фаз из нашего расчёта, штрихпунктирная линия - наша УА. Граница гпу-оцк фаз, вычисленная в других работах: синяя линия - [122] (КГФ приближение); пурпурная - [125] (КГФ приближение); оранжевая штриховая и сплошная - расчёты [127] в КГФ приближении и с полным учётом ангармонизма, соответственно; треугольники - вычисления [128] с полным учётом ангармонизма. Кривые плавления, полученные с помощью первопринципной МД: синяя линия - [122], зелёная - [175]; перевёрнутые треугольники - [176]; звёзды - [125]. Серой линией показана кривая плавления многофазного УРС [177]. Кружками обозначены данные статического эксперимента [124], очерчивающие границу существования гпу фазы. Квадратом показана оценка экспериментальной точки плавления Be на ударной адиабате [129].

измерений. При дальнейшем обсуждении  $PT$ -диаграммы бериллия, мы будем полагаться на кривые плавления из МД расчётов, поскольку они получены более корректно с физической точки зрения по сравнению с критерием Линдемана и хорошо согласуются друг с другом (см. рис. 2.18).

Рассмотрим далее границу раздела гпу-оцк фаз. На рис. 2.18 представлены два типа расчётов этой границы. Результаты первого типа расчётов получены с помощью вычисленных фононных спектров кристалла при  $T=0$  и квазигармонического приближения, как это сделано в данной работе. Ко второму типу относятся вычисления с использованием первопринципной молекулярной динамики, где ангармонические эффекты учитываются полностью. Так, в работе [128] применяется метод термодинамического (ТД) интегрирования, тогда как в [127] фононные спектры кристалла определяются с использованием зависящих от  $T$  автокорреляционных функций скорости. Наиболее интересны здесь результаты работы [127], где первопринципные вычисления были выполнены с помощью одного и того же программного кода в случае обоих типов расчётов (оранжевые линии на рис. 2.18). Расчёты [127] показывают, что вклад от ангармонических эффектов в бериллии с ростом температуры достаточно быстро растёт и при  $T > 2$  кК становится существенным для определения поведения границы раздела гпу-оцк фаз. Вычисленная в статье [127] “ангармоническая кривая” вполне хорошо согласуется с результатом другого расчёта, полученного методом ТД интегрирования [128] (зелёные треугольники на рис. 2.18). Тем не менее, необходимо отметить, что расчёт границ структурных переходов с помощью первопринципной МД сопряжён с рядом трудностей. Во-первых, всегда есть существенные ограничения на размер моделируемой системы, обычно удаётся использовать ячейки размером около пары сотен атомов. Ограничения на размер системы могут приводить к нежелательному эффекту при исследованиях сжатых веществ, связанному с изменением области устойчивости той или иной фазы [178]. Во-вторых, из-за большой длительности расчёта параметры метода (количество  $\vec{k}$ -точек, энергии обрезания и т.д.) подбираются из условия возможности его проведения, а не реальной точности, которую часто даже трудно оценить. Так, например, в работе [128] при использовании метода ТД интегрирования не удаётся напрямую достичь сходимости внутренней энергии в расчётах с выбранной сеткой по  $\vec{k}$ -пространству. Для исправления этого недостатка авторам работы приходится применять специальный метод коррекции, чтобы добиться желаемого результата.

Результаты квазигармонических вычислений распадаются на две группы, с меньшей [122,127] и с большей [125 и данная работа] областью стабильности гпу структуры при

высоких  $T$  (синяя и штриховая оранжевые линии против пурпурной и чёрной). Полученная нами граница раздела гпу-оцк фаз более крутая при высоких температурах и в области  $T > 3$  КК хорошо согласуется с результатами работы [125]. Отметим, что анализ влияния ангармонических эффектов на фазовую стабильность гпу и оцк Ве, проведённый в работе [125] методом первопринципной МД, не выявил какого-либо значительного их вклада, что, очевидно, не согласуется с результатами [127]. Данные нашей работы и [125] также не противоречат статическому эксперименту [124], несмотря на использование квазигармонического приближения, в отличие от подобных расчётов [122,127]. Причину такого расхождения понять достаточно сложно. Хотя программы, с помощью которых выполнены вычисления, отличались, но во всех работах использовался один и тот же обменно-корреляционный функционал PBE, что исключает его конкретный выбор как причину расхождений. Имеется разница в подходах к расчёту квазигармонического фононного спектра: в [122,127] использовали метод супер-ячеек, тогда как в нашей работе и [125] вычисления были выполнены методом линейного отклика. Возможно, здесь могла сказаться ошибка, связанная с небольшим количеством  $\vec{k}$ -точек в зоне Бриллюэна при расчётах с использованием супер-ячеек.

Обратимся теперь к возможности наблюдения гпу→оцк структурного перехода при ударном сжатии. По данным наших расчётов и [125] пересечение ударной адиабаты с границей раздела гпу-оцк фаз следует ожидать при  $P \approx 192$  ГПа,  $T \approx 4250$  К. Однако вполне вероятно, что ангармонические эффекты могут несколько повлиять на давление перехода при высоких  $T$  и сдвинуть границу перехода в область больших  $P$ . С учётом этого, ударная адиабата может и не пересечь линию указанного перехода. Тогда вполне понятно отсутствие признаков какой-либо структурной трансформации в динамическом эксперименте [129]. Это также не противоречит и результатам статического эксперимента [124], где оцк структура не была обнаружена до самых высоких давлений и температур. На данный момент времени единственным динамическим экспериментом, где была выявлена оцк фаза при высоких давлениях ( $P > 400$  ГПа), является квазиизоэнтропический эксперимент [130]. Эти измерения вполне согласуются с нашими расчётами. Однако для квазиизоэнтропических экспериментов  $PT$ -траектория [130] на фазовой диаграмме заметно отличается от получаемой при обычном ударно-волновом сжатии, что не позволяет судить о наличии либо отсутствии структурного перехода на УА бериллия.

Рассмотрим  $PT$ -диаграмму магния. На рис. 2.19 представлена его фазовая диаграмма для относительно низких давлений вместе с данными других расчётов и экспериментов. Здесь все расчёты границы гпу→оцк перехода были выполнены только в квазигармоническом приближении. Как и в случае бериллия, эта граница практически везде

имеет отрицательный наклон. Наши расчёты вполне хорошо согласуются с результатами вычислений [179] в области высоких температур (около 1 кК и выше) и несколько хуже при более низких  $T$ . Однако все результаты укладываются в экспериментальную погрешность давления перехода, определённую в эксперименте [131]. Кривая, вычисленная в работе [180], заметно недооценивает область стабильности гпу структуры при высоких температурах. В то же время статический эксперимент [132] указывает на более крутой ход границы раздела гпу-оцк фаз (оранжевая штриховая линия на рис. 2.19) по сравнению со всеми выполненными расчётами. Это может свидетельствовать о необходимости более строгого учёта ангармонических эффектов для правильного описания наклона линии раздела фаз. Однако ударно-волновые эксперименты [157,158], в том числе с привлечением рентгеновской дифракции для определения кристаллической структуры вещества, демонстрируют несколько иные результаты. Так, если обратиться к рассчитанной ударной адиабате на рис. 2.19, то она пересекает границу раздела гпу-оцк фаз, определённую в [132], при  $P \approx 37$  ГПа, в то время как оценки [158] дают значение 28.4 ГПа для точки структурного перехода. Заметим здесь, что вычисленная нами ударная адиабата очень хорошо согласуется с точками эксперимента [157] (зелёные кружки на рис. 2.19), определёнными с

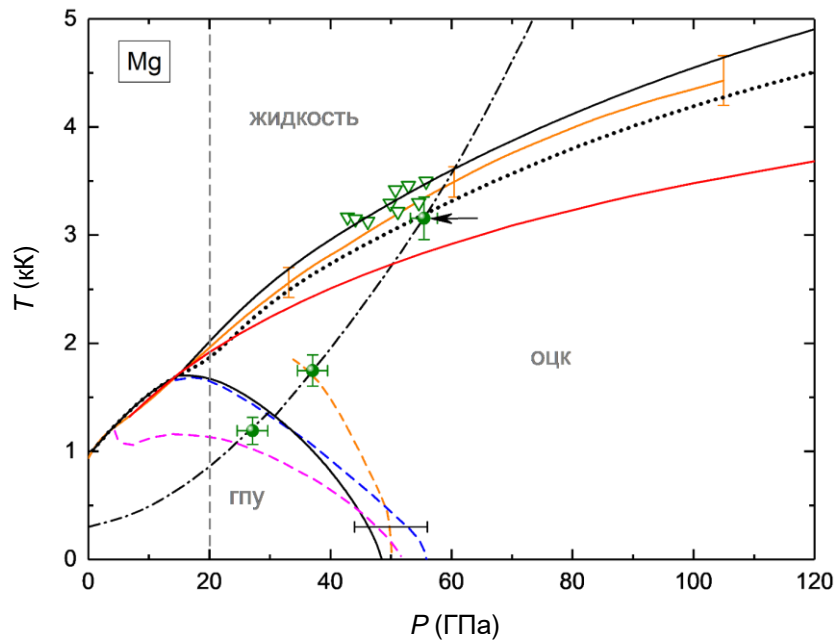


Рис. 2.19 –  $PT$ -диаграмма магния. Чёрные линии показывают результаты наших расчётов: сплошная - границы раздела фаз; штрих-пунктирная - УА твёрдой фазы; точечная линия - кривая плавления, если тройная точка гпу-оцк-жидкость находится при  $P=20$  ГПа (вертикальная штриховая линия, см. текст). Пурпурная и синяя штриховые линии - границы раздела гпу-оцк фаз вычисленные в работах [180] и [179], соответственно. Оранжевые линии - данные статического эксперимента [132]: штриховая - граница гпу-оцк фаз, сплошная - кривая плавления. Кружки - точки на УА из эксперимента [157]. Стрелкой указано давление начала плавления по данным [157,158]. Треугольники - плавление в динамических экспериментах [181]. Красная линия - кривая плавления из первопринципных МД расчётов [182].

использованием уравнения состояния Ми-Грюнейзена. Значение 28.4 ГПа близко к величине давления перехода определённой в наших расчётах, 29.8 ГПа. То есть, проведённые теоретические исследования вполне хорошо согласуются с динамическими экспериментами, в то время как со статическими экспериментами наблюдается определённое расхождение.

Кривая плавления  $T_m(P)$ , вычисленная в данной работе (рис. 2.19), достаточно хорошо согласуется с данными статического эксперимента [132] и результатами ударно-волнового эксперимента [181]. Следует отметить, что в работе [181] в качестве образцов использовался не чистый магний, а сплав с содержанием магния 96%. В более новых динамических экспериментах [157,158], где исследовался чистый магний, начало плавления в ударных волнах зафиксировано при давлении около 55.5 ГПа. На рис. 2.19 соответствующая точка отмечена стрелкой. Авторы [158] оценивают температуру начала плавления ударно сжатого магния примерно, в 3 кК, что несколько ниже величины, полученной в нашей работе (3.4 кК). Поскольку мы используем критерий Линдемана, ход кривой плавления после структурного перехода гпу-оцк во многом зависит от расположения тройной точки гпу-оцк-жидкость, из которой эта кривая выходит при дальнейшем сжатии. Результаты расчётов дают значение давления в этой точке около 15 ГПа. Эксперимент [158] оценивает эту величину в  $\sim 20$  ГПа (на рис. 2.19 вертикальная штриховая линия). Проводя аналогии с бериллием, логично предположить, что влияние ангармонических эффектов вполне может несколько сдвинуть тройную точку в область больших давлений. На рис. 2.19 мы нарисовали ещё одну кривую плавления соответствующую положению тройной точки  $P=20$  ГПа (чёрная точечная линия). С одной стороны, эта линия не противоречит статическому эксперименту [132] в пределах его погрешности, с другой стороны, она заметно приближает нас к результату [158], учитывая также конечную погрешность этих измерений. Пересечение нашей ударной адиабаты с этой новой кривой происходит при  $P=56$  ГПа и  $T=3.2$  кК. Отметим также, что кривая плавления из первопринципных МД расчётов [182] явно недооценивает температуру плавления вдоль кривой  $T_m(P)$ .

На рис. 2.20 показана полученная в представленной работе фазовая диаграмма магния при высоких давлениях до 1.6 ТПа. Здесь обращает на себя внимание форма кривой плавления. Она имеет небольшие максимумы при плавлении из оцк и гцк фаз. Наличие максимума кривой равновесия оцк-жидкость для Mg подтверждается также в расчётах методом первопринципной МД [182]. При давлениях от  $\sim 0.2$  до  $\sim 0.8$  ТПа кривая плавления меняется слабо. Однако для более рыхлых кристаллических структур (пг и пк) виден заметный устойчивый рост величины  $T_m$  с увеличением давления. Такой ход данной кривой

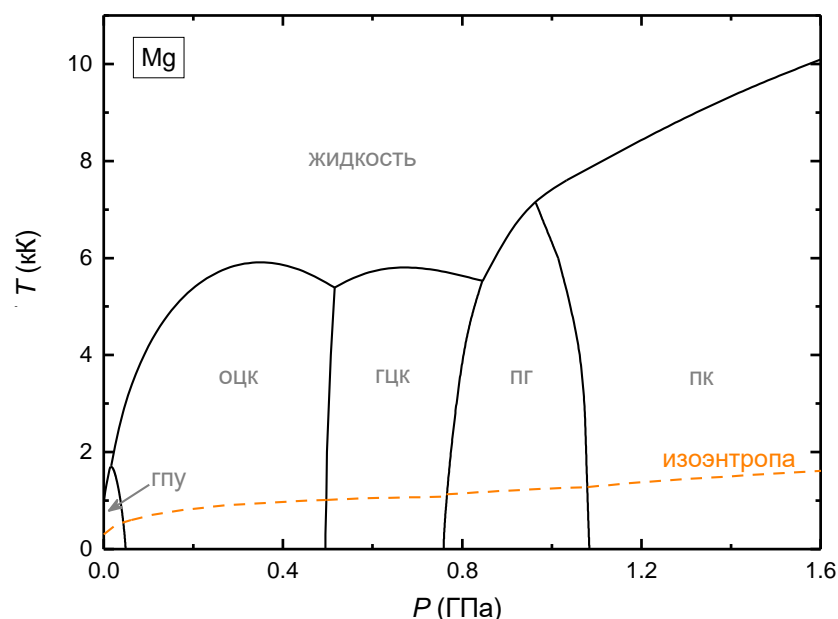


Рис. 2.20 –  $PT$ -диаграмма магния при сверхвысоких давлениях по данным наших расчётов. Сплошные линии - границы раздела фаз. Оранжевая штриховая линия - нормальная изоэнтропа.

сходен с зависимостями  $T_m(P)$ , определёнными в экспериментах [183] для кальция и стронция, где переход к более рыхлым структурам также сопровождается заметным ростом кривой плавления относительно предшествующего более пологого участка.

Наличие характерных максимумов на кривых  $T_m(P)$  хорошо известно также у щелочных металлов (см., например, [184,185]). Как показывают проведённые расчёты, переход к отрицательному наклону кривой плавления вызван смягчением ряда фоновых мод оцк и гцк структур магния подобно тому, как это происходит в натрии и калии [186]. Так, для оцк фазы с ростом сжатия последовательно смягчаются поперечные моды  $T_2$  и  $T_1$  в направлении  $\Gamma N$  зоны Бриллюэна. Данный процесс в конце концов приводит к динамической неустойчивости кристаллической решётки. В то время как для гцк фазы смягчение испытывает поперечная фоновая мода в направлении  $\Gamma X$ .

На рис. 2.20 также показана нормальная изоэнтропа, вычисленная в данной работе. Как видно, эта кривая последовательно пересекает все приведённые кристаллические фазы магния. Согласно нашим расчётам, изоэнтропа пересекает границы переходов оцк-гцк, гцк-пг, пг-пк при давлениях  $\sim 0.5$ ,  $0.76$  и  $1.08$  ТПа, соответственно. Магний при сжатии демонстрирует достаточно богатую картину структурных изменений и проявляет неожиданные физические свойства, как было отмечено ранее. Совсем недавние лазерные квазиизоэнтропические эксперименты [130] подтвердили наличие простых гексагональной и кубической фаз в магнии при давлениях около  $0.96$  ТПа и  $1.32$  ТПа, соответственно.

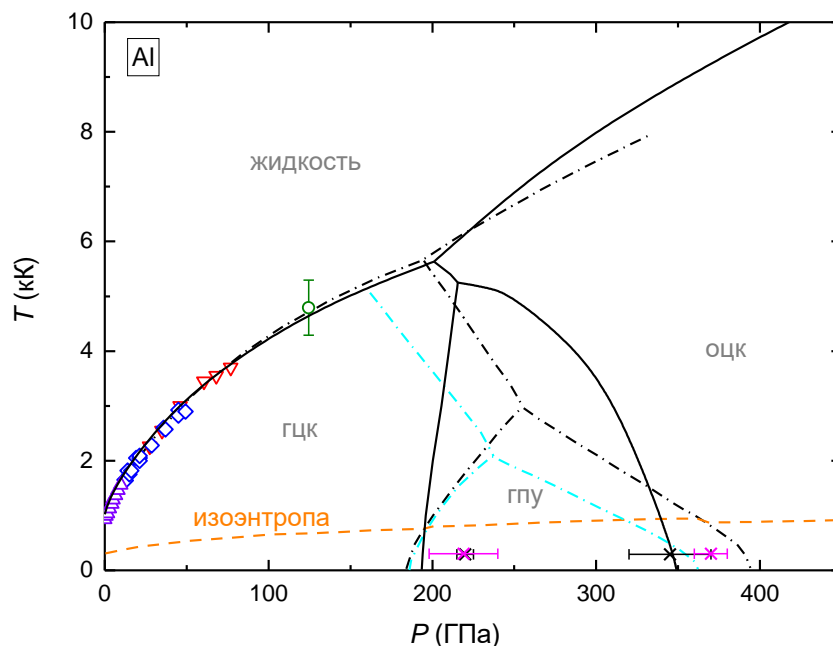


Рис. 2.21 –  $PT$ -диаграмма алюминия. Сплошные чёрные линии – наш расчёт границ раздела фаз. Голубые и чёрные штрихпунктирные линии - вычисленные границы раздела фаз из работ [144] и [145], соответственно. Оранжевая штриховая линия - нормальная изоэнтропа из [145]. Экспериментальные точки на кривой плавления: треугольники - [187]; перевернутые треугольники - [188]; ромбы - [189]; круг - [164]. Пурпурные и чёрные значки X с воротами обозначают области сосуществования гцк-гпу и гпу-оцк фаз при  $T=300$  К из экспериментов [147] и [148], соответственно.

Однако вопрос о наличии искажённых кубических структур при более низких давлениях требует дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

Рисунок 2.21 представляет вычисленную  $PT$ -диаграмму алюминия в сравнении с имеющимися экспериментальными данными. Измерения кривой плавления выполнены в статических экспериментах [187-189], а также приведена оценка точки плавления Al на ударной адиабате [164]. Видно хорошее согласие кривой  $T_m(P)$ , полученной в расчётах с экспериментальными данными. Имеется некоторое отклонение результатов вычисленных давлений структурных переходов от измерений [147,148] при  $T=300$  К, однако в целом согласие неплохое. Здесь стоит отметить заметный разброс экспериментальных данных. Так, в [147] наличие гпу структуры обнаруживается уже при 198 ГПа, а в [148] это происходит только при 215 ГПа. Границы раздела кристаллических фаз, определённые нами, несколько отличаются от данных первопринципных вычислений [144,145] в случае высоких температур. Видно, что область существования гпу фазы в наших расчётах простирается заметно выше по температуре, чем было получено в [144,145]. Тем не менее в квазиизоэнтропических экспериментах [149] были определены значения давлений структурных переходов гцк→гпу ( $216 \pm 9$  ГПа) и гпу→оцк ( $321 \pm 12$  ГПа), которые хорошо согласуются со статическими экспериментальными данными при комнатной температуре.

Оценка температуры, которая определяется в процессе гидродинамического моделирования, получаемой в различных квазиизоэнтропических экспериментах [130,190] при  $200 < P < 400$  ГПа, даёт примерные значения  $T$  от 2 до 3 кК. Эти значения являются оценкой снизу, поскольку в совсем свежих экспериментах с применением расширенной техники измерения тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (EXAFS) [191] были отмечено, что гидродинамическое моделирование заметно недооценивает значение температуры вещества (иногда до 50%). Если учесть указанные факторы, то вычисленные нами границы структурных переходов для алюминия будут лучше соответствовать полному набору имеющихся экспериментальных данных, чем границы, определённые в других расчётах.

В заключение отметим следующее. Различные первопринципные расчёты и эксперименты показывают, что под давлением магний и алюминий демонстрируют более богатое разнообразие структурных изменений, чем бериллий. Например, кроме перехода гпу→оцк, Mg имеет ещё три других перехода в интервале давлений от 0.45 до 1.1 ТПа. Структурные изменения этого металла сопровождаются появлением более рыхлых кристаллических фаз (простых гексагональной и кубической). Спектр электронов Mg в процессе сжатия при нулевой температуре сильно изменяется, в нём сначала образуется псевдощель, а при  $P > 2.5$  ТПа возникает узкая запрещённая зона, что эквивалентно переходу в полупроводящее состояние. Поведение магния под давлением более похоже на поведение других щелочноземельных металлов кальция и стронция. Бериллий при сжатии наоборот не проявляет каких-либо уникальных свойств. Спектр электронов этого металла становится всё более похож на спектр почти свободных электронов. Его кристаллическая структура после перехода гпу→оцк при  $P \approx 0.4$  ТПа и  $T = 0$  К не изменяется до очень высоких давлений, по крайней мере, до  $\sim 250$  ТПа. Достаточно большое структурное разнообразие при сжатии демонстрирует и алюминий, расположенный в периодической таблице рядом с магнием. Его сжатие сопровождается сначала рядом переходов в различные плотноупакованные структуры, а выше 3 ТПа происходят последовательные превращения в разнообразные рыхлые фазы [138]. Электронный спектр Al также существенно трансформируется и становится сильно не похожим на спектр почти свободных электронов. Так называемые “простые” металлы магний и алюминий при сжатии демонстрируют нетривиальное поведение и достаточно экзотические электронные свойства.

## 2.2 Медь, серебро, золото

Рассмотрим далее, как изменяются при сжатии свойства меди, серебра и золота. До определённого момента времени считалось, что в этих металлах нет структурных изменений, по крайней мере, до давлений 200 ГПа при температурах вплоть до плавления. В экспериментальных данных как статических [161,192,193], так и динамических [194-196] измерений не было обнаружено каких-либо признаков фазовых переходов. Теоретические исследования из первых принципов указывали на то, что при  $T=0$  в меди не будет структурных преобразований до давлений  $P \approx 100$  ТПа [197], а в серебре до 540 ГПа [198]. В случае золота существовало достаточно много предсказаний переходов (подробно см. в [10]), однако в разных вычислительных работах заметно различалась последовательность кристаллических фаз, сменяющих друг друга при сжатии, а также значения давлений происходящих переходов.

Однако относительно новые статические эксперименты 2007 года в алмазных наковальнях с подогревом [54] показали, что в золоте при давлениях около 240 ГПа происходит структурный переход из гцк фазы в гпу. Заметим, что указанный переход проявлялся только при дополнительном небольшом нагреве образца от комнатной температуры до  $\sim 800$  К. Обратное уменьшение нагрева до 300 К сохраняло присутствие гпу фазы при  $P$  выше давления перехода 240 ГПа. Всё это может свидетельствовать об энергетической затруднённости данного перехода, обусловленного малой разницей в энергиях различных фаз и достаточно большим энергетическим барьером между ними. В эксперименте [54] также было обнаружено, что с ростом температуры область существования гпу структуры заметно сдвигается в сторону более высоких давлений. Предполагаемая линия раздела гцк-гпу фаз имеет положительный наклон. Современные первопринципные расчёты не смогли воспроизвести этот структурный переход. Так, в расчётах работы [54] была получена последовательность структурных изменений гцк  $\rightarrow$  дгпу  $\rightarrow$  гпу с давлениями переходов 250 ГПа и  $>600$  ГПа соответственно. А в работе [55] двумя различными методами вычислений (псевдопотенциальные и полнопотенциальные) были получены две разные последовательности переходов: гцк  $\rightarrow$  ABCACB  $\rightarrow$  дгпу  $\rightarrow$  гпу и гцк  $\rightarrow$  ABCACB  $\rightarrow$  гпу. Сильно отличаются и давления структурных преобразований. Стоит также сказать, что более поздние статические эксперименты при комнатной температуре до давлений 1 ТПа [147,199] не обнаружили структурных изменений в золоте, что также может свидетельствовать об энергетической затруднённости гцк  $\rightarrow$  гпу перехода.

Как уже говорилось в главе 1.3 настоящей работы, для устранения описанных расхождений был предложен способ повышения точности расчётов первопринципного метода [10]. После выполненного усовершенствования нам удалось описать эксперимент [54], а также предсказать последовательность переходов гцк→гпу→оцк при комнатной температуре и гцк→оцк при высоких  $T$  ( $>2$  кК) в Au под давлением. Позже динамические эксперименты [190,200,201] подтвердили наличие оцк структуры на фазовой диаграмме золота при высоких  $P$  и  $T$ . Отметим, что золото активно используется в качестве маркера для определения давления сжатых в алмазных наковальнях веществ [54], и наличие у него полиморфизма при высоких сжатиях накладывает ограничения на использование Au для этих целей.

Совсем недавно у меди и серебра был экспериментально обнаружен полиморфизм в случае больших давлений и температур [202-205]. При ударном сжатии у обоих металлов гцк фаза переходит в оцк перед плавлением вещества. Авторы экспериментальных работ [202,203] полагают, что в образовании новой оцк фазы в Cu, Ag и Au большую роль играет механизм пластической деформации. Незадолго до возникновения структурного перехода, в результате прохождения ударной волны возникает обилие дефектов упаковки, которые могут способствовать структурным изменениям. Однако, как показали наши первопринципные расчёты [26], оцк структура становится термодинамически более выгодной при высоких  $P$  и  $T$  за счёт более мягких низкочастотных фононных мод, что приводит к снижению теплового вклада от колебаний ядер в свободную энергию данной структуры по сравнению с гцк фазой. Кроме этого, в серебре следует ожидать перехода в двойную плотноупакованную гексагональную фазу для  $P > 600$  ГПа, но при более низких температурах [26].

Расчёты FP-LMTO свойств Cu, Ag и Au в представленной работе были проведены со следующими параметрами метода. Рассмотрены кристаллические структуры гцк, оцк, гпу и дгпу, которые являются наиболее вероятными кандидатами на фазу высокого давления благородных металлов [54,55]. К валентным электронам были отнесены следующие атомные уровни: для меди -  $3s, 3p, 3d, 4s$ , для серебра -  $4s, 4p, 4d, 5s$ , для золота -  $5s, 5p, 4f, 5d$  и  $6s$ . Уравнение Кона-Шема (1.2.1) решалось в скалярно-релятивистском приближении, поскольку в случае данных металлов уже необходимо учитывать релятивистские эффекты. В расчётах были взяты следующие обменно-корреляционные функционалы: для Cu функционал Гуннарсона-Лундквиста [206] с градиентными поправками [207], в случае Ag - PBEsol [43], а для Au использовалось приближение LDA [208]. Эти функционалы продемонстрировали хорошую точность в расчётах различных свойств рассматриваемых металлов [10,26].

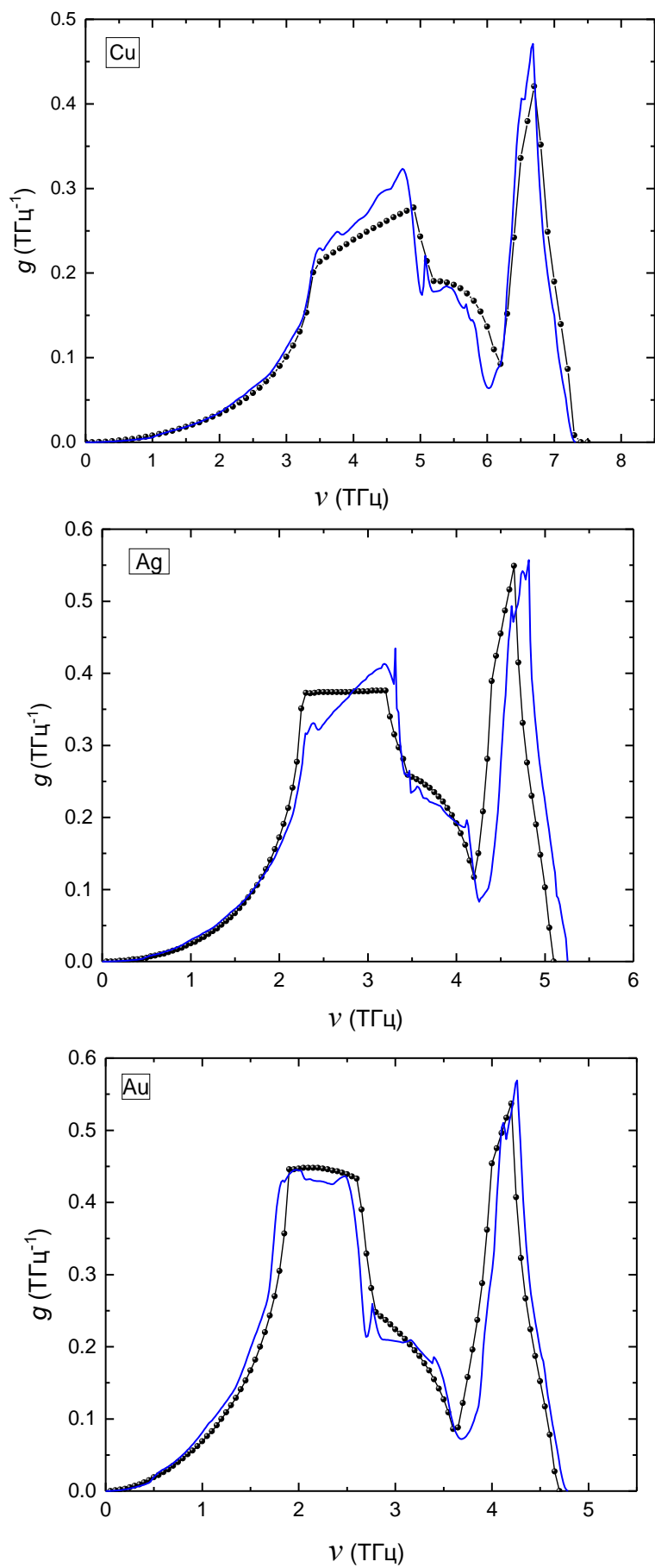


Рис. 2.22 – Плотность состояний фононов Cu, Ag и Au. Чёрные кружки, соединённые линией - данные экспериментов при  $P=0$  [150], синие линии - наш расчёт ( $V/V_0=1$ ).

Разложение волновой функции по базисному набору ограничивалось моментом  $l_{\max}^b=4$ . Разложение по сферическим гармоникам зарядовой плотности и потенциала было выполнено до момента  $l_{\max}^w=7$ . В случае кубических структур была выбрана сетка в  $\vec{k}$ -пространстве  $30 \times 30 \times 30$ , для гпу и дгпу фаз -  $30 \times 30 \times 18$ ,  $30 \times 30 \times 15$  соответственно. Для определения фононных частот кубических структур сетка по  $\vec{q}$ -точкам была выбрана равной  $10 \times 10 \times 10$ , а для гпу и дгпу -  $10 \times 10 \times 6$ ,  $10 \times 10 \times 5$  соответственно. Величина  $c/a$  гексагональных структур всегда оптимизировалась для получения минимальной энергии кристалла.

С выбранными нами параметрами метода FP-LMTO удалось добиться точности расчёта равновесного удельного объёма не хуже 1%, а объёмного модуля сжатия - 5% в сравнении с экспериментальными значениями. На рис. 2.22 показаны вычисленные при  $V/V_0=1$  плотности состояний фононов для Cu, Ag и Au в сравнении с имеющимися экспериментальными данными. Видно, что наши расчёты вполне хорошо описывают фононные спектры рассмотренных металлов. Основные результаты по исследованиям Cu, Ag и Au изложены нами в работах [10,26,210].

### 2.2.1 Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$

На рисунке 2.23 представлена разность потенциалов Гиббса различных кристаллических структур меди при нулевой температуре. Как видно из этого рисунка, энергии гцк и дгпу фаз меди очень близки, однако расчёты показывают, что вклад в свободную энергию от колебаний ядер для дгпу структуры немного больше, чем для гцк и структурного перехода гцк→дгпу с ростом температуры происходить не будет. То есть гцк фаза Cu, по крайней мере, при комнатных температурах будет оставаться наиболее выгодной до очень высоких давлений. Это согласуется с данными других расчётов [54,197]. Отметим, что оцк структура энергетически заметно менее выгодна по сравнению с более плотноупакованными фазами при нулевой температуре (рис. 2.23). В случае серебра картина несколько изменяется (см. рис. 2.24). До давлений 2.5 ТПа происходят два структурных перехода. Сначала - гцк→дгпу при  $P \approx 0.61$  ТПа, а далее - дгпу→гпу при  $P \approx 2.06$  ТПа. Так же, как в случае с Cu (рис. 2.23), разница в энергиях плотноупакованных фаз серебра мала, и результаты расчётов очень чувствительны к параметрам метода вычислений. Оцк фаза здесь тоже имеет заметно более высокую энергию по сравнению с более плотноупакованными структурами при  $T=0$  К. Полученные в данной работе результаты удовлетворительно согласуются с другими вычислениями [54,198]. В

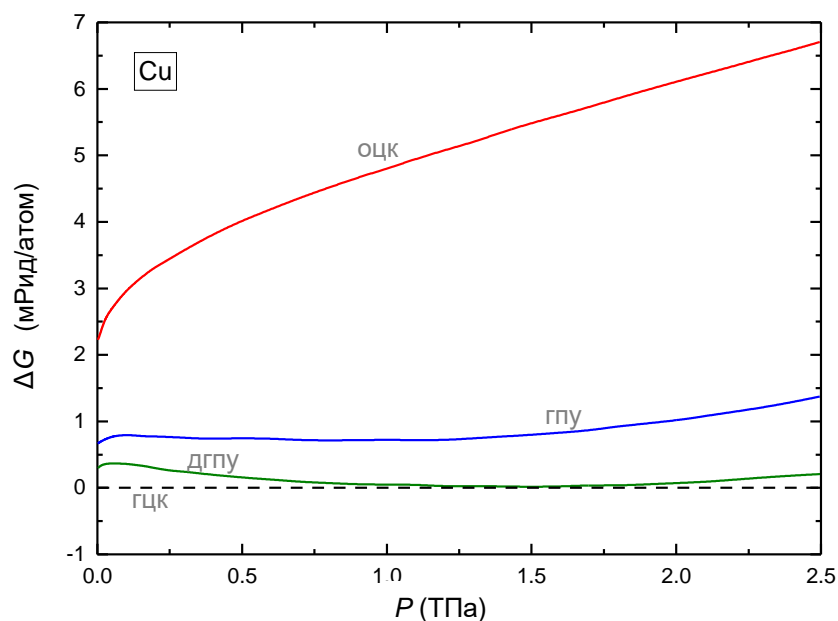


Рис. 2.23 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз меди при высоких давлениях и нулевой температуре.

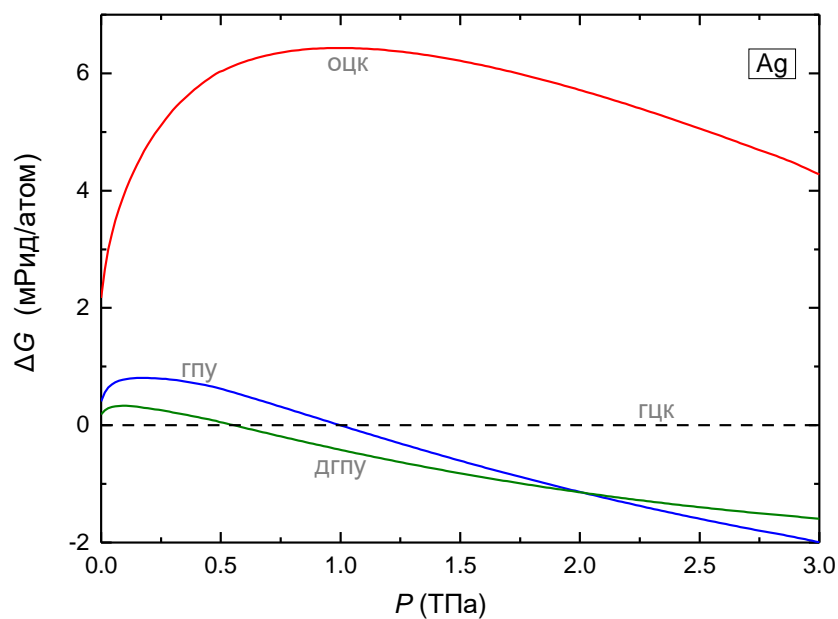


Рис. 2.24 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз серебра при высоких давлениях и нулевой температуре.

частности, в работе [198] показано, что при  $P > 0.5$  ТПа в серебре должны существовать подобные переходы.

На рис. 2.25 представлены результаты вычислений относительной устойчивости гцк, гпу, дгпу и оцк структур золота. Из этого рисунка можно увидеть, что при  $T=0$  имеет место последовательность структурных переходов гцк→гпу→оцк. Давления переходов равны  $\sim 0.23$  ТПа и  $0.48$  ТПа соответственно. Мы провели также серию расчётов с другим ОК функционалом и с учётом спин-орбитального взаимодействия электронов, чтобы убедиться в стабильности полученных результатов [10]. Как показали вычисления, разброс в

давлениях, при которых происходят структурные изменения для разных способов вычислений, не превышает 8 % для обоих переходов. Полученная нами величина давления перехода гцк→гпу хорошо согласуется с экспериментальным значением  $P \approx 0.24$  ТПа, которое определено при  $T=300$  К [54].

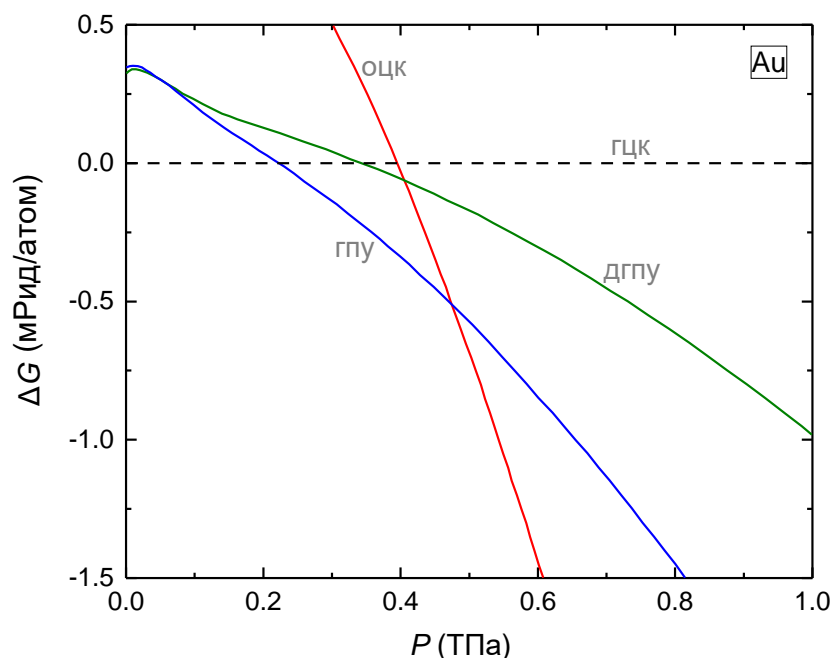


Рис. 2.25 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз золота при высоких давлениях и нулевой температуре.

### 2.2.2 Изотермическое и ударное сжатие

На рис. 2.26-2.28 представлены вычисленные изотермы меди, серебра и золота при комнатной температуре в сравнении с экспериментальными данными. Как видно из этих рисунков, рассчитанные нами кривые хорошо согласуются с имеющимися экспериментами вплоть до самых высоких давлений ( $P \approx 1.2$  ТПа). В случае Au имеется небольшое отклонение от наиболее высокой по давлению точки из статического эксперимента [199] ( $P=1.065$  ТПа). Этот эксперимент был проведён с помощью техники двухуровневой алмазной наковальни, точность измерений в которой при больших давлениях не слишком высокая [147,220]. Для меди отметим хорошее согласие с данными УРС Кормера и др. [212], построенного по результатам ударных измерений.

В случае золота (рис. 2.28) показано два типа наших расчётов. Первый - вычисления с ОК функционалом LDA, второй - расчёты с ОК функционалом PBEsol с учётом спин-орбитального (СО) взаимодействия электронов (PBEsol+CO). Как видно, в случае относительно низких давлений кривая PBEsol+CO практически совпадает с кривой LDA.

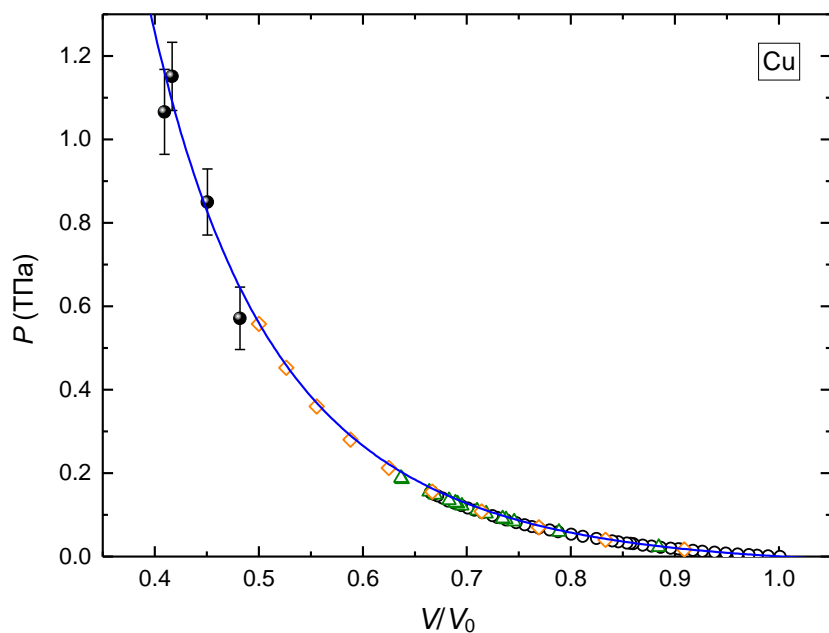


Рис. 2.26 – Зависимость давления от относительного удельного объёма меди при комнатной температуре. Синяя линия - наш расчёт. Символы - эксперименты: открытые кружки - [161]; треугольники - [209]; закрытые кружки - данные квазиизэнтропического эксперимента [211]; ромбы - нулевая изотерма по данным экспериментального УРС [212].

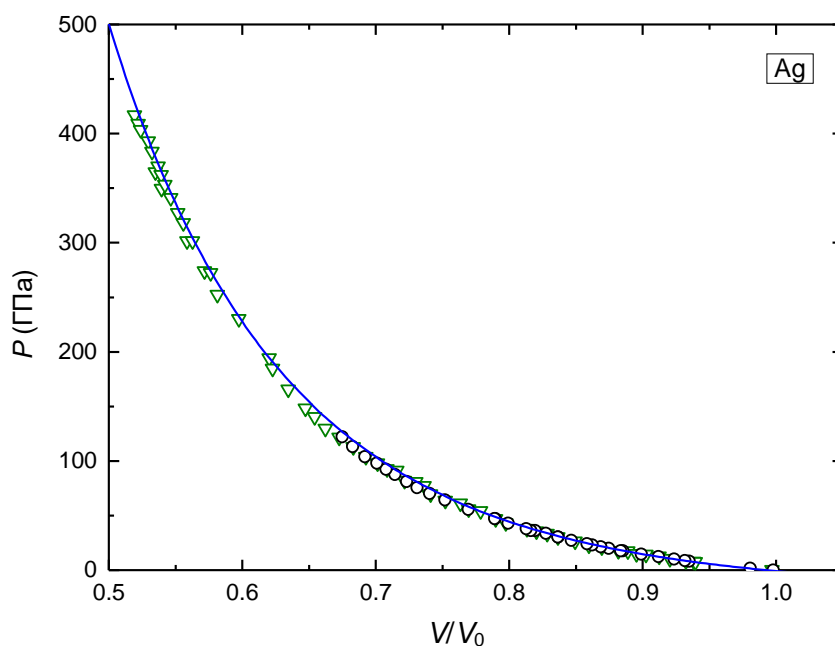


Рис. 2.27 – Зависимость давления от относительного удельного объёма серебра при комнатной температуре. Синяя линия - наш расчёт. Символы - эксперименты: кружки - [193]; треугольники - [213].

Однако при  $P > 0.6$  ТПа расчёт PBEsol+CO немного лучше согласуется с данными эксперимента [216], чем LDA. То есть, учёт спин-орбитального взаимодействия в случае достаточно тяжёлых металлов может несколько улучшить согласие с экспериментом при высоких давлениях. Тем не менее, проведение подобных вычислений сопряжено со значительным ростом временных затрат (примерно на порядок) по сравнению с обычным

расчётом. Поэтому спин-орбитальное взаимодействие рекомендуется учитывать только в случае, когда это действительно необходимо, чтобы устранить существенные расхождения с экспериментальными данными. В разделе 2.6 мы это продемонстрируем на примере расчётов свойств свинца.

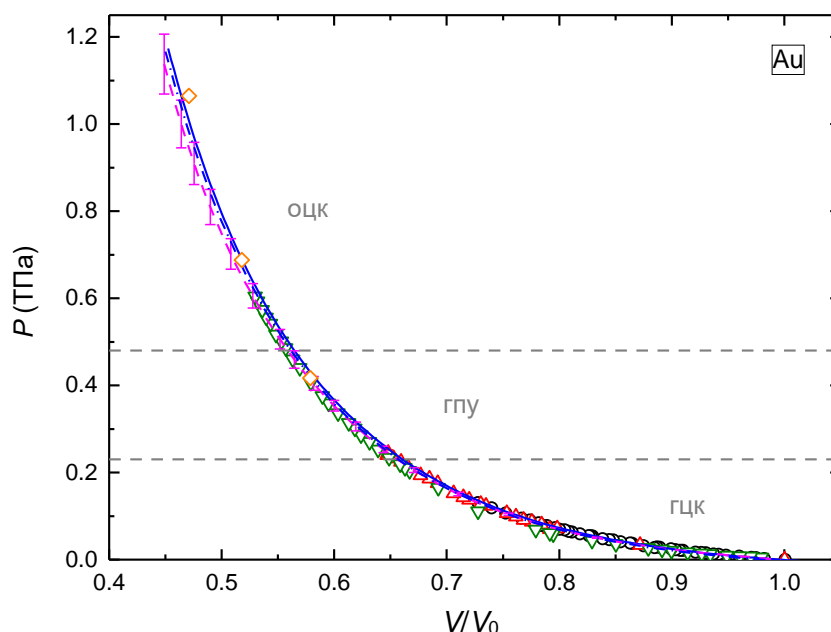


Рис. 2.28 – Зависимость давления от относительного удельного объёма золота при комнатной температуре. Сплошная линия - наш расчёт LDA, штрих-пунктирная линия - наш расчёт PBEsol+CO (см. текст). Символы - статические эксперименты: кружки - [214]; треугольники - [215]; перевернутые треугольники [147], ромбы - [199]. Штриховая линия с воротами ошибок - изотерма из квазиизотропического эксперимента [216]. Штриховые горизонтальные линии - границы фаз по данным наших расчётов.

Обратимся теперь к ударно-волновому сжатию трёх рассматриваемых металлов. На рис. 2.29 и 2.30 представлены ударные адиабаты меди и серебра соответственно. Видно, что расчётные данные хорошо согласуются с имеющимися экспериментами. В координатах  $P$ - $T$  приведены различные оценки экспериментальных температур. Кривые, полученные нами двумя разными подходами, близки друг к другу для обоих металлов, и только у меди после плавления в координатах  $P$ - $T$  они заметно расходятся. Хорошее согласие ударной адиабаты также наблюдается и с МД расчётами, представленными в работах [219,223].

Как уже отмечалось ранее, перед плавлением в меди и серебре происходит структурный гцк→оцк переход [202-205]. На рис. 2.29 и 2.30 приведены границы раздела фаз по данным наших расчётов. У меди область существования оцк фазы на УА заметно более широкая, чем у Ag. В серебре структурный переход происходит перед самым плавлением кристалла. Вычисленные нами давления гцк→оцк перехода на УА хорошо согласуются с измерениями [202-205]. Например, в экспериментах [202,203] для указанного структурного перехода получены значения в случае меди  $P \approx 180$  ГПа и  $\approx 158$  ГПа для

серебра. Расчёты дают величины 177 и 163 ГПа для Cu и Ag соответственно. Скачок плотности при структурном переходе очень маленький для обоих металлов и слабо влияет на ход кривых ударного сжатия.

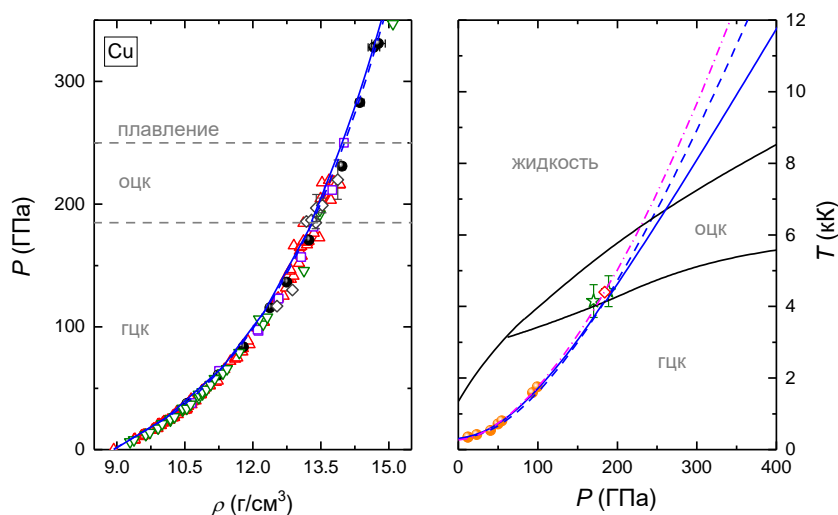


Рис. 2.29 – Ударная адиабата меди в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Символы - эксперименты: треугольники - [159]; перевёрнутые треугольники - [160]; чёрные кружки - [162]; квадраты - [203]; чёрные ромбы - [205]; оранжевые кружки - [163]; звёзды - [217]; красный ромб - [218]. Штрих-пунктирная линия - данные первопринципных МД расчётов [219]. Чёрные линии в координатах  $P$ - $T$  показывают границы раздела фаз по данным наших расчётов.

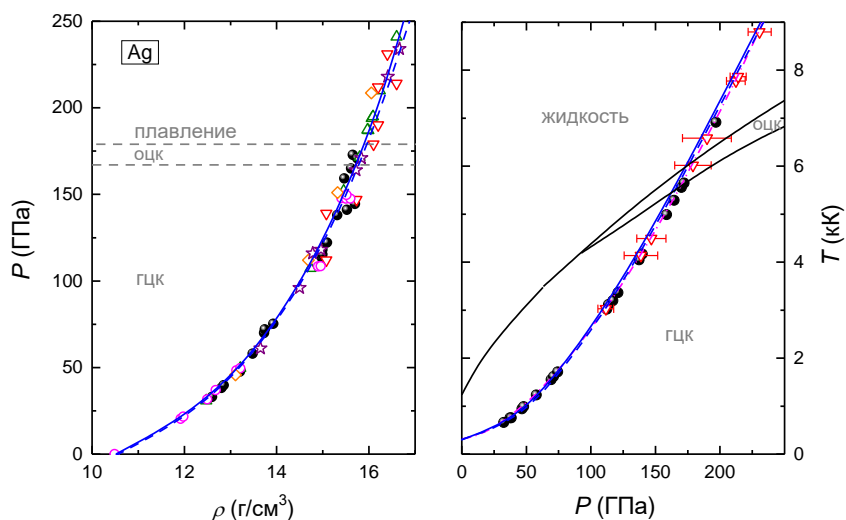


Рис. 2.30 – Ударная адиабата серебра в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Символы - эксперименты: чёрные кружки - [202]; открытые кружки - [159]; ромбы - [160]; перевёрнутые треугольники - [204]; треугольники - [221]; звёзды - [222]. Штрих-пунктирная линия - данные первопринципных МД расчётов [223]. Чёрные линии в координатах  $P$ - $T$  показывают границы раздела фаз по данным наших расчётов.

Обратимся теперь к плавлению при ударном сжатии. Наши расчёты показывают, что плавление меди на УА начинается при давлении около 260 ГПа (КГФ расчёт). Данные динамического эксперимента [203], в котором использовалась рентгеновская дифракция для анализа структуры вещества, показывают, что начало плавления Cu должно произойти в интервале давлений  $250 < P < 275$  ГПа. В случае серебра наши вычисления дают оценку начала плавления 174 ГПа. Эксперименты [202,222] указывает на интервал  $171 < P < 187$  ГПа. Как видно из этих сравнений, наши результаты хорошо соответствуют современным экспериментальным данным, несмотря на упрощённый способ определения кривой плавления по критерию Линдемана.

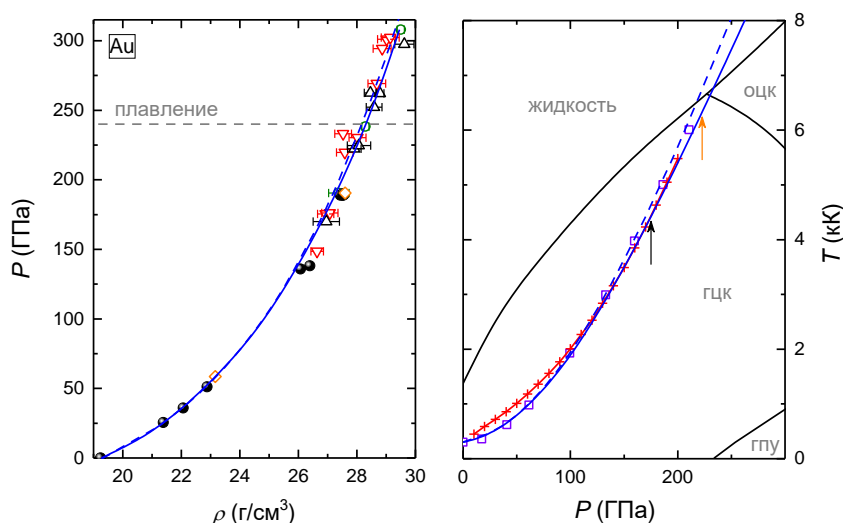


Рис. 2.31 – Ударная адиабата золота в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Символы - эксперименты: чёрные кружки - [159]; ромбы - [160]; перевёрнутые треугольники - [201]; треугольники - [200]; открытые кружки - [196]. Квадраты - расчёты по УРС [224]. Плюсы - расчёты по УРС [225]. Чёрные линии в координатах  $P$ - $T$  показывают границы раздела фаз по данным наших расчётов. Стрелками отмечено давление перехода гцк→оцк по данным экспериментов [201] (чёрная) и [200] (оранжевая).

На рис. 2.31 показана рассчитанная ударная адиабата золота в сравнении с экспериментальными данными и результатами других вычислений. Здесь также отметим довольно хорошее согласие между собой расчётов УА в квазигармоническом приближении и по модели Дебая. Очевидно, что для меди, серебра и золота использованная модель Дебая вполне хорошо описывает ударное сжатие этих металлов по сравнению с экспериментом и другими видами вычислений. Из рис. 2.31 видно хорошее согласие наших кривых ударного сжатия с экспериментом и расчётами по двум УРС [224,225] (см. рис. 2.31, правая панель). Стоит отметить, что в экспериментах [200] и [201] давление структурного гцк→оцк перехода на УА достаточно сильно отличаются. Так, в [200] первое появление оцк фазы фиксируется при 223 ГПа, тогда как в [201] она проявляется уже при 176 ГПа (рис. 2.31

правая панель, отмечены стрелками). Для меди и серебра нет такого разногласия в давлениях структурного перехода, они совпадают с точностью около 10 ГПа. Большое расхождение в случае золота требует проведения дополнительных уточняющих экспериментов, которые бы устранили разногласия. Наша кривая ударного сжатия (КГФ приближение) пересекает границу раздела гцк-оцк фаз только непосредственно перед самым плавлением (230 ГПа). Более подробно мы обсудим особенности структурной устойчивости Au далее в разделе о *PT*-диаграммах.

### 2.2.3 Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука

Рассмотрим результаты расчётов упругих констант и скоростей звука меди, серебра и золота. В таблице 2.2 представлены определённые в работе упругие константы и объёмный модуль сжатия этих металлов при равновесном удельном объёме вещества ( $V/V_0=1$ ). Как видно из таблицы, в основном точность расчётов упругих констант в сравнении с экспериментальными значениями составляет около 6%. Упругие константы монокристаллов и модули сдвига поликристаллов Cu, Ag и Au, вычисленные для нескольких значений сжатия кристалла, можно найти в таблицах А.8-А.13 (см. Приложение А). Указанные величины определены для гцк, оцк структур в случае Cu, гцк для Ag и гцк, гпу, оцк структур в случае золота.

Таблица 2.2 – Упругие константы гцк Cu, Ag и Au (в ГПа) при равновесном удельном объёме вещества ( $V/V_0=1$ ).  $C' = (C_{11} - C_{12}) / 2$ .

	Cu		Ag		Au	
	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [226]	Расчёт ( $T=0$ К)	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [227]	Расчёт ( $T=0$ К)	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [227]	Расчёт ( $T=0$ К)
$C_{11}$	176.2	179.9	131.5	132.6	201.6	193.1
$C_{12}$	124.9	129.4	97.3	97.9	169.7	167.2
$C_{44}$	81.77	83.0	51.1	55.8	45.4	43.0
$C'$	25.6	25.3	17.1	17.3	15.98	12.95
$B$	142.0	146.2	108.7	109.5	180.3	190.0

Как показывают расчёты  $C_{ij}$ , гцк фаза Cu динамически устойчива во всём исследованном интервале  $V/V_0$  от 1.05 до 0.25 (см. таблицу А.8). Для Ag ситуация аналогичная (в таблице А.10, приведены сжатия до  $V/V_0=0.45$ ). В свою очередь, оцк фаза меди динамически неустойчива при нормальном удельном объёме, однако приложенное давление ( $P > 60$  ГПа,  $V/V_0 > 0.8$ ) стабилизирует эту структуру. Расчёты фоновых спектров серебра показывают, что такое же поведение характерно и для оцк структуры этого металла. В случае золота гцк и гпу фазы являются динамически устойчивыми во всём исследованном

нами интервале  $V/V_0$  от 1.05 до 0.45 (см. таблицы А.11 и А.12). Однако оцк структура Au при нормальной плотности вещества находится на грани устойчивости и для  $V/V_0 > 1.0$  динамически неустойчива (таблица А.13).

На рисунках 2.32-2.34 продемонстрированы вычисленные зависимости скоростей звука Cu, Ag и Au от давления в сравнении с экспериментальными данными. Кривые для серебра (рис. 2.33) приведены без учёта гцк→оцк перехода. В случае золота на данный момент времени не существует измерений скоростей звука при ударном сжатии, но есть статические измерения при комнатной температуре [229,230]. В работе [230] измерялись упругие константы при негидростатическом сжатии в алмазных наковальнях. Используя эти данные, мы рассчитали скорости звука по формулам (1.4.10)-(1.4.15). Значения из [173] не являются прямыми измерениями, а определены с помощью построенного на основе эксперимента УРС.

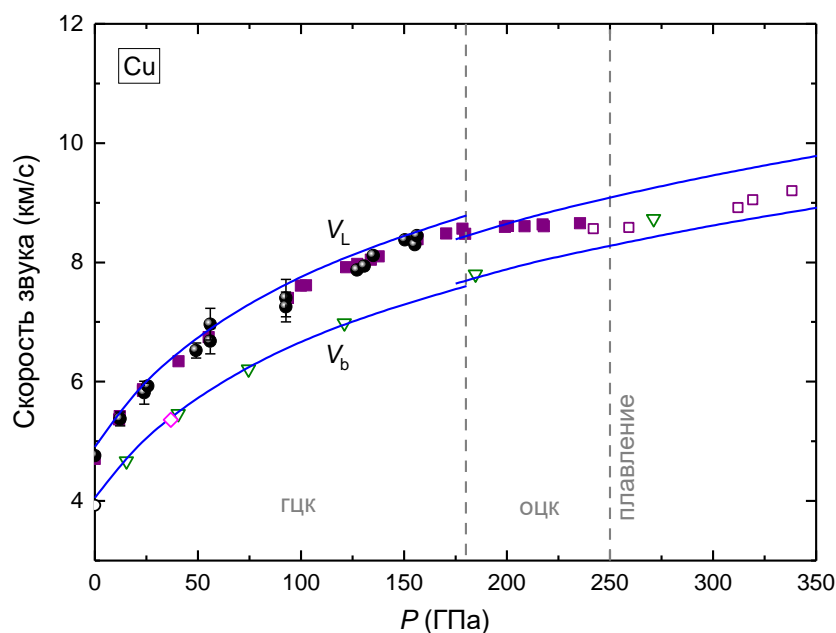


Рис. 2.32 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Cu. Линии - наш расчёт. Символы - экспериментальные данные: кружки - [172]; квадраты - [195]; ромб - [228]; перевёрнутые треугольники - [173]. Вертикальные линии - примерные границы раздела фаз.

Как видно из рис. 2.32, вычисленные нами скорости звука меди хорошо согласуются с экспериментом. Учёт структурного гцк→оцк перехода улучшает согласие между расчётом и измерениями. На границе раздела гцк-оцк фаз значение  $V_L$  претерпевает небольшой скачок,  $\Delta V_L \approx 0.36$  км/с. Отсутствие в расчётах температурной зависимости упругих констант приводит к тому, что проведённые вычисления не воспроизводят смягчение продольной скорости звука перед самым плавлением Cu ( $P > 230$  ГПа). Тем не

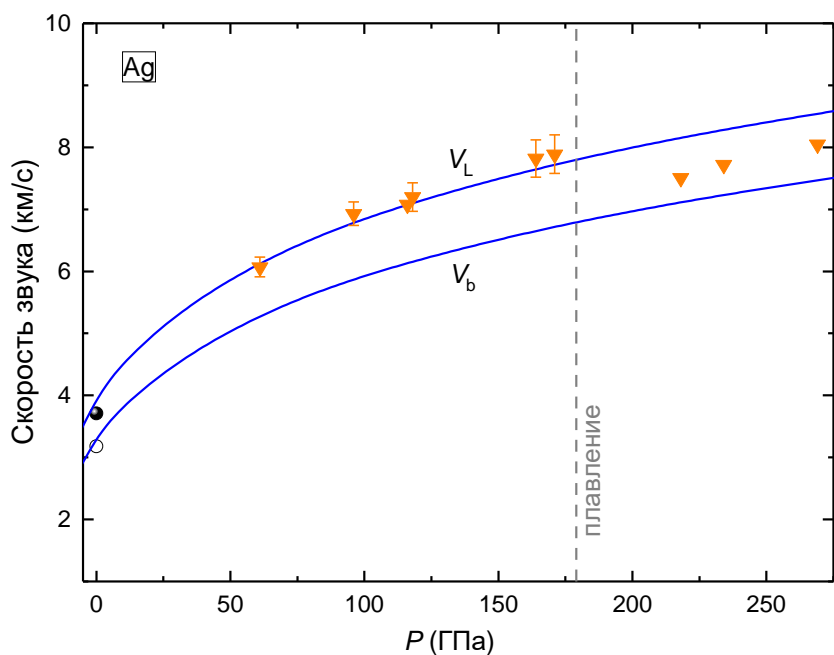


Рис. 2.33 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Ag. Линии - наш расчёт. Символы - экспериментальные данные: кружки - [159]; перевёрнутые треугольники - [222].

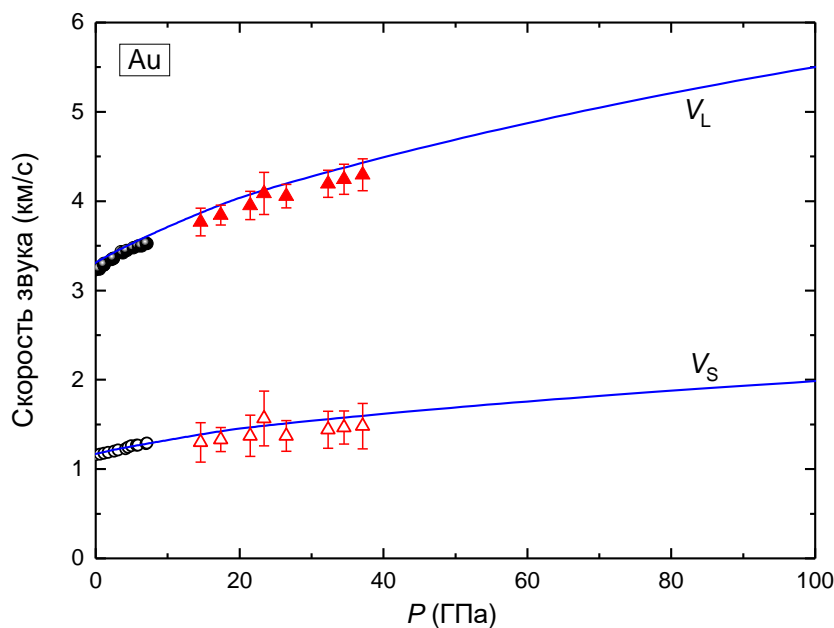


Рис. 2.34 – Зависимость скоростей звука от давления для золота при комнатной температуре. Линии - наш расчёт. Символы - экспериментальные данные: кружки - [229]; треугольники - [230].

менее, отклонение рассчитанных скоростей звука от экспериментальных значений не превышает 4.5%, что сравнимо с точностью проведённых измерений.

На рис. 2.33 приведены данные по скоростям звука серебра. Как в случае с алюминием, здесь на экспериментальной зависимости не заметно смягчения  $V_L$  перед плавлением. По всей видимости, гцк→оцк переход также слабо влияет на изменение

величины скорости звука. Напомним, что структурный переход происходит перед самым плавлением вещества (см. рис. 2.30). Расчёт очень хорошо соответствует имеющимся экспериментальным данным. Отклонение в  $V_L$  составляет не более 2%.

Изменение скоростей звука от давления для золота можно увидеть на рис. 2.34. Здесь продемонстрированы продольная и поперечная скорости. Согласие с экспериментальными данными вполне хорошее, отклонение для  $V_L$  не превышает 3%, а для  $V_S$  - 8%. Напомним, что измерения [230] проводились при негидростатическом сжатии золота и характеризуются заметной ошибкой измерений. В целом, результаты расчётов для трёх рассмотренных в данной главе металлов вполне хорошо описывают имеющиеся эксперименты.

#### 2.2.4 РТ-диаграммы Cu, Ag и Au

Чтобы лучше понять фазовые диаграммы рассматриваемых здесь металлов, обратимся сначала к особенностям поведения энергии и динамики решётки различных кристаллических структур. На левой панели рис. 2.35 представлена зависимость удельной энергии кристалла меди от параметра  $c/a$  для разных значений относительного удельного объёма при  $T=0$ . Это так называемая траектория Байна, которая позволяет осуществить структурный переход из оцк фазы в гцк и обратно с помощью непрерывной деформации кристалла вдоль заданной оси координат. При этом траектория Байна проходит через набор тетрагональных кристаллических решёток с различными значениями параметра  $c/a$ . Структуре оцк соответствует  $c/a=1$ , а гцк -  $\sqrt{2}$ . Из рисунка 2.35 видно, что при  $V/V_0=1$  оцк фаза Cu динамически неустойчива, а гцк имеет минимум энергии. С ростом сжатия в зависимости удельной энергии от  $c/a$  появляется новый минимум, соответствующий оцк структуре меди. В свою очередь, гцк фаза не теряет устойчивости, а разница в энергиях между двумя кубическими структурами постепенно увеличивается. Как показывают расчёты, такая ситуация сохраняется до очень высоких давлений ( $P>2.5$  ТПа). Структура оцк при  $T=0$  остаётся метастабильной фазой в широком интервале сжатий.

Если обратиться теперь к фоновым спектрам разных структур сжатой меди, то мы увидим характерную особенность, наблюдаемую у оцк фазы. На правой панели рис. 2.35 представлено сравнение фоновых плотностей состояний рассмотренных фаз для  $V/V_0=0.6$ . Расчёты показывают, что оцк структура обладает заметно более мягкими низкочастотными фоновыми модами, чем более плотноупакованные фазы. Низкочастотный максимум функции  $g(\nu)$  оцк структуры, относящийся к поперечным фоновым модам, заметно смещён в сторону более низких частот. Плотность состояний фононов у оцк Cu выше при

низких частотах ( $\nu < 7.2$  ТГц, рис. 2.35). Подобная картина также сохраняется до очень высоких давлений. Это приводит к тому, что при сжатии вклад в свободную энергию от тепловых колебаний ядер объёмно-центрированной фазы оказывается меньше, чем у других структур. В результате оцк фаза становится термодинамически наиболее выгодной с ростом температуры сжатого кристалла, хотя при  $T=0$  она заметно превосходила по энергии другие фазы (см. рис. 2.23). Это явно видно на рис. 2.36, где показаны рассчитанные значения потенциалов Гиббса в зависимости от  $T$  различных структур меди при давлениях 200 и 400 ГПа. В результате на  $PT$ -диаграмме меди при высоких  $P$  и  $T$  появляется область стабильности оцк фазы.

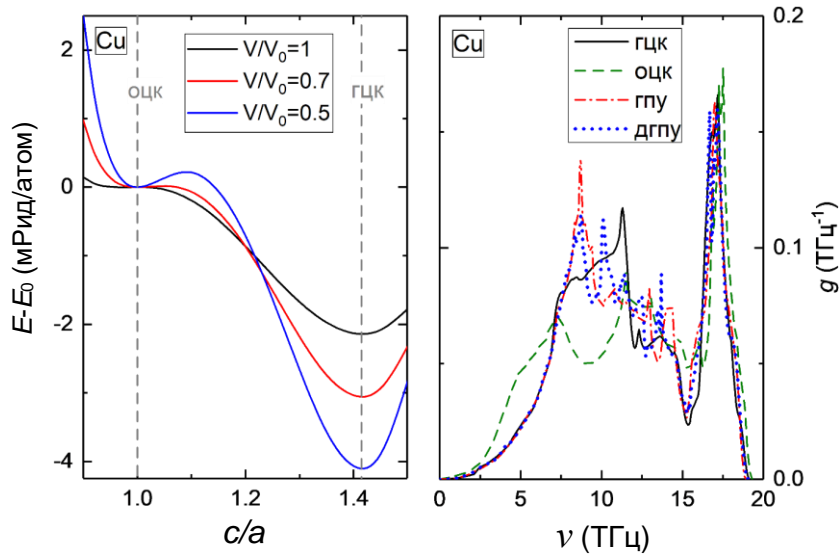


Рис. 2.35 – Левая панель: Зависимость внутренней энергии от параметра  $c/a$  решётки меди при  $T=0$  К для нескольких степеней сжатия кристалла. Правая панель: плотность состояний фононов рассмотренных кристаллических структур Cu при  $V/V_0=0.6$  ( $P \approx 260$  ГПа).

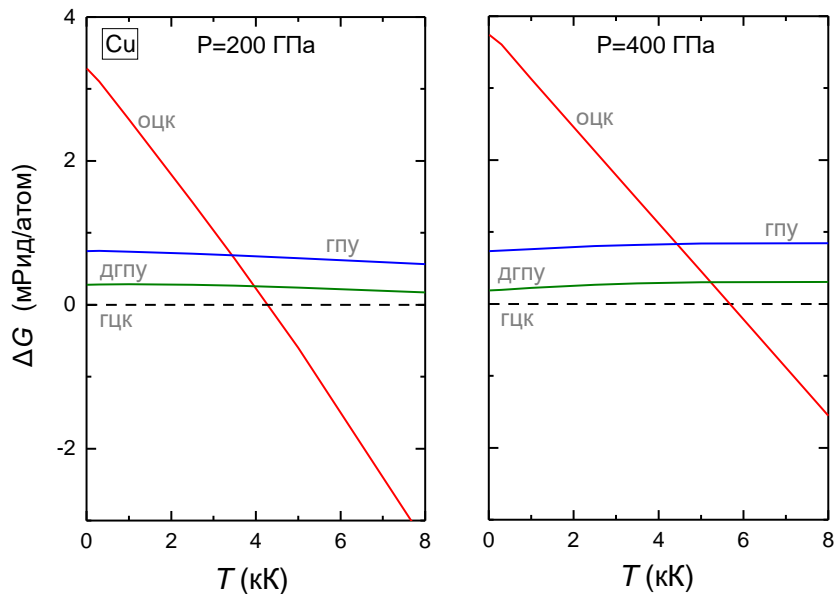


Рис. 2.36 – Разность потенциалов Гиббса рассмотренных структур меди (относительно гцк фазы) в зависимости от температуры кристалла при давлении 200 ГПа и 400 ГПа (левая и правая панели, соответственно).

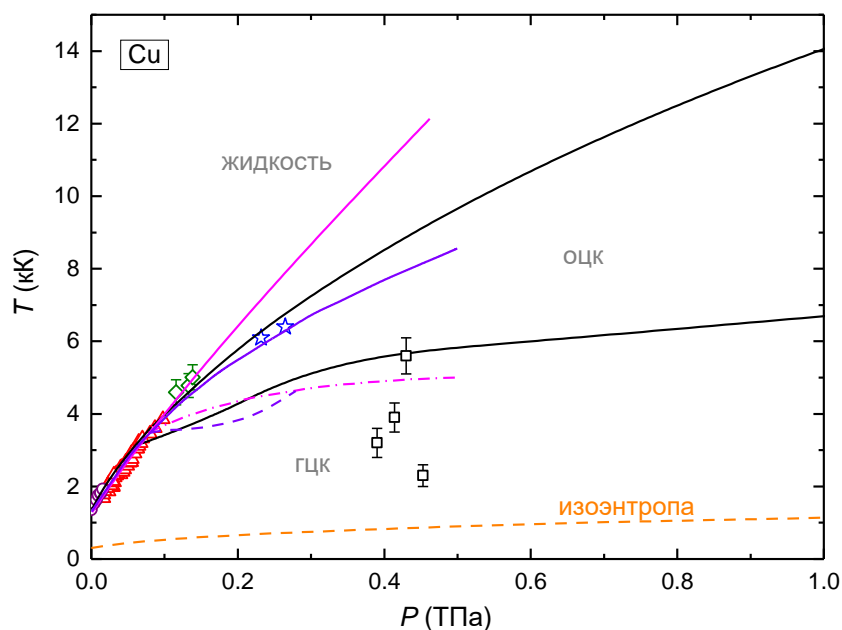


Рис. 2.37 –  $PT$ -диаграмма меди. Наши расчёты: черными сплошными линиями показаны границы раздела фаз; штриховая оранжевая линия - нормальная изоэнтропа. Экспериментальные точки на кривой плавления: кружки - [231]; треугольники - [232]; ромбы - [217]; звёзды - оценка [195]. Квадраты - показывают область существования гцк структуры в эксперименте [191]. Другие расчёты: пурпурная сплошная и штрих-пунктирная линии - границы раздела фаз согласно первопринципным МД расчётам [219]; фиолетовые сплошная и штриховая линии - границы раздела фаз согласно МД расчётам [205].

На рис. 2.37 представлена вычисленная нами фазовая диаграмма меди вместе с имеющимися экспериментальными данными и другими расчётами. В работе [205] кривая плавления была определена с использованием метода классической молекулярной динамики и двухфазного моделирования, а в [219] использовалась первопринципная МД и  $Z$  метод [233]. Наша кривая плавления достаточно хорошо соответствует имеющимся экспериментальным точкам. При этом мы немного переоцениваем ( $\sim 10\%$ ) температуру плавления относительно МД расчётов [205] в случае  $P > 0.2$  ТПа. С другой стороны, результаты [219] значительно переоценивают зависимость  $T_m(P)$  при высоких давлениях по сравнению с нами, расчётами [205] и оценкой из эксперимента [195]. Отметим, что  $Z$  метод имеет ряд заметных недостатков [234-236]. Важнейшей характеристикой, определяемой при использовании этого метода, является значение максимальной температуры перегрева вещества  $T_{max}$ , достигаемое в МД моделировании, которое далее используется для вычисления равновесной  $T_m$  [236]. Точность определения  $T_{max}$  не всегда является удовлетворительной, особенно в экстремальных условиях, так как время ожидания плавления кристалла в данной точке может быть очень большим при МД моделировании [234]. Поэтому для оценки  $T_{max}$  часто используют экстраполяцию. Кроме этого, на результат моделирования может оказывать влияние значение температуры нагрева электронов. В

первопринципных МД расчётах температура электронов задаётся постоянной в процессе всего моделирования. Однако плавление приводит к скачку температуры вещества, что не учитывается при вычислениях и может повлиять на результат, поскольку приведёт к искажению вклада от энтропии электронов [236]. Поэтому, результаты работы [219] явно требуют дополнительной проверки точности вычисления кривой плавления при  $P > 0.2$  ТПа.

Граница раздела гцк-оцк фаз для меди впервые была построена автором в работе [26] с использованием рассчитанных в квазигармоническом приближении фононных спектров. В статье [219] эта граница определена инверсным Z методом, а в [205] использовался метод термодинамического интегрирования. Как видно из рис. 2.37, все вычисленные границы раздела гцк-оцк фаз достаточно неплохо согласуются друг с другом. Использование в расчётах МД метода позволяет полностью учесть ангармонические эффекты, что недоступно квазигармоническим расчётам. Тем не менее, наши результаты дают вполне адекватную оценку линии раздела фаз, указывая на неплохую точность вычислений. Более того, авторы недавних измерений [191], используя серию квазиизоэнтропических экспериментов, уточнили область существования гцк структуры меди при давлениях выше 0.4 ТПа (квадраты на рис. 2.37). Исходя из сравнения с результатами [191], на данный момент можно говорить, что наша кривая лучше соответствует эксперименту, чем линия из работы [219] и, по-видимому, является вполне правдоподобной оценкой границы раздела гцк-оцк фаз.

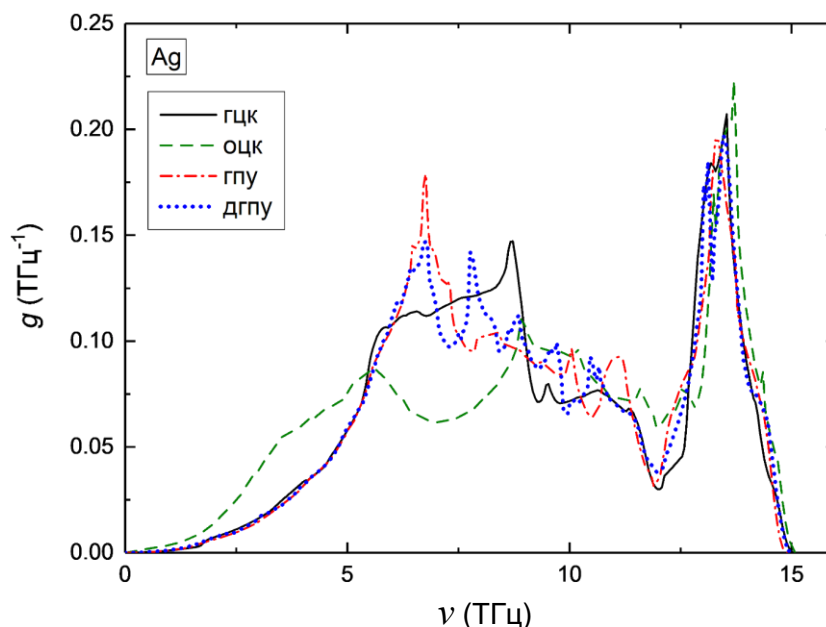


Рис. 2.38 – Плотность состояний фононов рассмотренных кристаллических структур Ag при  $V/V_0=0.6$  ( $P \approx 220$  ГПа).

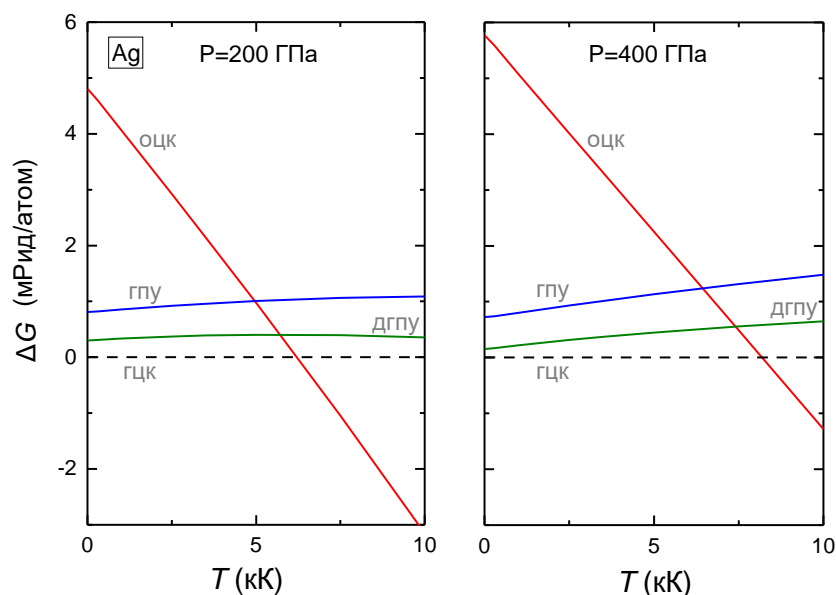


Рис. 2.39 – Разность потенциалов Гиббса рассмотренных структур серебра (относительно гцк фазы) в зависимости от температуры кристалла при давлении 200 ГПа и 400 ГПа (левая и правая панели, соответственно).

Рассмотрим далее серебро. Проведённые расчёты показывают, что структурное поведение Ag на фазовой диаграмме до давлений  $\sim 500$  ГПа подобно поведению меди. При низких давлениях оцк структура серебра является динамически неустойчивой, однако она приобретает устойчивость уже при  $P \approx 100$  ГПа. На рис. 2.38 показано сравнение фононных плотностей состояний рассмотренных кристаллических фаз Ag для  $V/V_0 = 0.6$  ( $P \approx 220$  ГПа). Как видно из этого рисунка, общая картина состояния колебательных спектров серебра схожа с таковой для меди (рис. 2.35). Структура оцк обладает заметно более мягкими низкочастотными фононными модами по сравнению с более плотноупакованными кристаллическими фазами. Её плотность состояний фононов заметно выше в области низких частот. При  $P > 100$  ГПа вклад в свободную энергию от тепловых колебаний ядер объёмно-центрированной фазы оказывается меньше, чем у других структур, что делает оцк структуру термодинамически более выгодной в случае высоких температур, хотя при  $T = 0$  она заметно превосходила по энергии другие фазы (см. рис. 2.24). На рис. 2.39 представлены рассчитанные значения потенциалов Гиббса в зависимости от  $T$  различных структур Ag при давлениях 200 и 400 ГПа. Видно, что структура оцк при высоких температурах обладает более низкой энергией по сравнению с другими кристаллическими фазами.

Рисунок 2.40 демонстрирует  $PT$ -диаграмму серебра. Как видно, вычисленная нами кривая плавления вполне хорошо согласуется с имеющимися экспериментальными данными. В отличие от меди (рис. 2.37), в случае Ag мы имеем дополнительную кристаллическую фазу на  $PT$ -диаграмме. Выше 0.5 ТПа при  $T < 11$  кК существует область стабильности дгпу фазы. Граница раздела гцк-дгпу имеет довольно резкий положительный

наклон и пересекает линию раздела гцк-оцк фаз примерно при 1.45 ТПа. В случае высоких давлений и температур оцк структура является энергетически наиболее выгодной по сравнению с другими рассмотренными структурами, что хорошо видно на представленной  $P$ - $T$ -диаграмме.

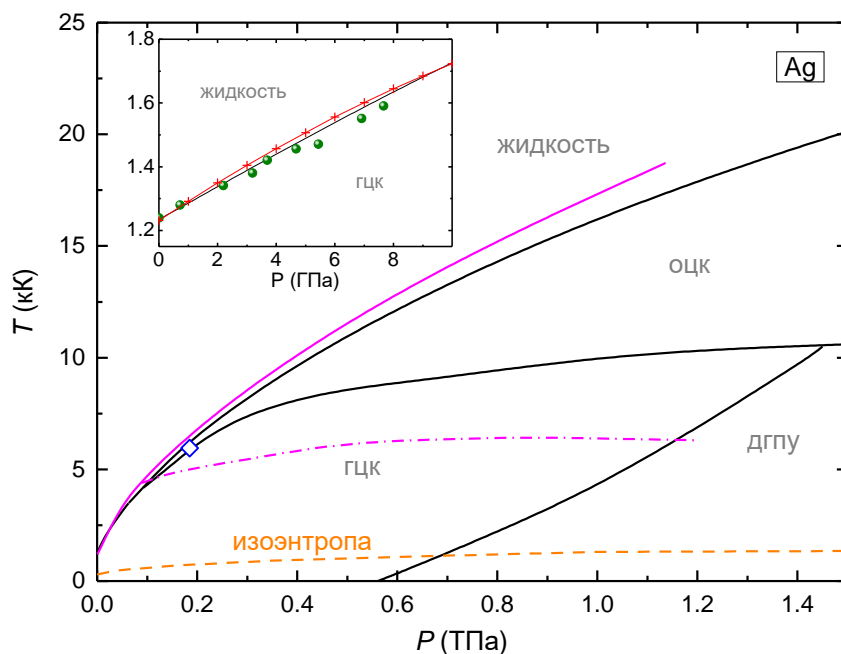


Рис. 2.40 –  $P$ - $T$ -диаграмма серебра. Наши расчёты: черными сплошными линиями показаны границы раздела фаз; штриховая оранжевая линия - нормальная изоэнтропа. Экспериментальные точки на кривой плавления: кружки - [187]; плюсы - [237]; ромб - оценка  $T_m$  из ударно-волновых экспериментов [238]. Другие расчёты: пурпурная сплошная и штрих-пунктирная линии - границы раздела фаз согласно первопринципным МД расчётам [223].

На рис. 2.40 также нанесены результаты расчётов фазовых границ, полученных с помощью первопринципной МД  $Z$  методом [223]. Наша кривая плавления достаточно хорошо согласуется с вычислениями [223]. Так, при  $P=1$  ТПа разность температур плавления менее 8%, что заметно контрастирует с результатами, полученными для меди тем же  $Z$  методом (рис. 2.37). В дальнейшем мы ещё будем проводить сравнения с подобными расчётами для других металлов, поскольку данный подход часто используется некоторыми исследователями. Он относительно прост для вычислений по сравнению с другими методами определения границ раздела фаз. Как видно из рис. 2.40, рассчитанная в [223] (дгпу структуру в этой работе не рассматривали) линия раздела гцк-оцк фаз заметно отличается от нашей линии выше 0.2 ТПа. С одной стороны, здесь также могут проявляться недостатки  $Z$  метода подобно тем, которые мы указали ранее. С другой стороны, квазигармонический подход также имеет существенный недостаток (отсутствие полного учёта ангармонических эффектов) в расчётах при высоких температурах. Поэтому, для

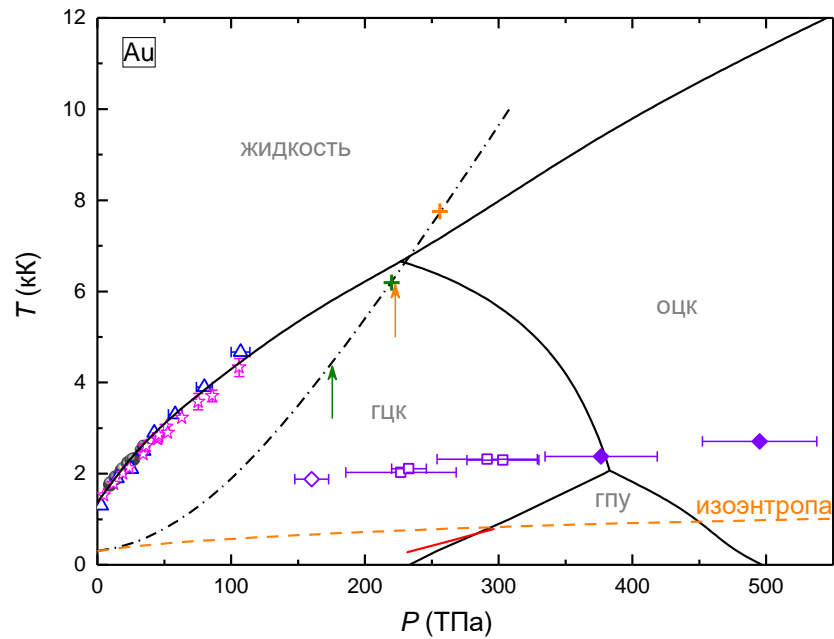


Рис. 2.41 –  $PT$ -диаграмма золота. Наши расчёты: черными сплошными линиями показаны границы раздела фаз; штрих-пунктирная линия - УА; штриховая оранжевая линия - нормальная изоэнтропа. Экспериментальные точки на кривой плавления: кружки - [239]; звёзды - [240]. Зелёный и оранжевый плюс - оценка начала плавления при ударном сжатии из экспериментов [201] и [200], соответственно. Стрелками отмечено давление перехода гцк→оцк по данным экспериментов [201] (зелёная) и [200] (оранжевая). Треугольники - плавление по данным первопринципных МД расчётов [240]. Красная линия - граница раздела гцк-гпу фаз из измерений [54]. Ромбы и квадраты - область существования гцк (открытый ромб), смеси гцк+оцк (квадраты) и оцк (ромбы) фаз в квазиизоэнтропическом эксперименте [190].

более чёткого понимания ситуации необходимо проведение дополнительных вычислений, например, методом ТД интегрирования, а также EXAFS экспериментов, подобных [191].

Рассмотрим  $PT$ -диаграмму золота. Рисунок 2.41 демонстрирует вычисленную нами фазовую диаграмму вместе с имеющимися экспериментальными и другими расчётными данными. Кривая плавления в работе [240] была получена с помощью первопринципных МД расчётов и двухфазного моделирования. Как видно, наша кривая  $T_m(P)$  вполне хорошо согласуется с результатами МД моделирования и экспериментом. Расчёты представленной работы показывают, что область существования гпу структуры Au на  $PT$ -диаграмме ограничена сверху температурой примерно 2 кК, выше этого значения наблюдается прямой переход гцк→оцк. Мы неплохо воспроизводим линию раздела гцк-гпу фаз, измеренную в [54]. Точки на рис. 2.41, относящиеся к квазиизоэнтропическому эксперименту [190], дают примерный ориентир области существования гцк структуры, смеси гцк+оцк, а также чистой оцк фазы на  $PT$ -диаграмме. Значения  $T$  в этих точках является оценкой температуры снизу, более точные измерения могут заметно скорректировать их [191]. Тем не менее, измерения [190] подтверждают существование прямого гцк→оцк перехода в золоте при высоких

температурах. Рассчитанная нами кривая раздела гцк-оцк фаз вполне неплохо согласуется с экспериментом [190].

Как отмечалось ранее, результаты динамических экспериментов [200] и [201] по измерению давления структурного гцк→оцк перехода на ударной адиабате достаточно сильно отличаются друг от друга (отмечены стрелками на рис. 2.41). Более того, в этих экспериментах заметно различаются и давления начала плавления вещества на УА (отмечены плюсами на рис. 2.41). В [201] получена оценка ~220 ГПа, а в [200] начало плавления происходит примерно между 250 и 262 ГПа. Причину такого расхождения понять достаточно трудно, особенно если учесть, что оба эксперимента были выполнены на одной и той же экспериментальной установке Аргоннской национальной лаборатории [241]. Наши расчёты указывают, что плавление золота в ударных волнах начинается при ~233 ГПа. Для прояснения ситуации здесь, очевидно, необходимы дополнительные независимые измерения как при ударном, так и при безударном сжатии Au. Эта необходимость обусловлена ещё и тем, что в недавнем квазиизоэнтропическом эксперименте [242] (установка NIF) с применением рентгеноструктурного анализа, в сжатом золоте не было обнаружено никаких кристаллических структур кроме гцк до давлений 500 ГПа. Однако в этих измерениях облучаемая мишень представляла собой слойку из двух металлов Au/Ta (Ta/Au) и, как отмечают авторы, не во всех случаях удавалось наблюдать дифракционные пики структур того или иного металла в различных сериях экспериментов. Отметим также, что кроме нас структурный переход в оцк фазу при давлениях ниже 1 ТПа и  $T=0$  в золоте был предсказан также в теоретической работе [243]. Автор этой работы оценил величину давления данного перехода примерно в 400 ГПа, которое близко к нашему значению (рис. 2.41).

В заключение отметим следующее. На основании выполненных расчётов продемонстрировано, что в меди, серебре и золоте существует структурный переход при высоких  $P$  и  $T$ . Его присутствие явно фиксируется на ударной адиабате всех трёх металлов. Новой фазой во всех трёх металлах является оцк структура. Полученные результаты также подтверждаются рядом экспериментальных наблюдений. Несмотря на высокие температуры, квазигармоническое приближение даёт вполне удовлетворительные результаты по оценке границы раздела гцк-оцк фаз по сравнению с другими типами расчётов и экспериментами. Этот факт говорит о том, что в некоторых случаях данное приближение можно эффективно использовать для предсказания структурной стабильности сжатых металлов не только для низких, но и для высоких температур.

## 2.3 Никель, палладий, платина

В данной главе мы рассмотрим поведение под давлением Ni, Pd и Pt. Первопринципные исследования структурных изменений при экстремальных условиях рассматриваемой тройки металлов до недавнего времени были относительно немногочисленны. Наиболее изученным, пожалуй, является никель, поскольку его поведение при высоких  $P$  и  $T$  связано с исследованием планетарных недр, где этот металл обычно является одной из компонент ядра планеты. Структурная стабильность никеля под давлением и нулевой температуре изучалась в теоретических работах [53,244,245]. Авторы [244,245] проводили исследования до давлений около 0.3 ТПа и не обнаружили каких-либо структурных изменений. Значительно более высокие давления были достигнуты в расчётах [53], где предсказано, что при  $P$  выше 6.3 ТПа и  $T=0$  К в Ni будет происходить переход в гпу структуру. В свою очередь статические эксперименты [246] не обнаружили каких-либо структурных превращений до давлений 0.37 ТПа при комнатной температуре.

Фононные спектры, термодинамические и магнитные свойства никеля до давлений 0.1 ТПа были рассчитаны в работе [247]. Исследования показали сохранение стабильности магнитной гцк фазы и постепенное уменьшение магнитного момента с ростом сжатия вещества. Эволюцию магнитных свойств Ni при более высоких давлениях также изучали в теоретических и экспериментальных работах [53,248,249]. Эксперименты [248,249] показывают, что данный металл остаётся ферромагнетиком по крайней мере до  $P=0.26$  ТПа. Первопринципные расчёты [53] дают оценку давления около 1 ТПа, при котором происходит полная потеря магнитных свойств Ni.

Особое внимание уделялось изучению кривой плавления никеля. Данные ранних статических экспериментов в алмазных наковальнях с подогревом [250,251] (использовался оптический метод для определения плавления) не согласовались с результатами первопринципных расчётов [71,252] и ударно-волновыми данными [253]. Полученные в [71,252,253] значения температуры плавления при  $P$  выше 20 ГПа были заметно больше, чем в экспериментах [250,251]. Однако недавние результаты статических измерений [254,255], которые использовали рентгеновские методы исследования структуры вещества, показали очень хорошее согласие с данными [71,252,253].

Первопринципные исследования относительной структурной устойчивости Pd ранее были выполнены в работах [256,257]. Результаты этих расчётов показывают, что гцк фаза указанных металлов является термодинамически наиболее стабильной, по крайней мере, до давлений 1 ТПа при  $T=0$ . Экспериментальные исследования структурной стабильности при комнатной температуре, ограниченные давлениями 182 ГПа, также не показывают каких-

либо структурных переходов [192,258,259]. Измерения кривой плавления Pd выполнены в работе [251] и ограничены достаточно низкими давлениями,  $< 30$  ГПа.

Структурное поведение платины в случае высоких  $P$  и  $T$  изучалось из первых принципов в работах [233,260]. В статье [233], с использованием расчётов методом первопринципной молекулярной динамики, было выдвинуто предположение о возможности существования так называемой случайно разупорядоченной гексагональной плотноупакованной структуры (ргпу) при давлениях выше 40 ГПа и температурах  $>3$  кК. Фаза ргпу представляет собой структуру, где гексагональные слои атомов располагаются вдоль оси  $c$  в случайной последовательности [261] так, что периодичность вдоль этой оси оказывается нарушенной. Однако позже, в статических экспериментах на алмазной наковальне с подогревом [260], а также в ударно-волновых исследованиях [202] не было обнаружено каких-либо фазовых переходов до максимально достигнутого  $P \approx 380$  ГПа. С другой стороны, в теоретической работе [24] указано, что при давлении около 2 ТПа и нулевой температуре оцк структура становится энергетически более выгодной, чем гцк Pt. Структурный переход из гцк в оцк фазу при сильном сжатии платины предсказывали также и более ранние расчёты [262].

Для вычислений свойств Ni, Pd и Pt в представленной работе были выбраны следующие внутренние параметры метода FP-LMTO. К валентным электронам в расчётах отнесены электроны уровней  $3s, 3p, 3d, 4s$  для никеля,  $4s, 4p, 4d$  - для палладия,  $5s, 5p, 4f, 5d$  - для платины. Вычисления, относящиеся к гцк структуре никеля, выполнены с учётом и без учёта спиновой поляризации. При интегрировании по зоне Бриллюэна использовалась следующая сетка по  $\vec{k}$ -пространству:  $30 \times 30 \times 30$  для кубических структур и  $30 \times 30 \times 18$  для гексагональных. В случае определения фононных частот для кубических структур сетка по  $\vec{q}$ -точкам была выбрана равной  $10 \times 10 \times 10$ , для гексагональных структур -  $10 \times 10 \times 6$ . Энергия обрезания при переразложении базисных функций в виде набора плоских волн в междоузельной области масштабировалась в зависимости от сжатия вещества и была не менее 900 эВ. Набор базисных функций ограничивался орбитальным моментом  $l_{\max}^b=3$  для Ni, Pd и  $l_{\max}^b=4$  для Pt. Разложение по сферическим гармоникам зарядовой плотности и потенциала было выполнено до момента  $l_{\max}^w=7$ . Параметр  $c/a$  гексагональных структур всегда оптимизировался. В случае никеля для расчётов был выбран ОК функционал PBE [41], для остальных металлов наиболее подходящим оказался функционал PBEsol [43]. Равновесный удельный объём  $V_0$  при нормальных условиях всех рассмотренных элементов удалось воспроизвести с точностью не хуже 1% в сравнении с экспериментом. Для демонстрации точности расчётов фононного спектра на рисунке 2.42 показаны вычисленные в данной работе спектры Ni, Pd и Pt в сравнении с экспериментом ( $P=0$ ).

Видно, что полученные нами спектры хорошо согласуются с экспериментальными данными. Основные результаты наших исследований изложены в работах [24,26,28,53].

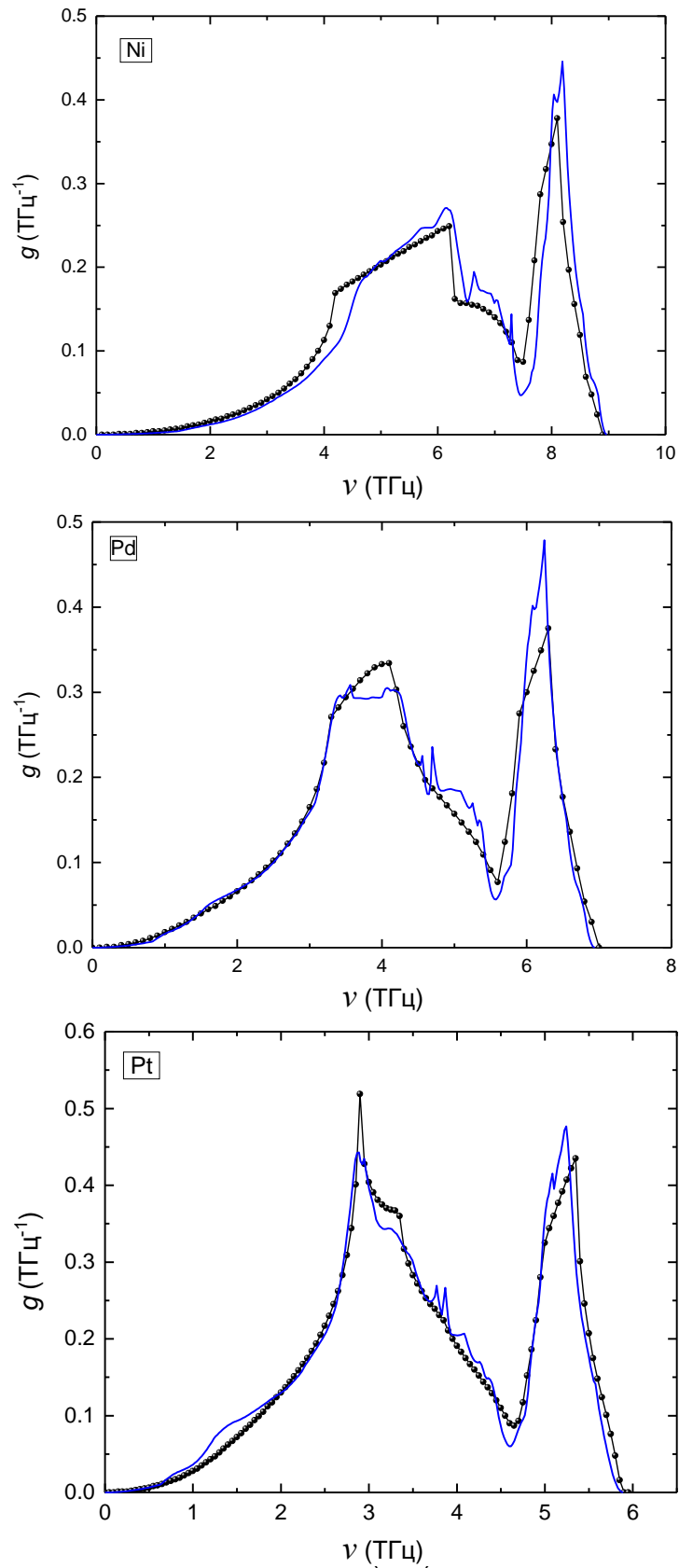


Рис. 2.42 – Плотность состояний фононов Ni, Pd и Pt. Чёрные кружки, соединённые линией - данные экспериментов при  $P=0$  [150], синие линии - наш расчёт ( $V/V_0=1$ ).

### 2.3.1 Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$

Рассмотрим относительную устойчивость различных кристаллических структур Ni, Pd и Pt. На рис. 2.43 изображены рассчитанные энергии различных фаз никеля относительно энергии гцк структуры. Как видно, наиболее устойчивая в случае относительно низких  $P$  магнитная гцк<sub>м</sub> структура с ростом сжатия переходит в немагнитную гцк фазу при  $P > 0.6$  ТПа. Дальнейшее увеличение давления приводит сначала к переходу в дгпу ( $P \approx 8.5$  ТПа), а затем в гпу структуру ( $P \approx 9.9$  ТПа). Отметим, что оцк фаза при  $T=0$  К энергетически наименее выгодна по сравнению с другими рассмотренными плотноупакованными фазами, однако, для  $P < 2$  ТПа различия в энергиях относительно небольшое ( $< 6$  мРид/атом, т.е. менее 90 К). Аналогичная ситуация наблюдалась ранее в случае меди и серебра (см. рис. 2.23 и 2.24).

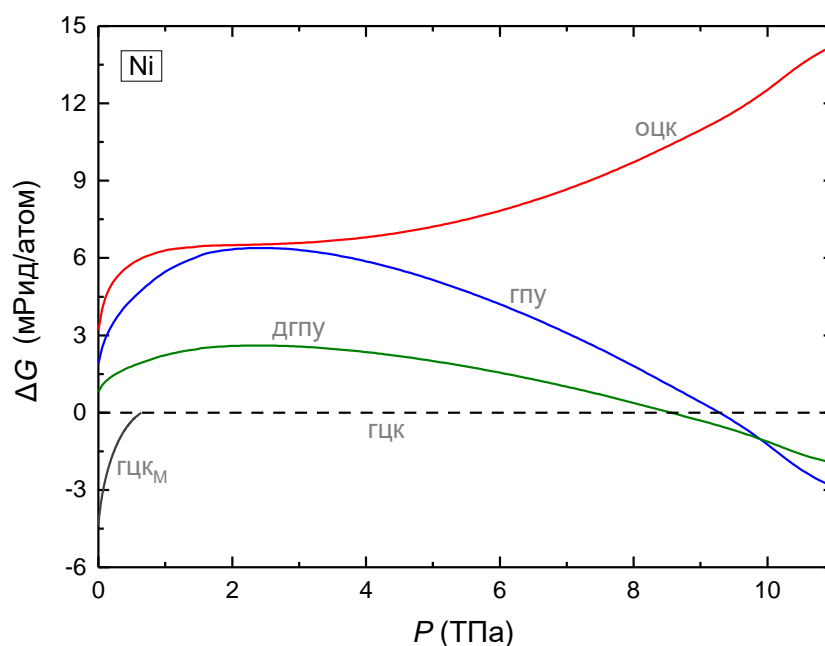


Рис. 2.43 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз никеля при высоких давлениях и нулевой температуре. Расчет с учётом спиновой поляризации обозначен гцк<sub>м</sub>.

В свою очередь, у палладия и платины при сжатии до нескольких ТПа наблюдается только один структурный переход в оцк фазу (рис. 2.44 и 2.45). Структурное поведение Pd под давлением очень сходно с поведением платины. Давление гцк→оцк перехода в случае палладия равно 1.9 ТПа, что близко к значению аналогичного перехода в Pt (около 2 ТПа). При этом масштаб изменения энергий различных фаз при  $P < 1$  ТПа в платине больше примерно в 2 раза, чем у Pd, что, как будет показано несколько ниже, оказывает влияние на относительную устойчивость кристаллических структур при высоких температурах. Здесь также отметим наличие у Pd и Pt термодинамически стабильной оцк структуры под

давлением, подобно золоту и другим исследованным ранее металлам. Как можно заметить, объёмно-центрированная кубическая структура довольно часто становится наиболее стабильной фазой при сильном сжатии вещества.

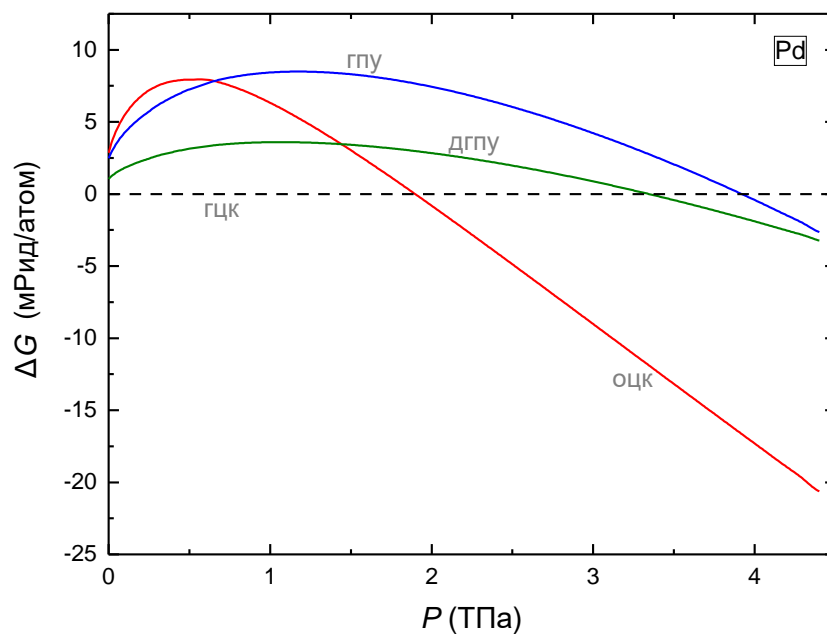


Рис. 2.44 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз палладия при высоких давлениях и нулевой температуре.

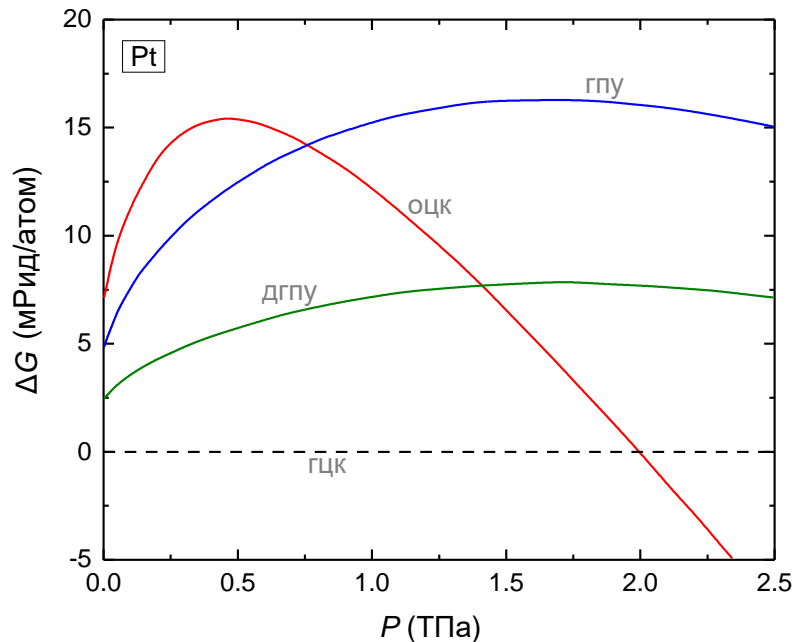


Рис. 2.45 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз платины при высоких давлениях и нулевой температуре.

### 2.3.2 Изотермическое и ударное сжатие

Обратимся теперь к изотермическому и ударно-волновому сжатию Ni, Pd и Pt. На рис. 2.46 показаны результаты изотермического сжатия для никеля. Видно, что расчётная изотерма 300 К хорошо совпадает с имеющимися экспериментальными данными до высоких давлений. Как и для меди, мы получили хорошее согласие вычисленной изотермы с данными из УРС Кормера и др. [212] до очень высоких давлений (~800 ГПа). УРС [212] был построен по данным серии ударно-волновых экспериментов. Хорошее согласие свидетельствует о надёжности экспериментов и высоком качестве построенного уравнения состояния.

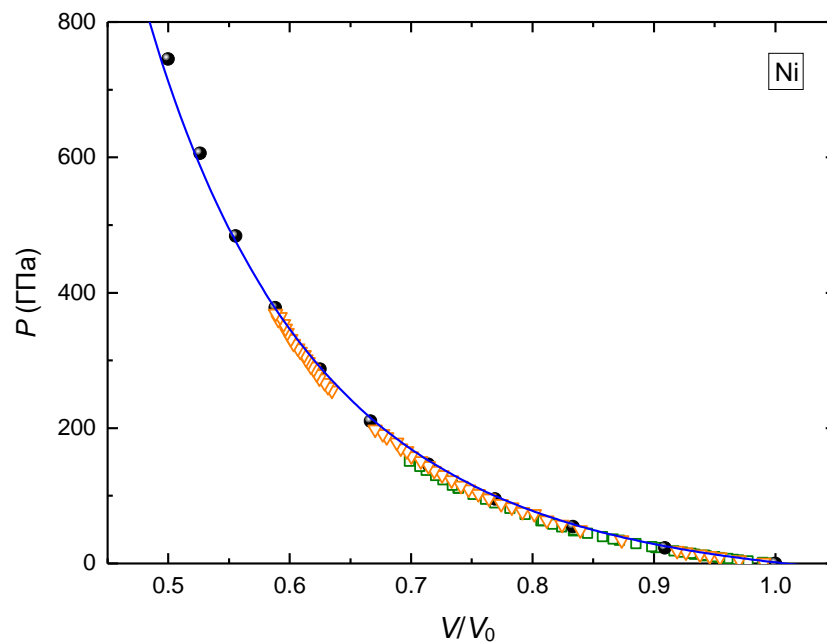


Рис. 2.46 – Зависимость давления от относительного удельного объёма никеля при комнатной температуре. Синяя линия - наш расчёт. Символы - эксперименты: квадраты - [193]; треугольники - [246]; кружки - нулевая изотерма по данным экспериментального УРС [212].

На рис. 2.47 представлена изотерма 300 К палладия. В целом имеется неплохое согласие полученной нами кривой  $P(V/V_0)$  с экспериментом. Однако при  $P > 110$  ГПа отклонение расчёта и экспериментальных данных возрастает и достигает примерно 6% при давлении 180 ГПа. Так как выше 100 ГПа имеются только одни измерения, здесь необходимы дополнительные эксперименты для прояснения ситуации. Сравнение с другими первопринципными вычислениями демонстрируют также неоднозначную картину. Расчёты [257] с увеличением сжатия Pd дают заметно завышенное значение давления на изотерме по сравнению с экспериментом, нашими расчётами, а также вычислениями [256] (рис. 2.47). Мы и авторы [256] использовали в своей работе градиентное приближение для ОК функционала, тогда как расчёты [257] были выполнены

в приближении локальной плотности LDA, что могло повлиять на результат наряду с другими факторами. Результаты наших вычислений очень хорошо согласуются с данными работы [256].

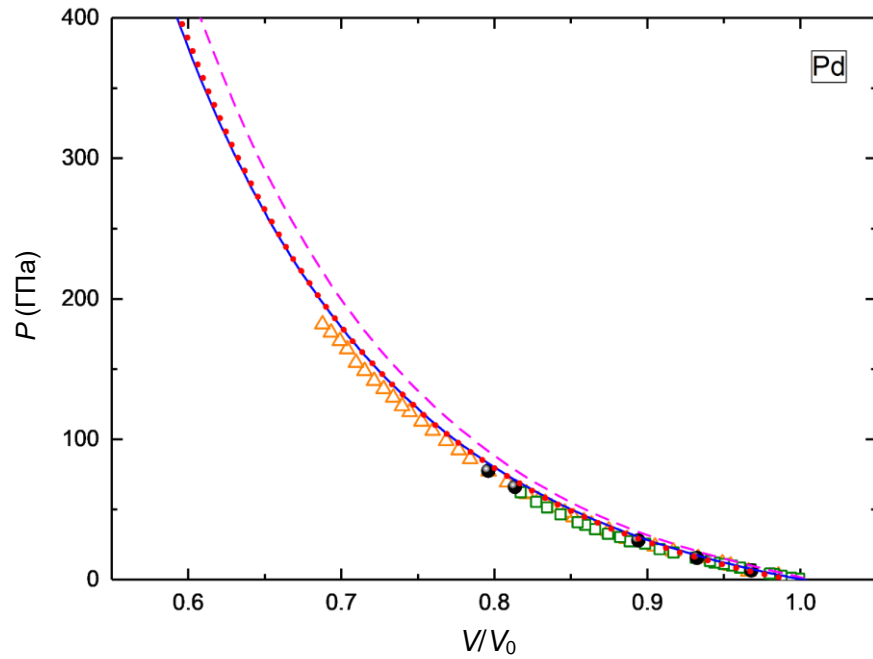


Рис. 2.47 – Зависимость давления от относительного удельного объёма палладия при комнатной температуре. Синяя линия - наш расчёт. Символы - эксперименты: квадраты - [258]; кружки - [192]; треугольники - [259]. Штриховая линия - расчёт [257], точечная линия - расчёт [256].

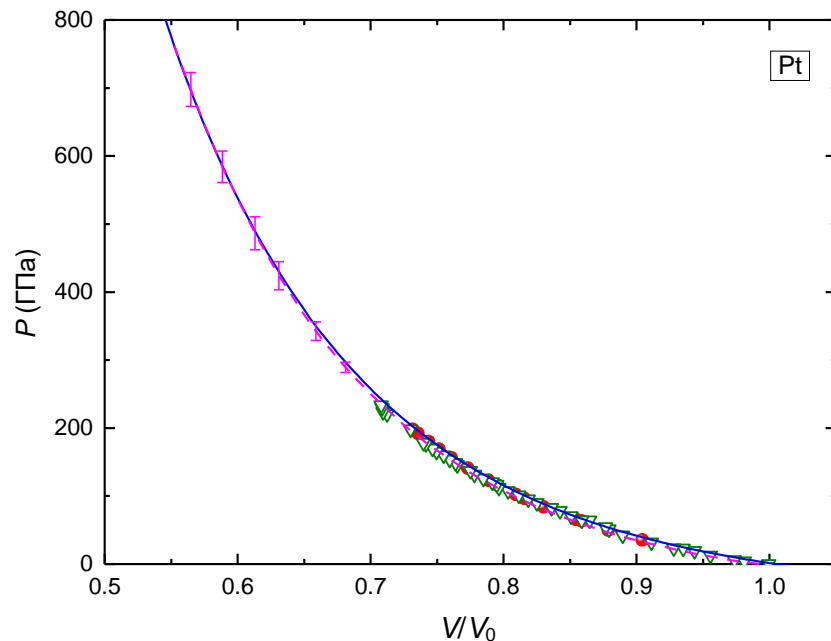


Рис. 2.48 – Зависимость давления от относительного удельного объёма платины при комнатной температуре. Синяя линия - наш расчёт. Символы - статические эксперименты: кружки - [263]; треугольники - [215]. Пурпурная штриховая линия с воротами ошибок - изотерма из квазиизэнтропического эксперимента [216].

В случае платины (рис. 2.48) картина сравнения с экспериментальными данными более однозначная. Из рис. 2.48 видно, что рассчитанная нами изотерма 300 К очень хорошо согласуется со всеми имеющимися экспериментами до самых высоких давлений в несколько сот ГПа. Хорошее согласие подтверждает качество проведённых вычислений.

Рассмотрим далее ударно-волновое сжатие Ni, Pd и Pt. Как показали наши недавние теоретические исследования [26,28], во всех трёх рассмотренных металлах существует структурный переход из гцк фазы в оцк при высоких давлениях и температурах. Механизм стабилизации оцк структуры в Ni, Pd и Pt схож с таковым для меди и серебра, то есть более мягкие низкочастотные фононные моды. Как показали вычисления [28], ударная адиабата будет пересекать границу гцк→оцк перехода в никеле. В платине этого не произойдёт [26]. Для палладия ситуация неоднозначная, что будет подробно обсуждаться в главе о *PT*-диаграммах.

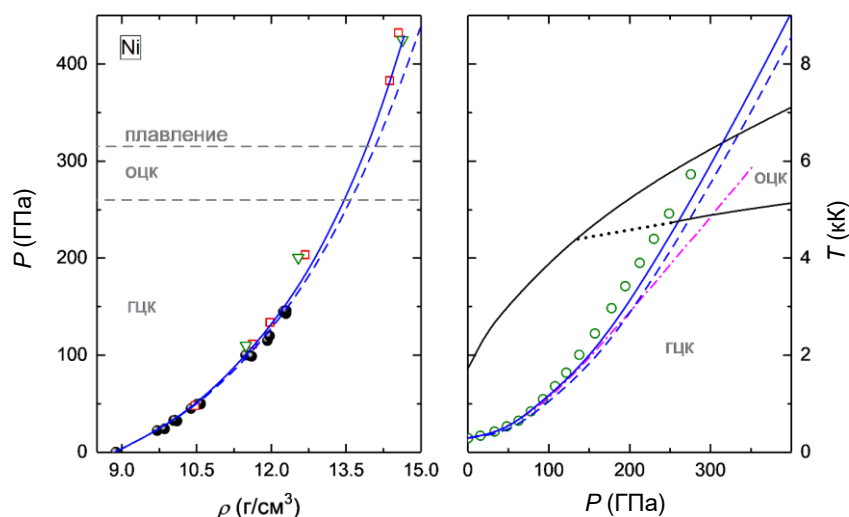


Рис. 2.49 – Ударная адиабата никеля в координатах *P*- $\rho$  и *P*-*T*. Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Символы - эксперименты: закрытые кружки - [159]; квадраты - [160]; треугольники - [264]. Открытые кружки и штрих-пунктирная линия - расчёты по двум УРС [224] и [253], соответственно. Чёрные линии в координатах *P*-*T* показывают границы раздела фаз по данным наших расчётов.

Рисунок 2.49 показывает вычисленную УА никеля вместе с имеющимися экспериментальными данными и расчётами по УРС [224,253]. Уравнения состояния были построены на основе различных измерений, в том числе ударно-волновых. Видно, что обе наши кривые (КГФ приближение и модель Дебая) неплохо согласуются друг с другом. Отличия небольшие и сравнимы с разбросом точек из различных экспериментов. Кривая, полученная в КГФ приближении, вполне хорошо согласуется с данными УРС [224] в *P*-*T* координатах (рис. 2.49, правая панель). Для кривой, полученной по модели Дебая, здесь согласие несколько хуже. УРС [253], по всей видимости, систематически недооценивает температуру кристалла на УА выше давлений 200 ГПа.

Как видно из рис. 2.49, ударная адиабата никеля пересекает границу раздела гцк-оцк фаз примерно при  $P \approx 260$  ГПа. К сожалению, экспериментальные данные в этой области давлений вплоть до плавления Ni отсутствуют, и здесь необходимо проведение дополнительных измерений для обнаружения указанного перехода. По нашим данным, никель начинает плавиться в ударных волнах при давлении около 315 ГПа. Это процесс также пока не зафиксирован в эксперименте. Оценки УРС [224,253] начала плавления на УА сильно отличаются друг от друга и попадают в интервал от 278 ГПа до 350 ГПа.

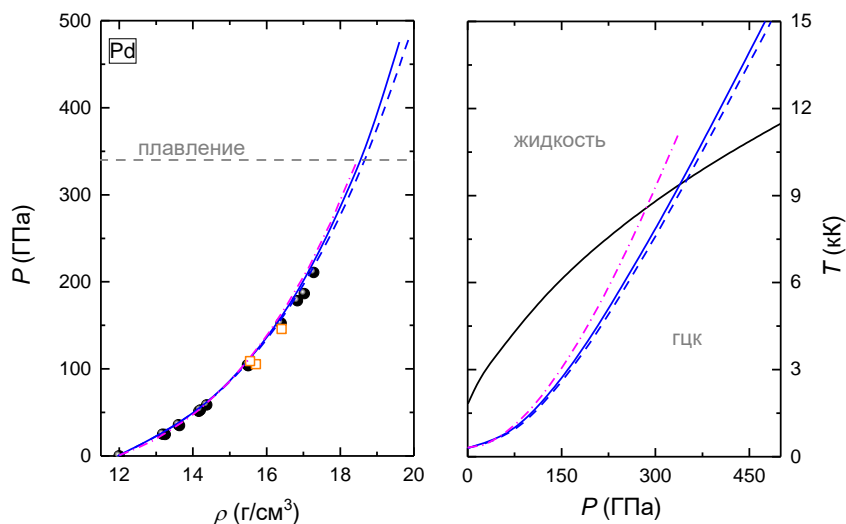


Рис. 2.50 – Ударная адиабата палладия в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Кружки - эксперименты [159], квадраты - измерения [264]. Штрих-пунктирные линии - первопринципные расчёты в квазигармоническом приближении [257]. Чёрная линия в  $P$ - $T$  координатах показывает кривую плавления по данным наших расчётов.

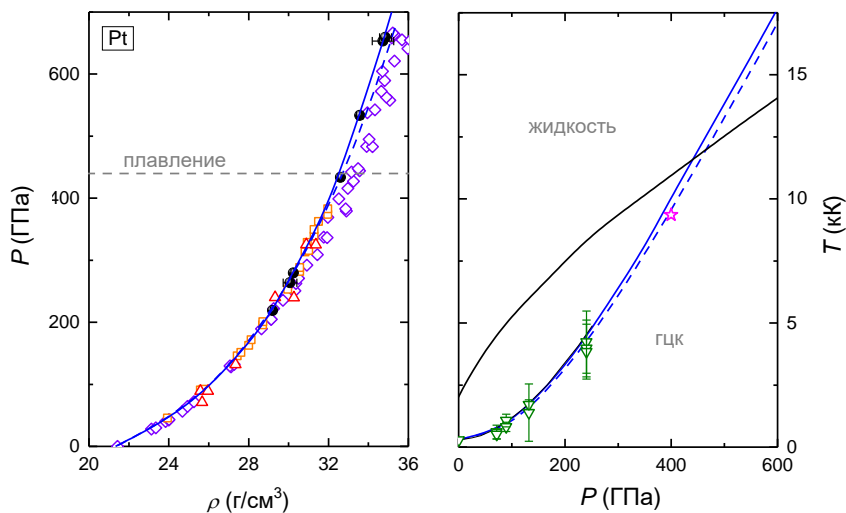


Рис. 2.51 – Ударная адиабата платины в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Символы - экспериментальные данные: ромбы - [159]; треугольники - [160]; квадраты - [202]; кружки - [265]; перевернутые треугольники - [266]. Звезда - оценка из теоретической работы [267]. Чёрная линия в  $P$ - $T$  координатах показывает кривую плавления по данным наших расчётов.

На рис. 2.50 и 2.51 представлены ударные адиабаты палладия и платины, соответственно. Для Pd экспериментальных и расчётных данных относительно мало. Снова отметим хорошее согласие между вычислениями в КГФ приближении и моделью Дебая (1.4.26)-(1.4.32). Сравнение УА в  $P$ - $\rho$  координатах показывает неплохое согласие наших расчётов с имеющимися измерениями и результатами теоретической работы [257]. В координатах  $P$ - $T$  согласие с [257] хуже, видна переоценка температуры в этих расчётах на УА при  $P > 150$  ГПа. Наши оценки показывают, что, если палладий будет плавиться из гцк фазы, то давление начала плавления равно примерно 340 ГПа ( $T \approx 9.4$  кК).

Платина, в свою очередь, достаточно интенсивно изучалась в экспериментах с ударными волнами. Рассмотрим сначала УА в  $P$ - $\rho$  координатах. Как видно из рис. 2.51 (левая панель), имеется хорошее согласие наших расчётов с экспериментами [160,202,265]. Данные [159] при давлениях выше 300 ГПа систематически занижают давление на УА по сравнению с другими представленными результатами. Более поздние измерения [202,265] демонстрируют более “жесткую” ударную адиабату платины. В  $P$ - $T$  координатах (рис. 2.51, правая панель), кроме наших расчётов, имеется точка на УА по данным УРС [267], а также оценка температуры при ударном сжатии по результатам EXAFS экспериментов [266]. Как видно из приведённого сравнения, представленные здесь расчёты хорошо согласуются с обозначенными данными. Аналогично палладию, плавление на УА Pt пока не было зафиксировано экспериментальными методами [202]. Тем не менее, результаты работы [202] показывают, что плавление при ударном сжатии этого металла не происходит, по крайней мере, до давлений 383 ГПа. Наши вычисления дают оценку начала плавления данного металла при  $P \approx 440$  ГПа и  $T \approx 11.5$  кК.

### 2.3.3 Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука

Рассмотрим результаты расчётов упругих констант и скоростей звука в никеле, палладии и платине. В таблице 2.3 представлены определённые в данной работе величины  $C_{ij}$ , а также объёмный модуль сжатия этих металлов при  $V/V_0=1$ . Из таблицы видно, что отклонение рассчитанных значений упругих констант от экспериментальных величин не превышает 7%. Данную точность можно считать вполне удовлетворительной. Упругие константы монокристаллов и модули сдвига поликристаллов Ni, Pd и Pt, вычисленные для нескольких значений сжатия кристалла, можно найти в таблицах А.14-А.16 (см. Приложение А). Указанные величины определены только для гцк структур. Как видно из

таблиц А.14-А.16, гцк структура у всех трёх металлов остаётся динамически устойчивой во всём исследованном интервале  $V/V_0$ .

Таблица 2.3 – Упругие константы гцк Ni, Pd и Pt (в ГПа) при равновесном удельном объёме вещества ( $V/V_0=1$ ).  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ .

	Ni		Pd		Pt	
	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [268]	Расчёт ( $T=0$ К)	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [269]	Расчёт ( $T=0$ К)	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [270]	Расчёт ( $T=0$ К)
$C_{11}$	261.2	274.0	234.1	231.7	358.0	359.8
$C_{12}$	150.8	162.4	176.1	177.5	253.6	262.2
$C_{44}$	131.7	132.5	71.2	73.64	77.4	77.2
$C'$	55.2	55.8	29.0	27.1	52.2	48.8
$B$	187.6	199.6	195.4	195.5	288.4	294.7

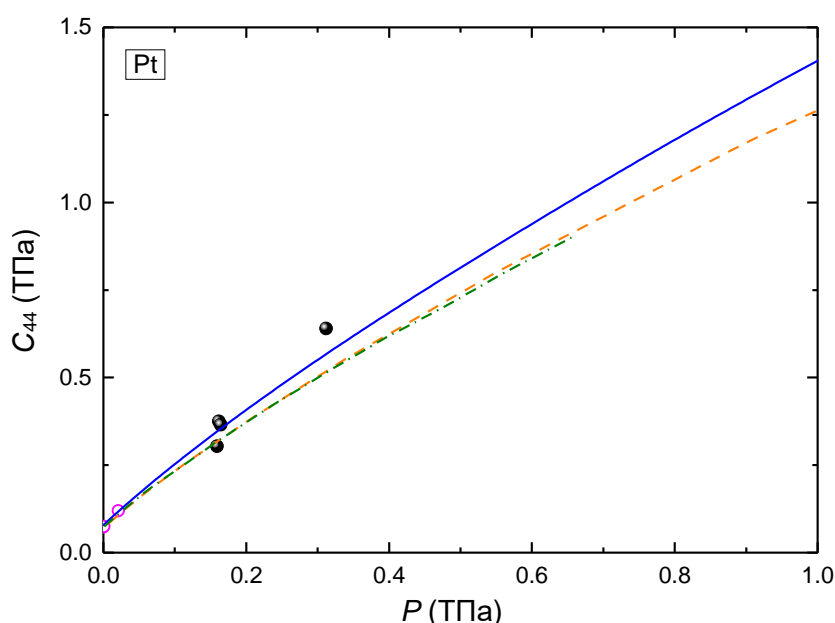


Рис. 2.52 – Зависимость упругой константы  $C_{44}$  платины от давления. Сплошная линия - наш расчёт  $T=0$  К. Открытые кружки - статические эксперименты [271] при комнатной температуре. Закрытые кружки - квазиизоэнтропический эксперимент [272,273]. Штриховая и штрихпунктирная линии - первопринципные расчёты при  $T=0$  К [273] и [274], соответственно.

Недавние квазиизоэнтропические эксперименты [272] позволили измерить зависимость упругой константы  $C_{44}$  от  $P$  для платины вплоть до 310 ГПа [273]. На рис. 2.52 показано сравнение результатов нашего расчёта этой зависимости с экспериментальными данными. Как видно, вычисленная кривая достаточно хорошо согласуется с экспериментальными точками. Отклонение при самом высоком давлении не превышает 12%. Также на рис. 2.52 показаны две кривые  $C_{44}(P)$ , вычисленные в работах [273,274] с использованием метода псевдопотенциала. Сравнение показывает, что результаты наших расчётов несколько лучше согласуются с экспериментом, чем вычисления [273,274]. Расчёты методом псевдопотенциала систематически занижают величину  $C_{44}$  с ростом

давления относительно результатов, полученных в данной работе. Однако отклонение не слишком большое и при 1 ТПа достигает 11%.

В работах [273,274] также были вычислены зависимости от давления упругих констант  $C_{11}$  и  $C_{12}$ . На рис. 2.53 представлено сравнение результатов вычислений этих констант из различных работ. Как видно, наши расчёты очень хорошо согласуются с данными [274]. В свою очередь вычисления [273] при  $P > 0.1$  ТПа систематически занижают значения  $C_{11}$  и  $C_{12}$  по сравнению с нашими результатами и расчётами [274]. Как мы покажем ниже, такое занижение приводит к неудовлетворительной точности расчёта скоростей звука при высоких  $P$ . Причиной видимых отклонений может быть неудачный подбор внутренних параметров метода расчёта, приводящий к снижению точности вычислений при сжатии кристалла, либо технические неточности в процедуре вычисления упругих констант.

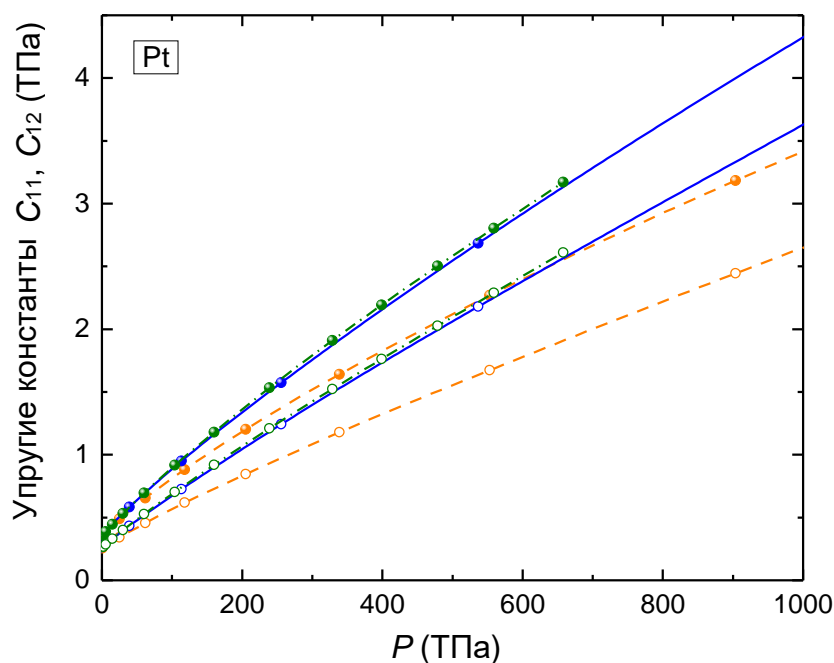


Рис. 2.53 – Зависимость упругих констант  $C_{11}$  и  $C_{12}$  платины от давления при  $T=0$  К. Сплошные линии с кружками - наш расчёт. Штриховые и штрихпунктирные линии с кружками - расчёты [273] и [274], соответственно. Сплошные кружки обозначают вычисления  $C_{11}$ , открытые кружки - вычисления  $C_{12}$ .

Данные по измерениям скоростей звука при ударном сжатии для трёх рассматриваемых металлов скудны, и наши расчёты, в значительной степени, следует считать теоретическими предсказаниями этих величин. На рисунках 2.54-2.56 представлены вычисленные скорости в сравнении с имеющимся экспериментом. В случае никеля, кроме данных справочника [159] при  $P=0$ , имеются результаты для скорости  $V_b$  при безударном сжатии и  $T=0$  из работы Кормера и др. [212], полученные с помощью построенного на основе ударного эксперимента УРС. Как видно из рис. 2.54, наши результаты хорошо согласуются с данными из [159] и [212]. Отметим отличное согласие

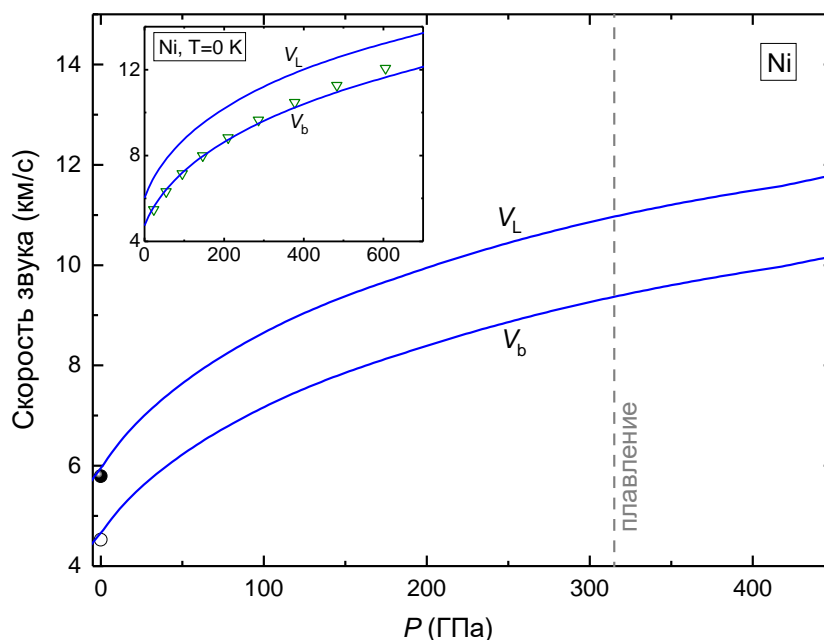


Рис. 2.54 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Ni. Линии - наш расчёт. Кружки - экспериментальные данные [159]. На вставке показаны скорости звука при безударном сжатии Ni и  $T=0$  K. Треугольники - оценка по УРС [212].

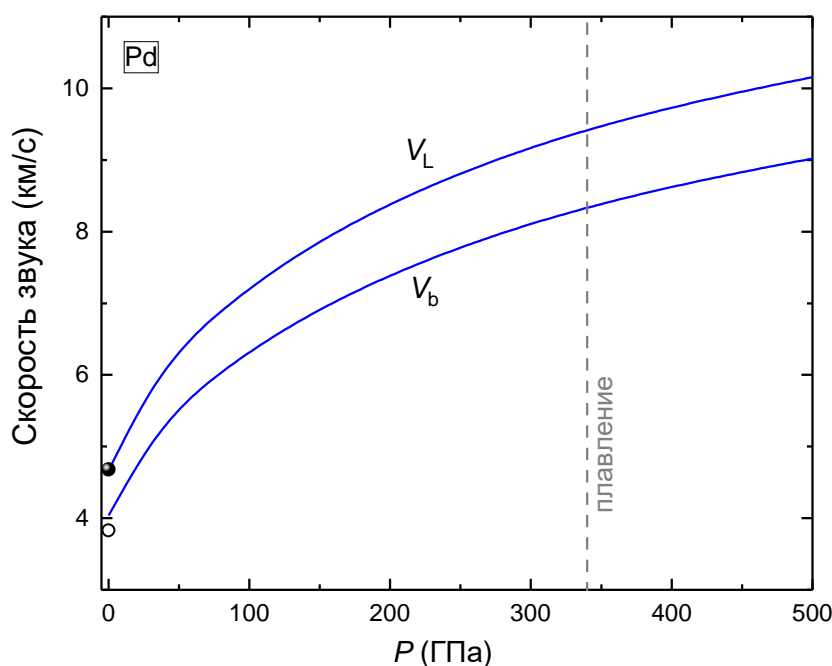


Рис. 2.55 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Pd. Линии - наш расчёт. Кружки - экспериментальные данные [159].

первопринципных расчётов  $V_b(P)$  с точками Кормера до давлений 600 ГПа, что также подтверждает качество построенного УРС.

В случае палладия (рис. 2.55) никаких экспериментальных данных по скоростям звука кроме нулевого давления нет. Тем не менее, развитие техники эксперимента на установке Z и двухступенчатой легкогазовой пушке [129,222] позволяет нам надеяться на новые эксперименты по измерению скоростей звука палладия в будущем.

Рисунок 2.56 представляет данные по скоростям звука для платины. Значения из работ [271] и [275] были определены из измерений упругих констант в статических экспериментах. Как видно из рисунка, наши кривые хорошо согласуются с экспериментальными данными. Здесь также имеется сравнение зависимости  $V_b(P)$  с расчётами по УРС [276], построенному по данным ранних ударных экспериментов. Согласие с нашими первопринципными вычислениями хорошее. Из рис. 2.56 видно, что результаты [273] сильно отклоняются от остальных результатов при высоком давлении. Фактически расчёты [273] хорошо воспроизводят скорости звука только при  $P < 60$  ГПа. Это происходит из-за недостаточной точности расчётов упругих констант (рис. 2.53), как уже было отмечено ранее.

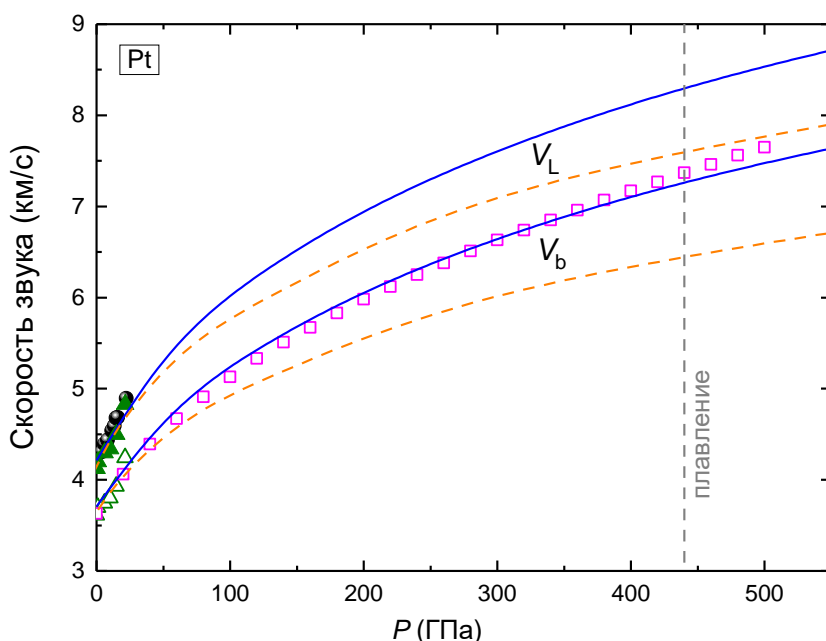


Рис. 2.56 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Pt. Сплошные линии – наш расчёт. Штриховые линии – скорости, рассчитанные по упругим константам из работы [273]. Символы – экспериментальные данные: кружки – [275]; треугольники – [271]; квадраты – оценка по УРС [276].

### 2.3.4 PT-диаграммы Ni, Pd и Pt

На рисунке 2.57 представлена рассчитанная  $PT$ -диаграмма никеля до давлений 1 ТПа. Несмотря на то, что при  $T=0$  оцк структура Ni не является энергетически наиболее выгодной (рис. 2.43), тем не менее, повышение температуры стабилизирует эту фазу, что видно на  $PT$ -диаграмме. Структура оцк реализуется только при  $P > 0.15$  ТПа и  $T > 4$  кК. Как

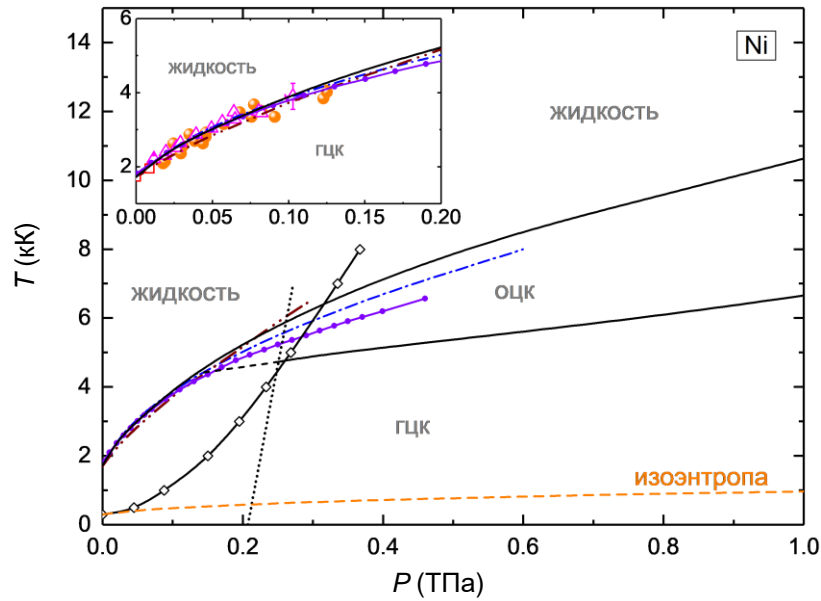


Рис. 2.57 –  $P$ - $T$ -диаграмма никеля. Наши расчёты: черными сплошными линиями показаны границы раздела фаз; штриховая оранжевая линия - нормальная изоэнтропа; ромбы, соединённые линией - УА; точечная линия - граница динамической устойчивости оцк фазы. Экспериментальные точки на кривой плавления (см. вставку): кружки - [254]; треугольники - [255]. Другие кривые плавления: штрих-пунктирная линия с двойной точкой - МД расчёт [277]; точки, соединённые линией - получено на основе УРС [253]; штрих-пунктирная линия - построено на основе УРС [224].

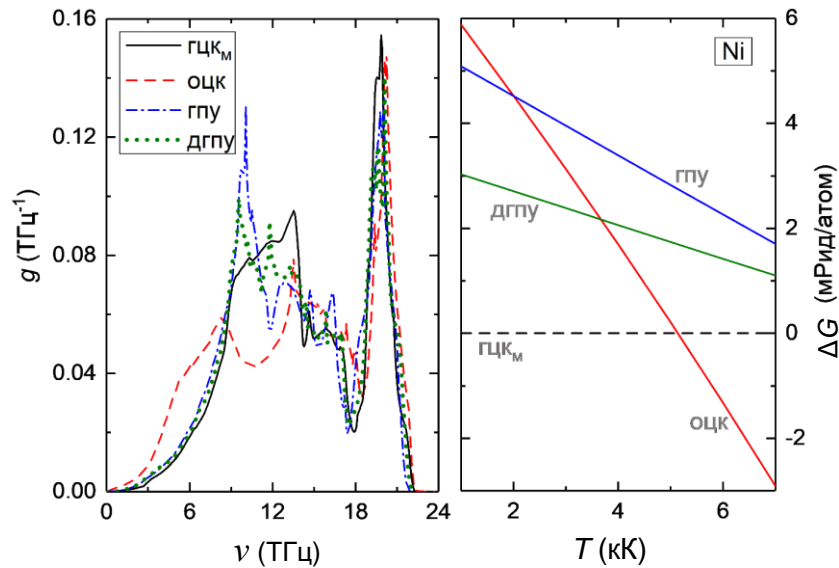


Рис. 2.58 – Левая панель: плотность состояний фононов нескольких кристаллических структур Ni при  $V/V_0=0.6$  ( $P \approx 0.35$  ТПа). Правая панель: разность энергий рассмотренных структур Ni (относительно гцк<sub>м</sub> фазы) в зависимости от температуры кристалла при давлении 0.35 ТПа.

уже отмечалось ранее, механизм термодинамической стабилизации оцк структуры аналогичен таковому для меди и серебра. На рис. 2.58 (левая панель) приведены фоновые плотности состояний для  $V/V_0=0.6$  и  $T=0$  нескольких структур никеля. Видно, что оцк фаза характеризуется повышенной плотностью состояний в низкочастотной части фонового спектра по сравнению с другими фазами. В результате энергия Гиббса оцк структуры с

ростом температуры становится ниже остальных рассмотренных структур, что видно на правой панели рис. 2.58. Переход обусловлен большей энтропией и меньшим вкладом от движения ядер в полную энергию для оцк кристалла по сравнению с другими типами решёток.

Это результат был впервые получен нами в работе [28] и является первым предсказанием подобного рода для никеля. Как видно из рис. 2.57, в рассмотренном интервале давлений оцк фаза расположена по температуре над гцк фазой. Ситуация очень схожа с тем, что обнаружено для Cu и Ag (см. рис. 2.37 и 2.40). К сожалению, ниже определённого значения давления оцк структура теряет динамическую стабильность при  $T=0$ , поэтому для низких  $P$  становится невозможным определить свободную энергию этой фазы в рамках квазигармонического приближения. На рис. 2.57 пунктирная линия показывает границу динамической устойчивости оцк Ni, а кривая раздела гцк-оцк фаз левее этой границы экстраполирована на более низкие давления (короткая штриховая линия). Для определения линии раздела фаз при низких сжатиях требуются более точные расчёты с полным учётом ангармонизма. Учёт дополнительного энтропийного вклада от ангармонических эффектов высокого порядка может изменить поверхность потенциальной энергии кристалла и привести к стабилизации оцк структуры в области низких давлений, как это происходит, например, в титане, цирконии и гафнии [278].

На вставке к рис. 2.57 показано сравнение определённой нами по критерию Линдемана кривой плавления  $T_m(P)$  с имеющимися экспериментальными данными и другими расчётами. Видно, что вычисленная здесь  $T_m(P)$  вполне хорошо согласуется с экспериментом. Расчётные кривые других авторов, полученные либо с помощью МД моделирования [277], либо с использованием полуэмпирических УРС [224,253], также достаточно хорошо согласуются с нашими данными, но выше 0.15 ТПа результаты начинают постепенно отклоняться друг от друга. Согласно нашим расчётам, плавление ударно сжатого никеля должно происходить при  $P \approx 0.315$  ТПа и  $T \approx 6.4$  кК. Заметим, однако, что наличие структурного перехода в новую фазу высокого давления (оцк) должно привести к некоторому увеличению температуры плавления по сравнению с фазой низкого давления (гцк) [219,279]. Судя по положению кривой раздела гцк-оцк фаз, структурный переход будет сложно выявить в экспериментах по квазиизоэнтропическому сжатию, если  $P$ - $T$  траектория в ходе измерений пройдёт достаточно низко (ниже 6 кК).

Выполненные вычисления показывают, что никель в условиях, сходных с реализуемыми в ядре Земли ( $P \sim 0.3$  ТПа,  $T \sim 6$  кК), может иметь кристаллическую структуру оцк, а не гцк, как ожидалось. Возможно, обнаружение гцк  $\rightarrow$  оцк структурного перехода в никеле при высоких  $P$  и  $T$  позволит более точно судить о состоянии железно-никелевого

сплава внутри ядра Земли. Земное ядро, скорее всего, содержит кроме железа ещё и от 5 до 15% никеля [280], и в экстремальных условиях никель, “предпочитающий” оцк фазу, может стабилизировать эту структуру также в сплаве с железом.

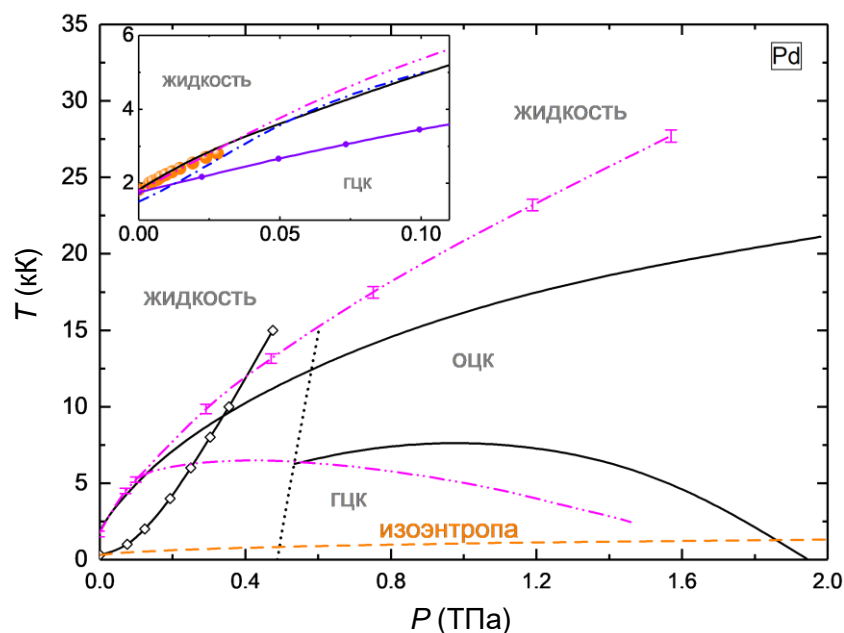


Рис. 2.59 –  $PT$ -диаграмма палладия. Наши расчёты: черными сплошными линиями показаны границы раздела фаз; штриховая оранжевая линия - нормальная изоэнтропа; ромбы, соединённые линией - УА; точечная линия - граница динамической устойчивости оцк фазы. Экспериментальные точки на кривой плавления (кружки, см. вставку) [251]. Штрихпунктирные линии с двойной точкой - границы раздела фаз из работы [279] (Z метод). Другие кривые плавления (на вставке): точки, соединённые линией - МД вычисления [257]; штрихпунктирная линия - МД расчёты [281].

Рассмотрим теперь рассчитанную фазовую диаграмму палладия (рис. 2.59). Ранее мы показали, что, в отличие от никеля, в Pd при нулевой температуре и давлении около 1.9 ТПа происходит структурный переход из гцк в оцк фазу. Как показано на рис. 2.59 линия раздела гцк-оцк фаз с ростом температуры быстро смещается в сторону более низких давлений. В результате при высоких температурах область термодинамической стабильности оцк структуры распространяется значительно ниже давления 1.9 ТПа.

В палладии, как и в никеле для относительно низких  $P$  ( $<0.5$  ТПа), тоже существует граница динамической устойчивости оцк структуры (точечная линия на рис. 2.57). Левее этой границы оцк фаза является динамически нестабильной при  $T=0$ , что не позволяет определить линию раздела гцк-оцк структур для низких сжатий вещества в квазигармоническом приближении. Здесь также требуются более точные расчёты с полным учётом ангармонизма. Тем не менее, общий ход кривой раздела фаз позволяет предположить, что при определённых условиях область существования оцк структуры может опуститься по давлениям заметно ниже 0.5 ТПа и пересечь ударную адиабату.

Совсем недавно в теоретической работе [279] были выполнены расчёты  $PT$ -диаграммы палладия с использованием первопринципной МД и  $Z$  метода. На рис. 2.59 представлены полученные авторами [279] границы раздела фаз. Как видно, наши результаты находятся в качественном согласии с этими расчётами. Действительно, при высоких температурах и давлениях выше 0.1 ТПа в палладии термодинамически наиболее стабильной является структура оцк (рис. 2.59). Граница раздела гцк-оцк фаз имеет максимум, а область существования объёмно-центрированной фазы значительно расширяется с ростом  $P$ . Как утверждают авторы [279], ударная адиабата Pd должна пересечь линию раздела кристаллических фаз при  $P \approx 0.23$  ТПа и  $T \approx 6.2$  кК.

Обратимся далее к кривой плавления. Поскольку в наших квазигармонических расчётах оцк структура не является динамически стабильной ниже 0.5 ТПа, мы не можем точно определить кривую плавления для этой фазы. Также невозможно определить тройную точку гцк-оцк-жидкость. Поэтому на рис. 2.59 наша кривая плавления относится к гцк структуре при всех значениях  $P$ . Как видно, рассчитанная нами зависимость  $T_m(P)$  при относительно низких давлениях хорошо согласуется с имеющимся экспериментом [251], а также МД вычислениями [279,281] (см. вставку рис. 2.59). Определённая в работе [257] кривая  $T_m(P)$  проходит значительно ниже экспериментальных точек, нашей линии и кривых из [279,281]. Ранее мы уже отмечали заметные отклонения результатов этой статьи от других данных. Из рис. 2.59 видно, что выше давлений  $\sim 0.2$  ТПа кривые плавления представленной работы и [279] постепенно расходятся, что не удивительно, так как термодинамически более устойчивая оцк фаза палладия должна иметь более высокую температуру  $T_m$  по сравнению с гцк фазой. Точка начала плавления на УА оценивается авторами [279] как  $P \approx 0.32$  ТПа,  $T \approx 10.4$  кК.

Рисунок 2.60 показывает рассчитанную в данной работе  $PT$ -диаграмму платины. Отметим хорошее согласие полученной нами кривой плавления с экспериментом и данными первопринципных МД расчётов [260,282] с использованием  $Z$  метода (см. вставку рис. 2.60). Здесь, как в случае с палладием, повышение температуры приводит к уменьшению области существования гцк фазы Pt на диаграмме. Это происходит из-за более жёстких низкочастотных фононных мод гцк структуры по сравнению с оцк [26]. Наши расчёты фононных спектров показывают, что при  $V/V_0 > 0.47$  и  $T=0$  оцк структура Pt динамически неустойчива. Поэтому на  $PT$ -диаграмме платины также существует граница, отделяющая область динамической устойчивости оцк фазы (точечная линия на рис. 2.60). В отличие от палладия, линия раздела гцк-оцк находится далеко от ударной адиабаты так, что нет смысла ожидать соответствующего структурного перехода при однократном

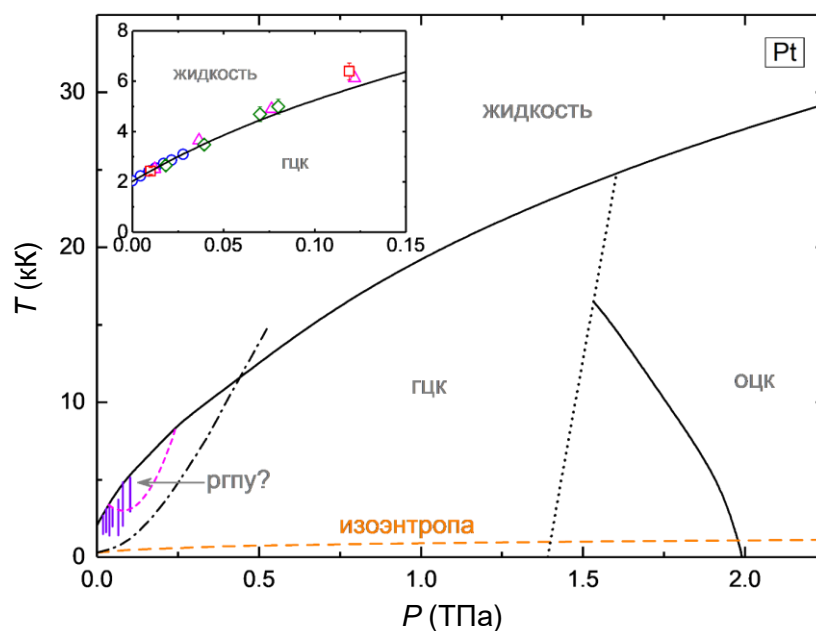


Рис. 2.60 –  $PT$ -диаграмма платины. Наши расчёты: черными сплошными линиями показаны границы раздела фаз; штриховая оранжевая линия - нормальная изоэнтропа; штрих-пунктирная линия - УА; точечная линия - граница динамической устойчивости оцк фазы. Штриховая линия - предсказанная область стабильности ргпу фазы из расчётов [233]. Вертикальные фиолетовые линии - область, исследованная в статическом эксперименте [260]. Кривая плавления на вставке: ромбы - эксперимент [260]; кружки - эксперимент [251]; треугольники - первопринципные МД расчёты [260]; квадраты - первопринципные МД расчёты [282].

ударном сжатии Pt. При квазиизоэнтropicком же сжатии данного металла структурный переход гцк→оцк, по-видимому, вряд ли произойдёт ранее 1.5 ТПа.

На рисунке 2.60 показана область существования структуры ргпу по данным расчётов [233] (указана стрелкой). Как заявляют авторы этой работы, такая структура может возникнуть, когда несколько структур с гексагональной плотной упаковкой имеют очень близкие энергии. При этом считается, что радиальная функция распределения такой фазы представляет собой смесь функций распределения гцк и гпу структур [279]. Однако недавние статические эксперименты [260] (вертикальные фиолетовые линии на рис. 2.60 при  $P < 0.12$  ТПа) не обнаружили признаков наличия новой фазы на  $PT$ -диаграмме платины. Не была обнаружена ргпу структура и в динамических экспериментах [202] при давлениях вплоть до 0.38 ТПа. Таким образом, существование этой фазы на диаграмме структурной стабильности Pt пока не находит экспериментальных подтверждений.

В заключение отметим следующее. На основе проведённых вычислений нам удалось показать, что в никеле, палладии и платине при высоких давлениях и температурах термодинамически наиболее устойчивой должна быть структура оцк, а не структура гцк. В отношении палладия наши выводы подтверждаются результатами независимых первопринципных расчётов [279]. Для никеля удалось показать, что ударная адиабата

должна пересекать линию раздела гцк-оцк фаз при давлении около 0.25 ТПа. В случае палладия это значение равно около 0.23 ТПа по данным [279]. Квазигармоническое приближение позволило нам, по крайней мере качественно, предсказать структурное поведение рассмотренных металлов при высоких температурах и давлениях. Критерий Линдемана в случае Ni, Pd и Pt также работает вполне хорошо и позволяет получить кривые плавления, близкие к экспериментальным кривым и данным других типов расчётов в области давлений до 0.15 ТПа. Отметим определённое сходство в поведении металлов Cu, Ag, Au и Ni, Pd, Pt в экстремальных условиях. По-видимому, у всех из них оцк структура является термодинамически наиболее стабильной фазой при высоких  $P$  и  $T$ .

## 2.4 Родий и иридий

Поведение родия в экстремальных условиях изучено довольно слабо. Тем не менее, в последнее время интерес к нему стал заметно возрастать. Это связано, в том числе, с перспективой использования Rh в динамических алмазных наковальнях в качестве греющего элемента, который передаёт тепло, образующееся в металле после облучения рентгеновским излучением, в исследуемые прозрачные среды (например, H<sub>2</sub>O или N<sub>2</sub>) [285]. Как показывают исследования, Rh обладает подходящими свойствами для такого рода применения. В этой связи, дальнейшее изучение различных термодинамических и транспортных свойств родия при высоких  $P$  и  $T$  является весьма актуальным.

Первопринципные расчёты относительной структурной устойчивости Rh при нулевой температуре были выполнены в работах [256, 262]. Результаты этих вычислений показывают, что гцк фаза родия является термодинамически наиболее стабильной, по крайней мере, до давлений в несколько ТПа. Измерения кривой плавления Rh до 10 ГПа выполнены в работе [284]. Экспериментальные исследования структурной стабильности при  $T=300$  К выполнены в работах [259,283,285]. Каких-либо структурных переходов в экспериментах не было обнаружено. Как продемонстрировано в [285], гцк структура родия будет оставаться стабильной при комнатной температуре, по крайней мере, до давления 191 ГПа. Исследования с нагретыми образцами Rh показывают стабильность гцк фазы при температурах до 3 кК и давлениях вплоть до 150 ГПа [285].

Статические экспериментальные исследования иридия при высоких давлениях (вплоть до 0.16 ТПа) и комнатной температуре были выполнены в работах [286-288]. В эксперименте [286] обнаружено, что в дифракционной картине Ir при относительно небольших  $P$  (59 ГПа) появляются дополнительные пики, что, по мнению авторов, может указывать на переход в какую-либо гексагональную кристаллическую структуру. Однако

более поздние эксперименты этого не подтвердили [287,288]. Таким образом, в иридии, по всей видимости, при комнатной температуре нет структурных переходов до давлений 0.16 ТПа. Полиморфизм в Ir не был обнаружен и в экспериментах на алмазной наковальне с подогревом при  $T \leq 3.1$  кК и  $P < 50$  ГПа [289]. Экспериментальные данные по кривой плавления Ir очень скудны. Единственная оценка температуры плавления при давлении около 40 ГПа приведена в работе [289].

Теоретические исследования относительной стабильности различных фаз иридия выполнены в работах [290,291]. Если в расчётах [290] не было предсказано каких-либо структурных изменений при давлениях до  $\sim 100$  ГПа, то авторы [291] обнаружили область термодинамической стабильности структуры rgpu при высоких давлениях и температурах выше комнатной. Например, для  $P=200$  ГПа структурный переход из гцк в rgpu фазу должен происходить при  $T \approx 1.6$  кК. Тройная точка гцк-rgpu-жидкость имеет координаты  $P \approx 63$  ГПа,  $T \approx 5.3$  кК. С увеличением давления область существования rgpu структуры на фазовой диаграмме постепенно расширяется [291] в сторону всё более низких температур, и к давлению 600 ГПа структурный переход гцк  $\rightarrow$  rgpu наблюдается уже при 400 К. Предсказывается, что ударная адиабата должна пересекать границу перехода гцк-rgpu фаз при  $P \approx 160$  ГПа. Также авторы [291] демонстрируют, что и двойная плотноупакованная структура Ir также имеет более низкую энергию по сравнению с гцк фазой при высоких давлениях и температурах, что легко проверить и будет сделано нами далее. Стоит отметить недавние расчёты [292], где авторы построили УРС Ir с использованием первопринципных молекулярно-динамических расчётов до давлений 540 ГПа и температур 3 кК. Однако в данной работе вопрос о структурной стабильности различных фаз Ir не рассматривался.

Для вычислений свойств Rh и Ir в работе были выбраны следующие внутренние параметры метода FP-LMTO. К валентным электронам в расчётах были отнесены электроны уровней  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$ ,  $5s$  для родия и  $5s$ ,  $5p$ ,  $4f$ ,  $5d$ ,  $6s$  для иридия. При интегрировании по зоне Бриллюэна использовалась следующая сетка по  $\vec{k}$ -пространству:  $30 \times 30 \times 30$  для кубических структур и  $30 \times 30 \times 18$  для гексагональных. В случае определения фононных частот для кубических структур сетка по  $\vec{q}$ -точкам была выбрана равной  $10 \times 10 \times 10$ , для гексагональных структур -  $10 \times 10 \times 6$ . Энергия обрезания при переразложении базисных функций в виде набора плоских волн в междоузельной области масштабировалась в зависимости от сжатия вещества и была не менее 900 эВ. Набор базисных функций ограничивался орбитальным моментом  $l^p_{\max}=3$ . Разложение по сферическим гармоникам зарядовой плотности и потенциала было выполнено до момента  $l^w_{\max}=7$ . Параметр  $c/a$  гексагональных структур всегда оптимизировался. Для обоих металлов в расчётах использовался ОК функционал PBEsol [43]. Равновесный удельный

объём  $V_0$  при нормальных условиях для Rh и Ir удалось воспроизвести с точностью не хуже 1% в сравнении с экспериментом. К сожалению, на данный момент времени неизвестно о каких-либо измерениях фононного спектра родия. Для иридия эти измерения были выполнены не так давно методом неупругого нейтронного рассеяния [293]. На рисунке 2.61 показано сравнение вычисленного в данной работе фононного спектра иридия с указанным экспериментом. Видно, что полученные нами спектры хорошо согласуются с экспериментальными данными. Основные результаты по исследованиям Rh и Ir изложены нами в статье [28].

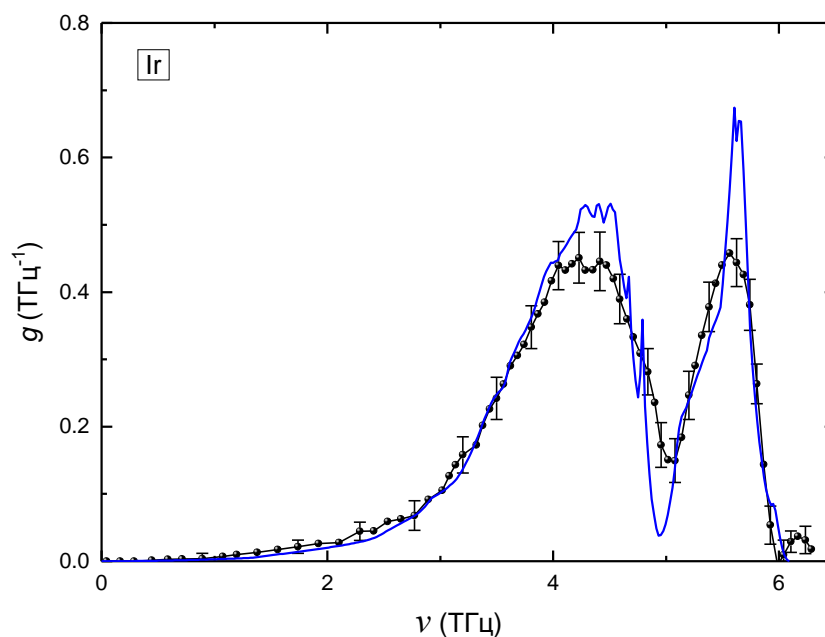


Рис. 2.61 – Плотность состояний фононов иридия. Чёрные кружки, соединённые линией - данные экспериментов при  $P=0$  и комнатной температуре [293], синие линии - наш расчёт ( $V/V_0=1$ ).

#### 2.4.1 Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$

Родий и иридий при  $T=0$  (рисунки 2.62, 2.63) испытывают под давлением одинаковую последовательность структурных переходов, сначала гцк→дгпу, а затем дгпу→оцк. Давления этих переходов для Rh около 4.1 и 5 ТПа, а для Ir около 8 и 9.2 ТПа, соответственно. То есть оцк структура должна быть фазой высокого давления у этих металлов при сильных сжатиях. Область существования дгпу фазы относительно небольшая (рис. 2.62, 2.63), и её энергия слабо отличается от энергии гцк структуры в этой области ( $\Delta \sim 1$  мРид/атом). Отметим, что для палладия и платины при больших сжатиях и  $T=0$  оцк структура также становится энергетически наиболее выгодной (рис. 2.44, 2.45), только при значительно более низких значениях  $P$  ( $\sim 2$  ТПа). Однако, если рассмотреть

область давлений  $<1$  ТПа, то разница энергии гцк и оцк фаз примерно на порядок выше у родия и иридия, чем у никеля, палладия и даже Pt. Высокая энергия оцк структуры может воспрепятствовать её температурной стабилизации на  $PT$ -диаграмме, как это происходит, например, в Ni и Pd. Кроме этого, наши расчёты упругих констант также показали, что оцк фазы Rh и Ir являются динамически неустойчивыми ниже давлений 3 ТПа при нулевой температуре.

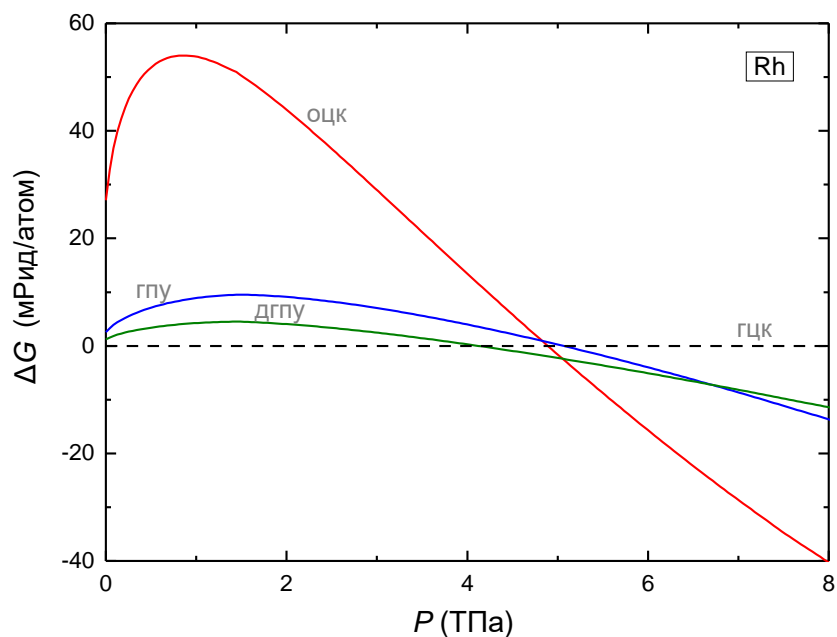


Рис. 2.62 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз родия при высоких давлениях и нулевой температуре.

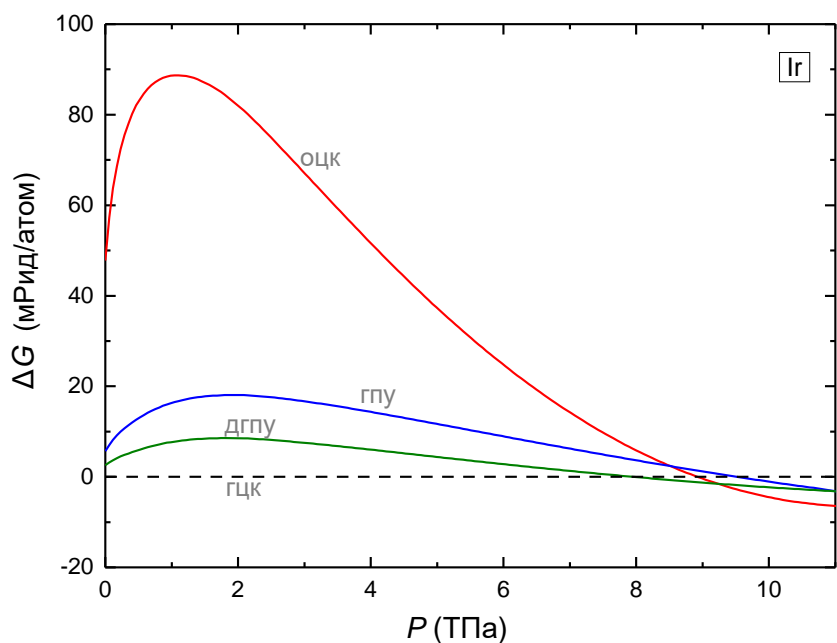


Рис. 2.63 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз иридия при высоких давлениях и нулевой температуре.

## 2.4.2 Изотермическое и ударное сжатие

Рассмотрим изотермическое и ударное сжатие родия и иридия. На рисунках 2.64 и 2.65 представлены результаты наших вычислений изотермы 300 К в сравнении с данными экспериментов и другими расчётами. Полученная в представленной работе изотерма Rh хорошо согласуется с данными экспериментов [259,283,285] (рис. 2.64). Также видно хорошее согласие нашей кривой и кривой, полученной в первопринципных расчётах [256], несмотря на использование разных ОК функционалов.

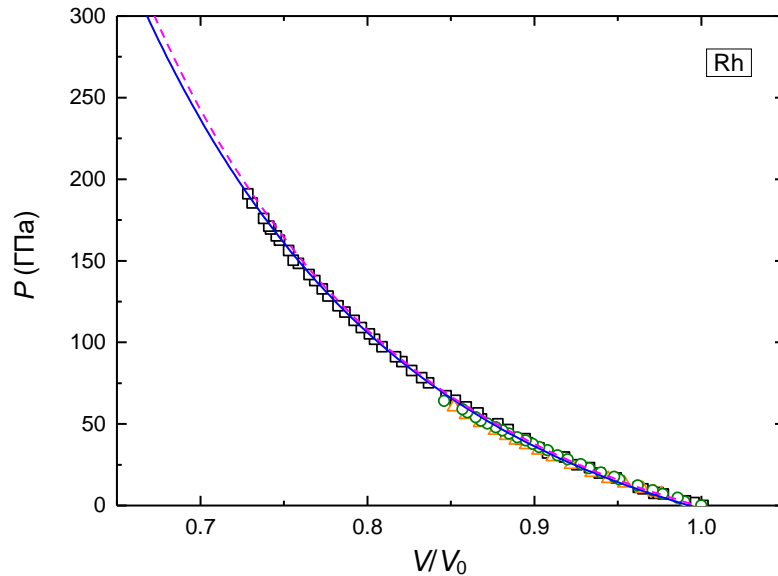


Рис. 2.64 – Зависимость давления от относительного удельного объёма родия при комнатной температуре. Синяя линия - наш расчёт. Символы - эксперименты: кружки - [283]; треугольники - [259], квадраты - [285]. Штриховая линия - результаты первопринципных расчётов [256].

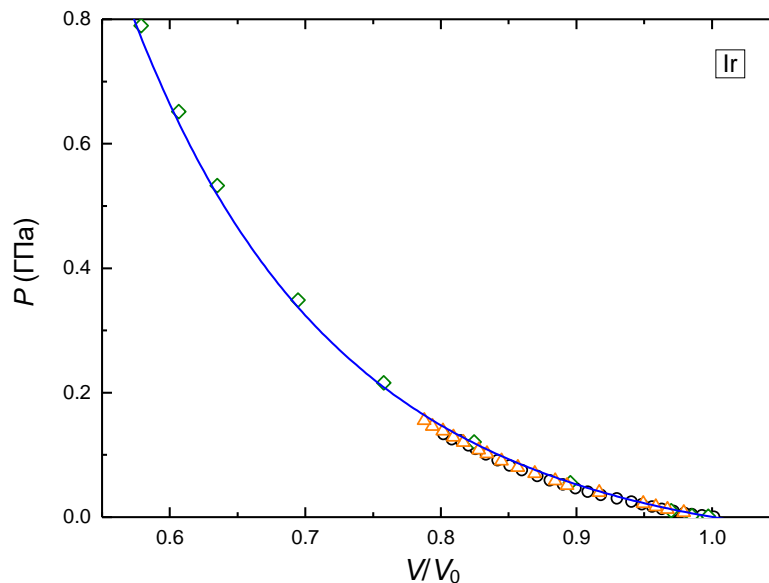


Рис. 2.65 – Зависимость давления от относительного удельного объёма иридия при комнатной температуре. Синяя линия - наш расчёт. Символы - эксперименты: кружки - [287]; треугольники - [288]. Ромбы - результаты первопринципных расчётов [291].

Рисунок 2.65 демонстрирует сравнение рассчитанной для иридия кривой  $P(T)$  при комнатной температуре с имеющимися измерениями. Видно хорошее согласие расчёта с экспериментом. Отклонение экспериментального значения  $P$  от вычисленного при 0.16 ТПа не превышает 5%. Из рис. 2.65 также видно очень хорошее согласие результатов наших расчётов и независимых вычислений [291] до высоких давлений.

Ударная адиабата родия показана на рис. 2.66. Она достаточно неплохо согласуется с имеющимися экспериментальными данными. И снова мы отметим, что кривые, рассчитанные в двух приближениях (КГФ и модель Дебая), хорошо согласуются между

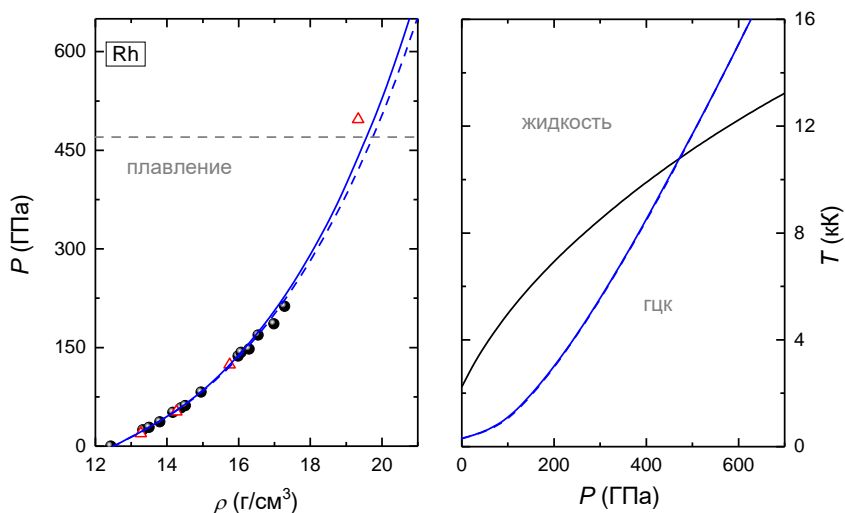


Рис. 2.66 – Ударная адиабата родия в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Символы - эксперименты: кружки - [159]; треугольники - [160]. Чёрная линия в координатах  $P$ - $T$  показывает кривую плавления по данным наших расчётов.

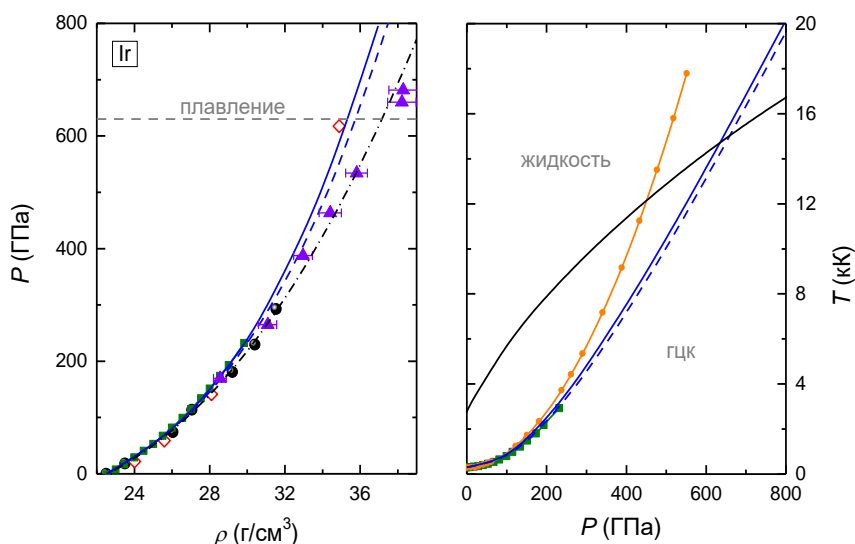


Рис. 2.67 – Ударная адиабата иридия в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Символы - эксперименты: кружки - [159]; ромбы - [160]; треугольники - [294]. Оранжевые точки, соединённые линией и квадраты - первопринципные расчёты [291] и [292], соответственно. Штрихпунктирная линия - наши расчёты изотермы 300 К.

собой. Отклонения весьма небольшие. Тем не менее вычисления в приближении КГФ дают более близкие значения к единственной экспериментальной точке при  $P > 450$  ГПа. По данным выполненных расчётов плавление родия в ударных волнах должно начаться при  $P \approx 470$  ГПа и  $T \approx 10.8$  кК.

В случае ударного сжатия иридия (рис. 2.67) наблюдается отклонение результатов нашего расчёта от данных эксперимента [294] при  $P > 400$  ГПа и вполне хорошее согласие с измерениями [159,160]. Кроме этого, отметим очень хорошее согласие наших расчётов с данными первопринципной молекулярной динамики [292]. Четыре точки измерений [294] при самых высоких давлениях отчётливо выпадают из общей тенденции всех экспериментальных данных, показанных на рис. 2.67 (левая панель). Эксперименты [294] были выполнены на двухступенчатой легкогазовой пушке. Результаты [294] при  $P > 400$  ГПа вызывают определённые сомнения, поскольку, если нанести на рисунок вычисленную изотерму 300 К Ir, то можно увидеть, что она в пределах погрешности проходит через экспериментальные точки этой работы. Изотермы других рассмотренных фаз (оцк, гпу, дгпу) очень близки к изотерме гцк структуры (разница менее 10 ГПа), поэтому маловероятно, что столь заметное отклонение ударной адиабаты может быть вызвано каким-либо структурным переходом в эти и подобные им фазы. Также гцк решётка иридия не демонстрирует каких-либо признаков потери динамической стабильности до очень высоких давлений ( $> 12$  ТПа). Отметим неплохое согласие между расчётами в КГФ приближении и моделью Дебая у иридия. Слабое отклонение начинает появляться при давлениях выше 300 ГПа, когда температура на УА поднимается выше 4 кК.

Обратимся теперь к правой панели рис. 2.67, где показана УА иридия в  $P$ - $T$  координатах. Кроме наших расчётов, на этом рисунке нанесены данные вычислений [291,292], полученные с помощью первопринципной МД. Кривая [291] заметно переоценивает значение температуры на УА при  $P > 300$  ГПа по сравнению с нашими расчётами. Однако, если рассмотреть данные работы [292], они заметно ближе к нашим результатам, чем к [291], что вызывает сомнения в точности этих вычислений. Здесь были бы полезны дополнительные МД расчёты УА до высоких сжатий и температур для проверки результатов, полученных разными авторами. Как показывают наши вычисления, иридий должен плавиться в ударных волнах при  $P \approx 630$  ГПа и  $T \approx 14.7$  кК.

### 2.4.3 Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука

В данной главе представлены результаты расчётов упругих констант и скоростей звука в Rh и Ir при различных степенях сжатия кристаллов. В таблице 2.4 приведено

сравнение вычислений и данных имеющихся экспериментов. Упругие константы родия измерены в работе [295] при  $T=4.2$  К, а экспериментальные объёмные модули сжатия приведены для комнатной температуры. Как видно, в случае Rh экспериментальные значения  $B$  имеют значительный разброс ( $\sim 20\%$ ), причём максимальное отклонение возникает между новейшими экспериментами [259,283], выполненных в алмазных наковальнях. Отметим, что Rh, наряду с Pd, способен достаточно хорошо поглощать водород. Это может привести к искажению результатов измерений в случае недостаточной чистоты образцов [259]. Вычисленное нами значение объёмного модуля сжатия наиболее близко к величине, определённой в работе [295] и находится между данными [259,283]. Отклонение рассчитанных упругих констант  $C_{ij}$  от эксперимента не превышает 10%.

Таблица 2.4 – Упругие константы гцк Rh и Ir (в ГПа) при равновесном удельном объёме вещества ( $V/V_0=1$ ).  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ .

	Rh		Ir	
	Эксперимент	Расчёт ( $T=0$ К)	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [296]	Расчёт ( $T=0$ К)
$C_{11}$	422.1 [295]	435.4	596.0	614.0
$C_{12}$	191.9 [295]	203.5	252.0	262.5
$C_{44}$	194.0 [295]	216.0	270.0	284.0
$C'$	115.1 [295]	115.9	172.0	175.7
$B$	267 [295] 301 [283] 241 [259] 260 [285]	281	366.0	379.7

Обратимся далее к иридию. Видно, что рассчитанные в данной работе  $C_{ij}$  и  $B$  Ir хорошо согласуются с имеющимся экспериментом. Отклонение не превышает 4% для всех представленных величин. Зависимости упругих констант и модулей сдвига для гцк кристаллов Rh и Ir от степени сжатия представлены в таблицах А.17 и А.18 (см. Приложение А). Как показывают наши вычисления, гцк фаза не теряет динамической устойчивости при всех рассмотренных нами степенях сжатия кристаллов как для родия, так и в случае иридия.

Как уже отмечалось ранее, недавние квазиизоэнтропические эксперименты на установке Z [272] позволили измерить зависимости от  $P$  модулей сдвига поликристаллов ряда металлов, в том числе и иридия. На рис. 2.68 представлено сравнение результатов расчётов нашей работы и данных измерений [272]. Как видно, имеется очень хорошее согласие с представленными данными до давлений 0.2 ТПа. Экспериментальная точка при максимальном давлении несколько выпадает из общей тенденции. Здесь требуется

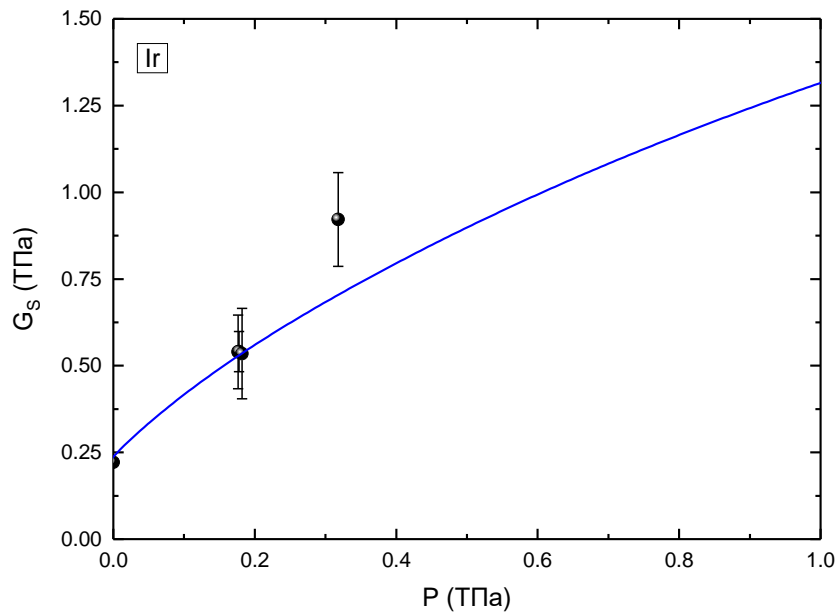


Рис. 2.68 – Зависимость модуля сдвига поликристалла иридия от давления. Линии - наш расчёт. Кружки - экспериментальные данные [272].

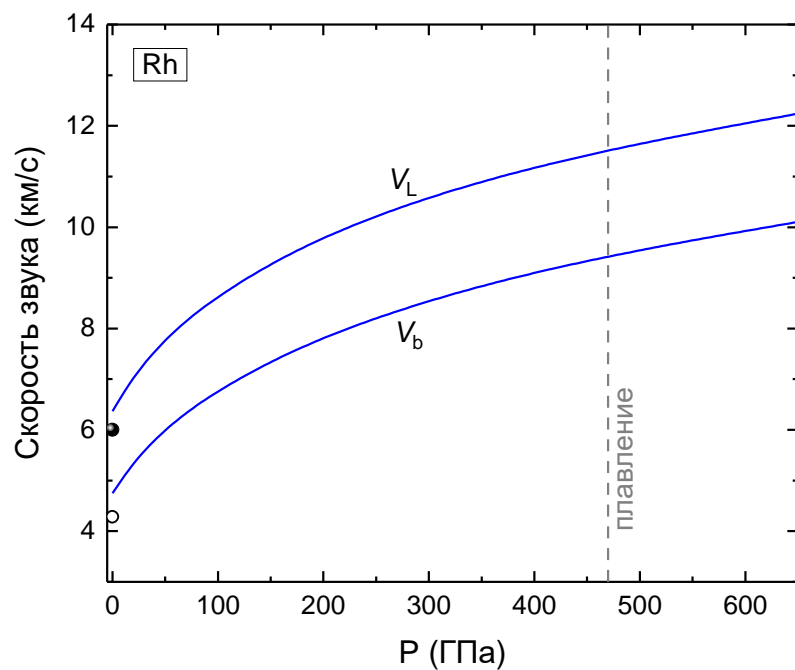


Рис. 2.69 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Rh. Линии - наш расчёт. Кружки - экспериментальные данные [159].

дополнительная проверка точности проведённых измерений. Отметим также довольно большую погрешность измерений при высоких давлениях.

Рассмотрим далее изменение скоростей звука поликристаллов родия и иридия в зависимости от давления на ударной адиабате. На рис. 2.69 и 2.70 показаны рассчитанные нами зависимости  $V_L(P)$ , а также  $V_b(P)$ . На данный момент времени не существует измерений скоростей звука для Rh и Ir при сжатии. На рисунках указаны только

экспериментальные данные при  $P=0$ . Поэтому результаты, представленные на рис. 2.69, 2.70, следует рассматривать как предсказания, требующие экспериментальной проверки. Из рисунков видно, что скорости звука на ударной адиабате изменяются плавно без каких-либо особенностей.

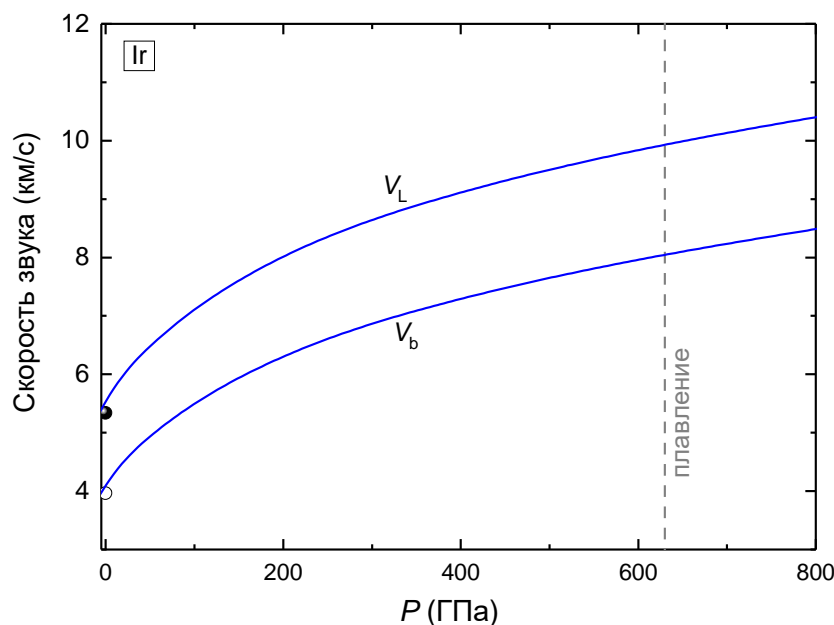


Рис. 2.70 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Ir. Линии – наш расчёт. Кружки – экспериментальные данные [159].

#### 2.4.4 $PT$ -диаграммы Rh и Ir

Перед рассмотрением  $PT$ -диаграмм двух металлов приведём ещё одно сравнение с первопринципными вычислениями [292], демонстрирующее точность использованного квазигармонического приближения. В работе [292] с помощью МД расчётов были определены температурные зависимости среднеквадратичного отклонения  $\langle x^2(T) \rangle^{1/2}$  атомов из положения равновесия для гцк решётки иридия при различных значениях удельного объёма вещества. На рис. 2.71 приведено сравнение величин  $\langle x^2(T) \rangle^{1/2}$ , вычисленных нами в квазигармоническом приближении, с расчётами [292], которые получены с полным учётом ангармонических эффектов. Также на графике нанесены экспериментальные данные [293], определённые при нулевом давлении. Видно, что для  $V/V_0=0.97$  при температурах выше 1 кК наши среднеквадратичные отклонения несколько ниже полученных в МД расчётах, однако разница не превышает 6%. С ростом сжатия эта разница заметно уменьшается, так как под давлением вклад в колебания от ангармонических эффектов высокого порядка постепенно снижается. При  $V/V_0=0.71$  ( $P>0.3$

ГПа) наши среднеквадратичные отклонения уже очень хорошо согласуются с данными молекулярной динамики. Хотя, как мы уже убедились ранее, квазигармоническое приближение неплохо зарекомендовало себя даже при достаточно высоких температурах, оно, безусловно, имеет и ряд существенных недостатков. Например, в рамках такого подхода невозможно воспроизвести эффект динамической стабилизации с ростом температуры кристаллической решётки, неустойчивой при  $T=0$ . Кроме того, зачастую точность вычислений термодинамических функций в этом подходе может заметно падать при приближении температуры вещества к кривой плавления.

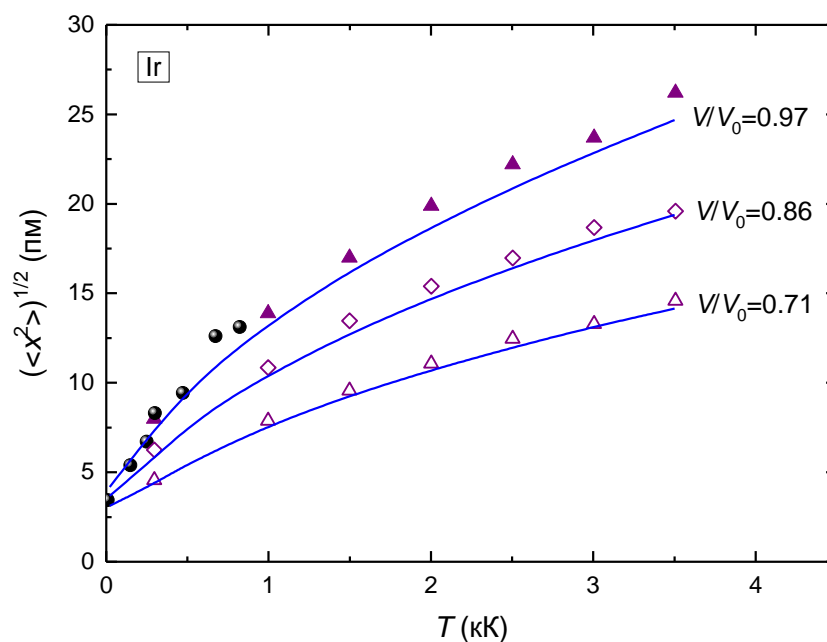


Рис. 2.71 – Среднеквадратичное отклонение атомов иридия из положения равновесия гцк решётки в зависимости от температуры в случае нескольких удельных объёмов вещества. Линии - наш расчёт, кружки - данные эксперимента при постоянном давлении [293], треугольники и ромбы - результаты первопринципных МД расчётов [292].

Рассмотрим далее  $PT$ -диаграмму родия. Экспериментальные данные здесь весьма скудны. Известно, что гцк структура Rh сохраняется при сжатии, по крайней мере, до давлений 191 ГПа в случае  $T=300$  К [283,285], а также существуют измерения кривой плавления до  $P \approx 10$  ГПа [284]. На рис. 2.72 можно увидеть сравнение рассчитанной в представленной работе кривой  $T_m(P)$  Rh с данными эксперимента [284]. Как видно, имеется вполне хорошее согласие выполненных вычислений с измерениями. Кривую плавления родия, рассчитанную до более высоких давлений, можно увидеть на рис. 2.66 (правая панель).

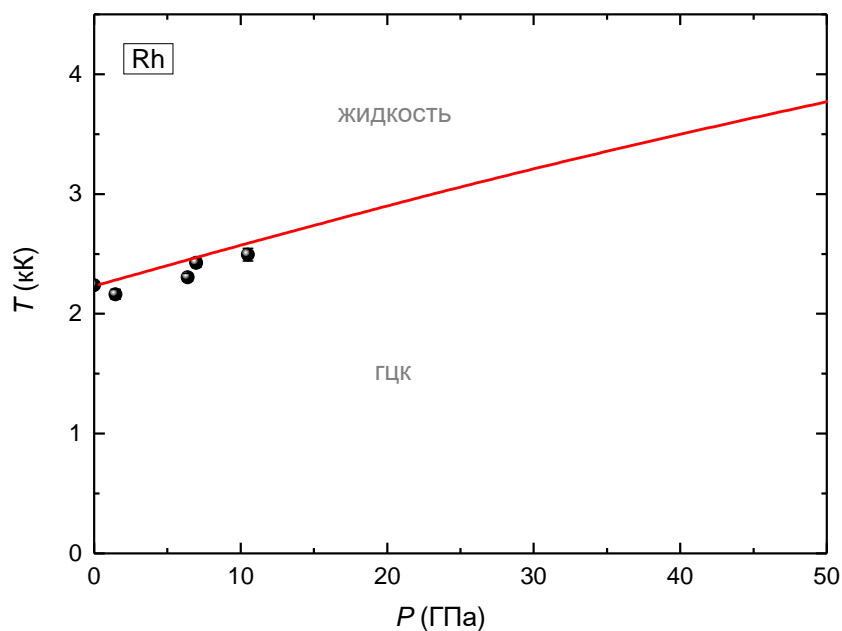


Рис. 2.72 –  $PT$ -диаграмма родия. Сплошная линия - граница раздела фаз, наш расчёт. Кружки - кривая плавления из эксперимента [284].

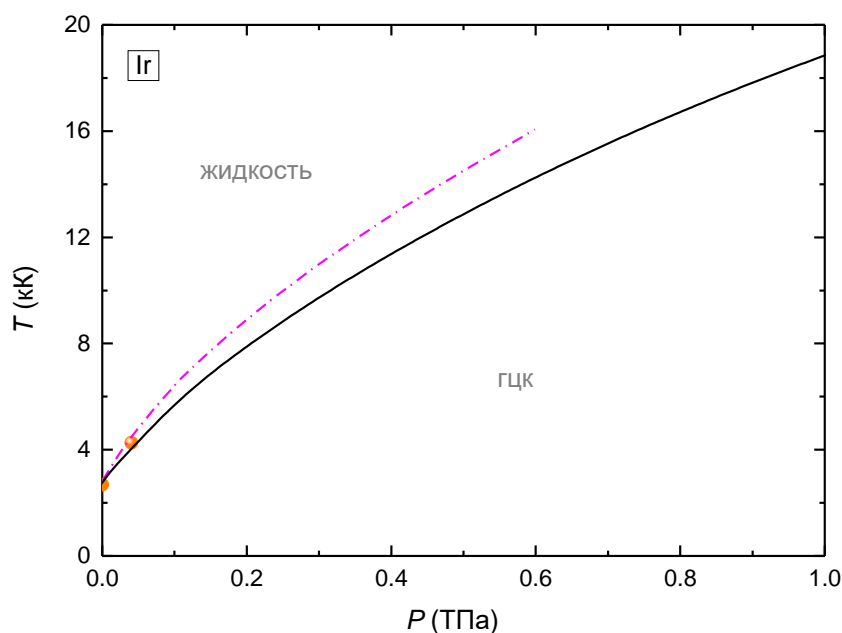


Рис. 2.73 –  $PT$ -диаграмма иридия. Сплошная линия - граница раздела фаз, наш расчёт. Кружки - кривая плавления из эксперимента [289]. Штрих-пунктирная линия - первопринципный МД расчёт [291].

В проведённых расчётах у иридия не было обнаружено каких-либо структурных переходов на  $PT$ -диаграмме ниже 1 ТПа (рис. 2.73). Выполненные вычисления показывают, что гексагональные плотноупакованные фазы не являются энергетически более выгодными по сравнению с гцк структурой при высоких  $P$  и  $T$ , как это предсказано в [291]. Авторы этой работы обнаружили область термодинамической стабильности структуры ргпу при высоких давлениях и температурах. Кроме того, согласно [291], структура дгпу должна

иметь более низкую энергию в сравнении с гцк при  $P > 0.2$  ТПа и  $T < 1.7$  кК. На рис. 2.74 представлены рассчитанные нами фононные плотности состояний и разность энергий Гиббса рассмотренных структур иридия для  $P = 0.32$  ТПа. Как видно из этого рисунка (левая панель), плотности состояний различных плотноупакованных фаз достаточно близки друг к другу. В результате гексагональные фазы не получают преимущества по энергии перед гцк с ростом температуры, то есть энергия Гиббса гранецентрированной кубической структуры остаётся наиболее низкой при повышении  $T$  вплоть до плавления вещества (рис. 2.74, правая панель). Таким образом, в отличие от работы [291], нам не удалось найти область термодинамической стабилизации дгпу фазы в иридии с ростом температуры кристалла при высоких давлениях.

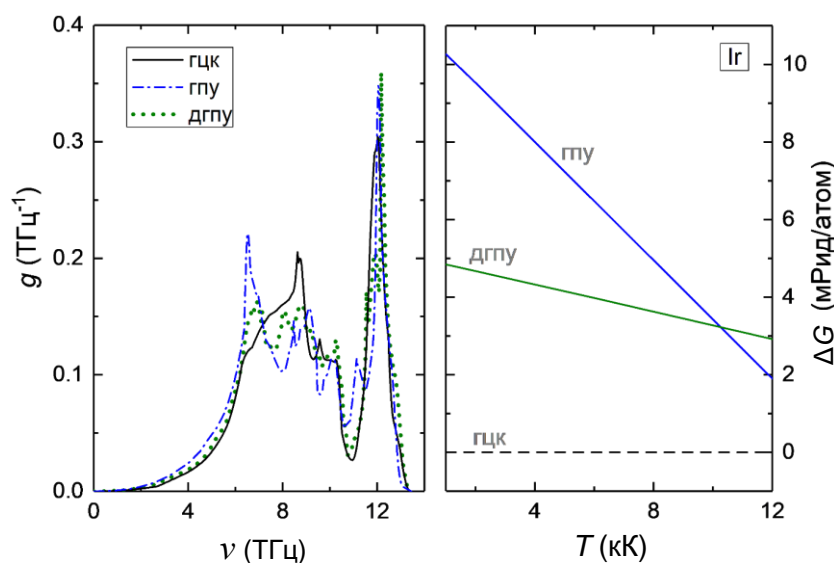


Рис. 2.74 – Фононная плотность состояний при  $T = 0$  К и  $V/V_0 = 0.7$  (левая панель) и разность энергий Гиббса (правая панель, энергия относительно гцк фазы) различных структур иридия при  $P = 0.32$  ТПа.

Вычисленная в представленной работе кривая плавления хорошо согласуется с экспериментом [289]. МД расчёты [291], проведённые Z методом, дают более высокие значения  $T_m$  с ростом давления. При  $P = 0.6$  ТПа отклонение вычисленной нами температуры плавления от результата [291] составляет около 12%.

Как можно заметить, использованный нами для расчётов критерий Линдемана снова показал неплохую точность при определении кривой плавления двух исследованных металлов. Безусловно, в данном случае необходимы дополнительные статические измерения зависимости  $T_m(P)$  для более аккуратного сравнения. Также были бы полезны динамические эксперименты, которые позволяют оценить точку плавления родия и иридия при ударном сжатии.

## 2.5 Молибден, тантал, вольфрам

Молибден и тантал являются одними из самых изученных металлов относительно их поведения в экстремальных условиях. Вольфрам также относительно неплохо изучен. Все три металла имеют оцк структуру в качестве термодинамически наиболее стабильной при нормальных условиях. До определённого момента времени основная проблема при изучении этих металлов при высоких давлениях заключалась в несогласованности кривых плавления, полученных в статических экспериментах на алмазных наковальнях с оценкой начала плавления при ударном сжатии, а также результатами различных расчётов [297]. Однако тщательные исследования процессов, происходящих с образцами обозначенных переходных металлов в алмазных наковальнях, показали, что они легко вступают в реакцию с углеродом, кислородом и другими веществами при высоких давлениях и температурах [298,299]. В результате могут образовываться различные карбиды, карбонаты и оксиды, которые препятствуют точному измерению физических характеристик исследуемых металлов. Для повышения точности измерений в алмазных наковальнях с подогревом различных свойств Mo, Ta, W и подобных им металлов необходимо предпринимать особые меры по сохранению чистоты исследуемых образцов. В результате проведения более аккуратных статических измерений [300,301], исследователям удалось значительно улучшить согласие между результатами этих измерений и ударно-волновыми экспериментами в случае молибдена и тантала.

Ранее для устранения описанных выше противоречий, в различных теоретических исследованиях делались предположения о наличии структурного перехода в Mo и Ta при давлениях ниже 0.3 ТПа и температурах в несколько кК. Обнаружение новой, отличной от оцк, фазы в данных металлах могло бы изменить температуру плавления в большую сторону и согласовать различные эксперименты. Первопринципные расчёты в квазигармоническом приближении [302-304] указывали, что кандидатами на такие новые фазы могут быть кубическая структура гцк, орторомбическая  $Rnma$ , либо гексагональные  $\omega$  и гпу. Однако недавние эксперименты по ударному и квазиизоэнтропическому сжатию Mo и Ta не обнаружили каких-либо структур, кроме оцк фазы, при сжатии до  $P \sim 1$  ТПа [305-308]. В свою очередь, более совершенные первопринципные расчёты, которые учитывают ангармонические эффекты высокого порядка, также показали, что ниже давлений 0.6 ТПа в Mo и W нет каких-либо структурных изменений даже при высоких температурах [309-311]. Для тантала, тем не менее, первопринципные вычисления с учётом ангармонизма дают основания полагать, что орторомбическая структура  $Rnma$  должна быть

энергетически наиболее выгодной при  $P > 0.2$  ТПа и  $T > 1.5$  кК [233,312], что противоречит имеющимся на сегодня результатам экспериментов [307,308].

Как показывают расчёты из первых принципов, оцк структура молибдена остаётся термодинамически наиболее выгодной примерно до давлений 0.7 ТПа при нулевой температуре [304,310,311]. Выше этого давления должен существовать структурный переход либо в гцк фазу [304,310], либо в дгпу [311]. Определённое разногласие здесь вызвано тем, что энергии гцк и дгпу фаз близки друг к другу, и стабилизация той или иной структуры в расчётах будет во многом определяться точностью вычислений. При сжатии вольфрама также должен произойти структурный переход [311,313], по-видимому, в структуру дгпу. Неопределённость здесь тоже вызвана слабым отличием в энергиях разных плотноупакованных фаз. Однако в случае W предсказанные давления переходов достаточно сильно отличаются в разных расчётах. Так, в [313] структурные изменения должны произойти при  $P \approx 0.65$  ТПа, а в [311] давление трансформации равно примерно 1.05 ТПа. В случае тантала вычисления для  $T=0$  не показывают каких-либо структурных переходов, по крайней мере, до давлений 1 ТПа [312,314].

Для проведения первопринципных исследований Mo, Ta, W мы выбрали следующие параметры метода FP-LMTO. К валентным электронам в расчётах были отнесены электроны уровней  $4s$ ,  $4p$ ,  $4d$ ,  $5s$  для молибдена и  $5s$ ,  $5p$ ,  $4f$ ,  $5d$ ,  $6s$  для тантала и вольфрама. При интегрировании по зоне Бриллюэна использовалась следующая сетка по  $\vec{k}$ -пространству:  $30 \times 30 \times 30$  для кубических структур и  $30 \times 30 \times 18$  для гексагональных. В случае определения фононных частот сетка по  $\vec{q}$ -точкам была выбрана равной  $10 \times 10 \times 10$ . Расчёты фононных спектров производились только для оцк структур трёх металлов. Энергия обрезания при переразложении базисных функций в виде набора плоских волн в междоузельной области масштабировалась в зависимости от сжатия вещества и была не менее 800 эВ. Набор базисных функций ограничивался орбитальным моментом  $l_{\max}^b = 3$  для Mo и  $l_{\max}^b = 4$  для Ta, W. Разложение по сферическим гармоникам зарядовой плотности и потенциала было выполнено до момента  $l_{\max}^w = 7$ . Параметр  $c/a$  гексагональных структур всегда оптимизировался. Для всех металлов в расчётах использовался ОК функционал PBEsol [43]. Равновесный удельный объём  $V_0$  при нормальных условиях для Mo, Ta и W удалось воспроизвести с точностью не хуже 1% в сравнении с экспериментом. Для демонстрации точности расчётов фононного спектра на рисунке 2.75 показаны вычисленные в данной работе соответствующие спектры молибдена, тантала и вольфрама в сравнении с экспериментом. Видно, что полученные нами спектры достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными.

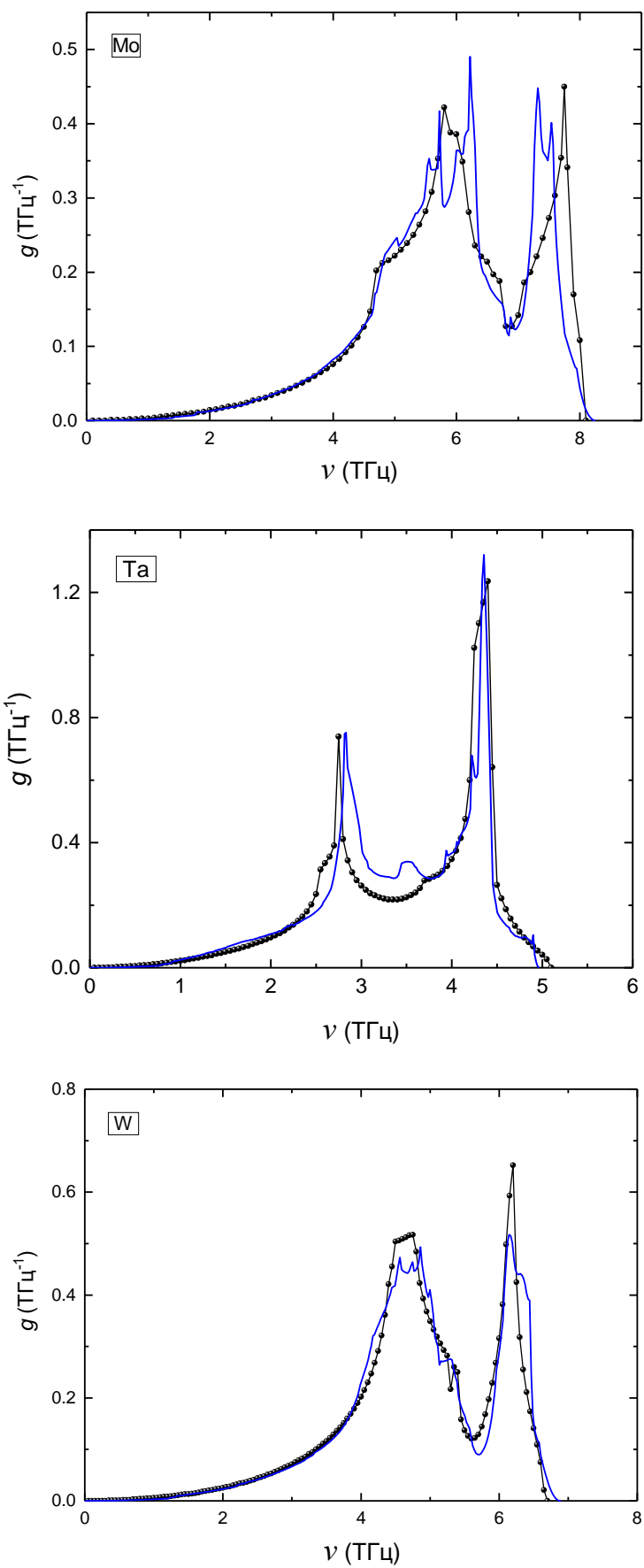


Рис. 2.75 – Плотность состояний фононов Mo, Ta и W. Чёрные кружки, соединённые линией - данные экспериментов при  $P=0$  [150], синие линии - наш расчёт ( $V/V_0=1$ ).

## 2.5.1 Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$

Рисунки 2.76-2.78 демонстрируют величину  $\Delta G$  различных структур Mo, Ta и W в зависимости от давления для нулевой температуры вещества. Из данных рисунков видно, что энергии плотноупакованных фаз (гцк, гпу, дгпу) достаточно близки друг к другу в широком интервале давлений. С ростом сжатия все они становятся термодинамически более выгодными, чем оцк структура. Для молибдена (рис. 2.76) структурный переход в дгпу фазу происходит при  $P \approx 0.63$  ТПа. Результаты наших расчётов хорошо совпадают с вычислениями [311], где получено значение давления перехода  $\sim 0.65$  ТПа. При этом в точке перехода энергии дгпу и гцк структур отличаются друг от друга на 2.8 мРид/атом ( $\sim 400$  К). Далее кривые термодинамических потенциалов дгпу и гцк фаз молибдена пересекаются при  $P \approx 1.7$  ТПа, так что выше этого давления гцк структура оказывается энергетически более выгодной (рис. 2.76).

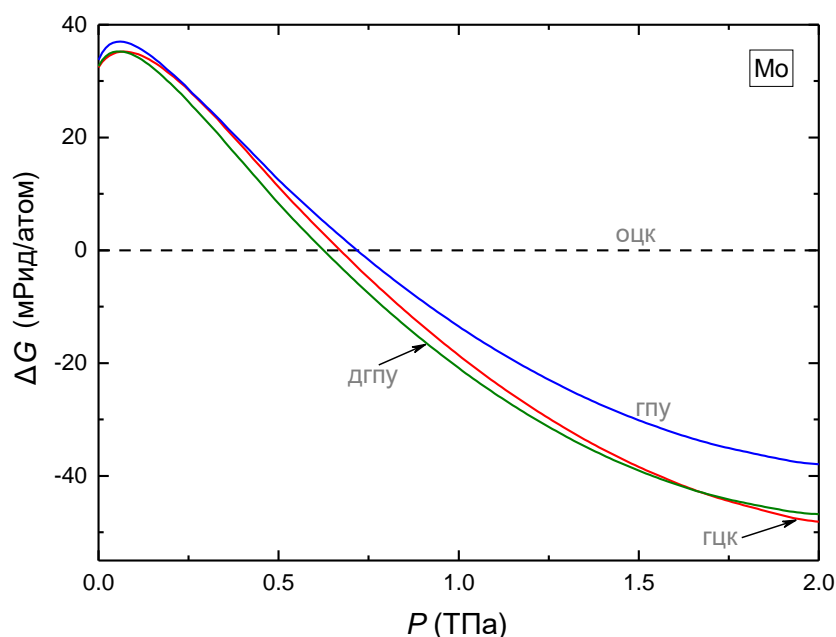


Рис. 2.76 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз молибдена при высоких давлениях и нулевой температуре.

В случае тантала (рис. 2.77) разница между энергиями гцк и дгпу структур ещё меньше. Расчёты показывают, что при давлениях около 3 ТПа в Ta должен произойти переход оцк  $\rightarrow$  гцк. В этой точке разность энергий между гцк и дгпу структурами не превышает 0.5 мРид/атом ( $< 80$  К), а при давлениях  $\sim 4$  ТПа, возможно, существует ещё один переход из гцк в дгпу фазу. На самом деле, разница между энергиями гцк и дгпу структур в интервале  $P$  от 1 до 4.5 ТПа настолько невелика, что в данном случае довольно сложно

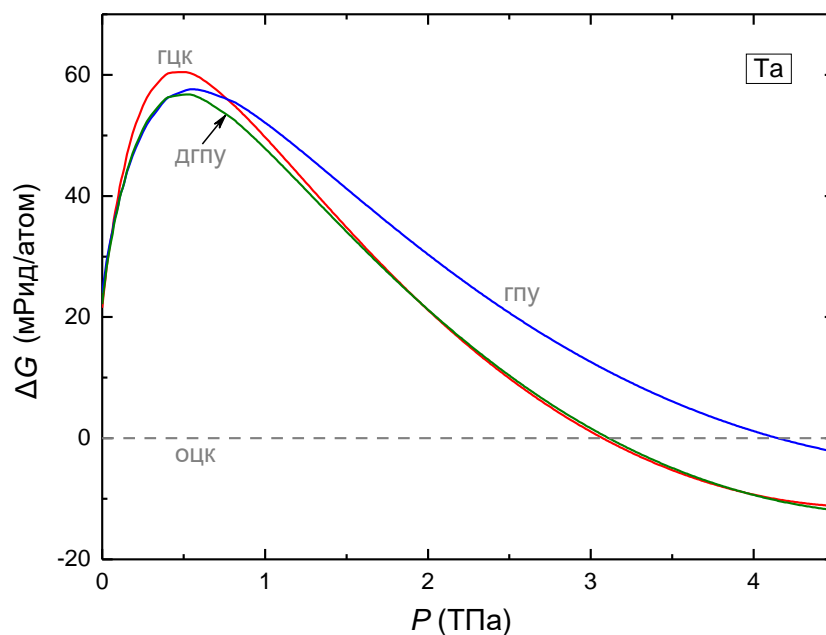


Рис. 2.77 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз тантала при высоких давлениях и нулевой температуре.

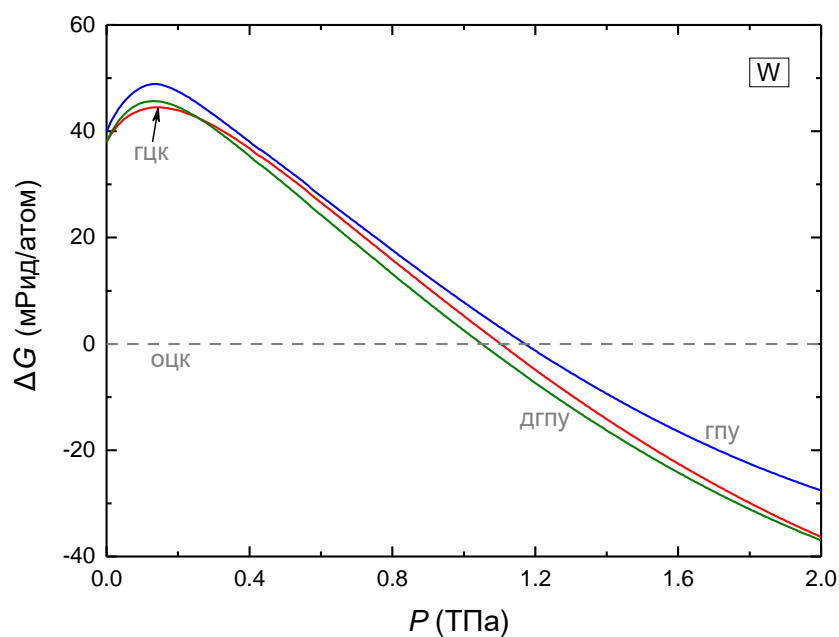


Рис. 2.78 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз вольфрама при высоких давлениях и нулевой температуре.

судить однозначно о термодинамически наиболее устойчивой фазе. При давлениях ниже 1 ТПа мы не наблюдаем в тантале каких-либо структурных изменений в случае нулевой температуры.

Для вольфрама (рис. 2.78) ситуация напоминает описанную выше. Сжатие W до давлений 1.05 ТПа приводит к структурному переходу оцк→дгпу, что подтверждает результаты расчётов [311]. В точке перехода энергии дгпу и гцк структур отличаются относительно слабо, разность составляет около 2.7 мРид/атом. Это значение сравнимо с

величиной, определённой ранее для молибдена (2.8 мРид/атом). Дальнейшее сжатие кристалла W до 2 ТПа не вызывает каких-либо структурных изменений. Как можно увидеть, для Mo, Ta и W при давлениях ниже 3.5 ТПа существует полиморфный фазовый переход из оцк структуры в плотноупакованную фазу. Не исключено, что для всех трёх металлов фазой высокого давления будет кристаллическая структура дгпу. Однако на сегодняшний момент времени экспериментального подтверждения структурных изменений в этих металлах обнаружено не было [305-308].

## 2.5.2 Изотермическое и ударное сжатие

Рассмотрим изотермическое сжатие Mo, Ta и W при комнатной температуре. На рисунках 2.79-2.81 представлены вычисленные нами изотермы в сравнении с экспериментальными данными. Как видно из рис. 2.79-2.81, наши кривые хорошо согласуются с экспериментами в широком интервале сжатий рассмотренных металлов. Некоторое отклонение результатов [316] (квадраты) для Mo (рис. 2.79) при высоких  $P$  может быть связано с нарушением гидростатичности при измерениях в алмазных наковальнях, которое иногда возникает в статических экспериментах при высоких давлениях из-за отсутствия передающей среды, обеспечивающей гидростатичность сжатия. Результаты квазиизотропического эксперимента [306] имеют некоторый разброс экспериментальных точек, однако также неплохо ложатся на нашу кривую.

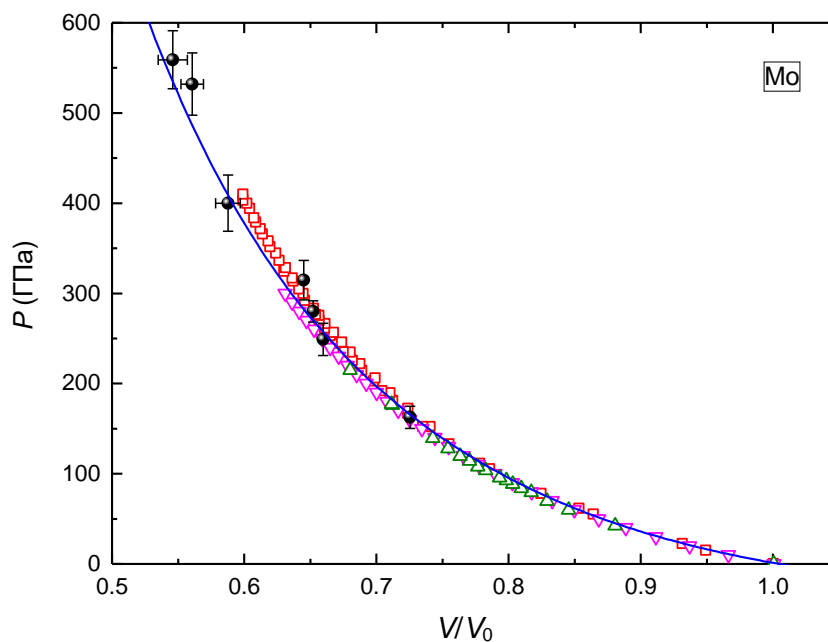


Рис. 2.79 – Зависимость давления от относительного удельного объема молибдена при комнатной температуре. Синяя линия - наш расчёт. Символы - эксперименты: треугольники - [215]; перевёрнутые треугольники - [315]; квадраты - [316]; кружки - квазиизотропический эксперимент [306].

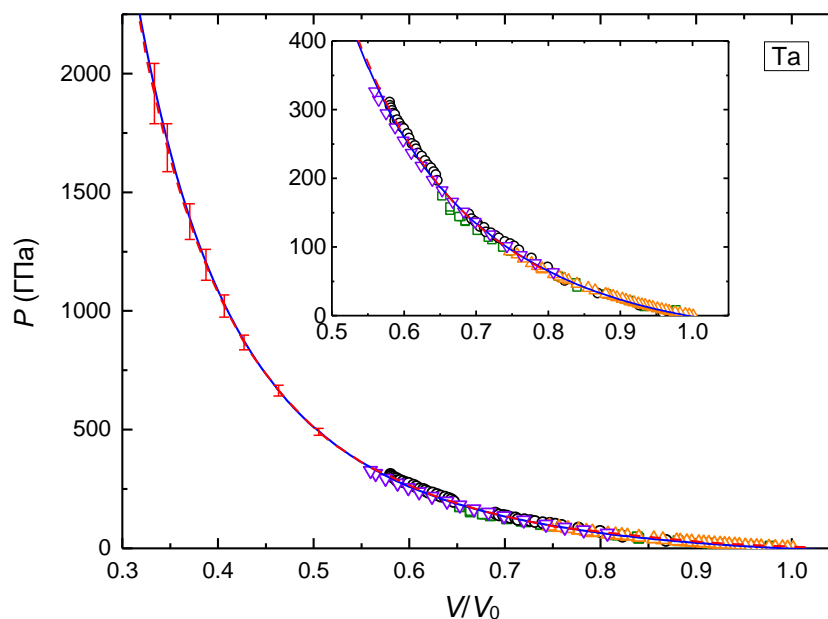


Рис. 2.80 – Зависимость давления от относительного удельного объёма тантала при комнатной температуре. Синяя линия - наш расчёт. Символы - эксперименты: треугольники - [161]; перевёрнутые треугольники - квазиизоэнтропический эксперимент [317]; квадраты - [318]; кружки - [319]. Штриховая линия - изотерма 298 К по данным квазиизоэнтропического эксперимента [308].

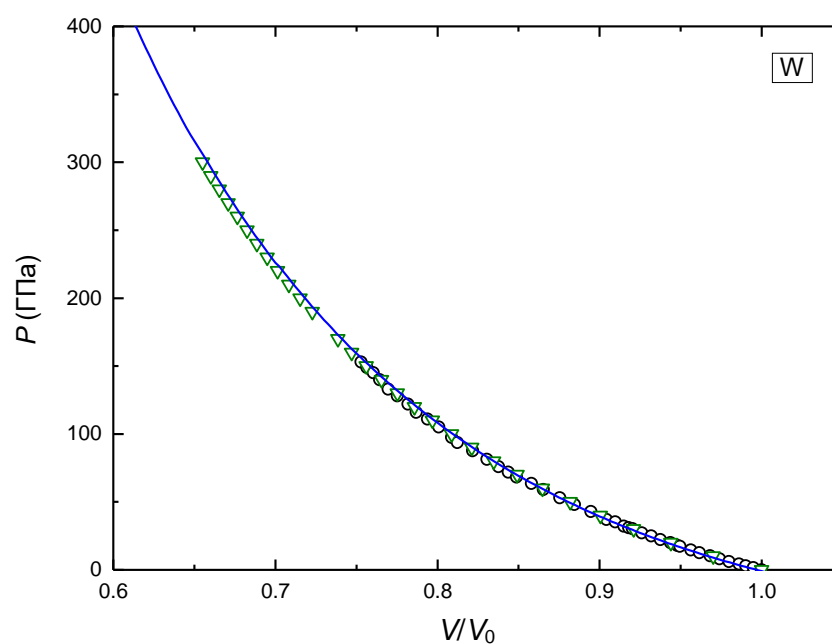


Рис. 2.81 – Зависимость давления от относительного удельного объёма вольфрама при комнатной температуре. Синяя линия - наш расчёт. Символы - эксперименты: перевёрнутые треугольники - [315]; кружки - [161].

Обращает на себя внимание отличное согласие изотермы 300 К с результатами работы [308] для Ta (рис. 2.80) до очень высоких давлений ( $\sim 2.3$  ТПа). Штриховая линия на рис. 2.80 показывает изотерму 298 К тантала по данным новейшего УРС [308], который был построен по результатам измерений квазиизоэнтропического сжатия металла до 2.3 ТПа. Отметим, что такое же отличное согласие с результатами подобного рода экспериментов до

очень высоких  $P$  видно и для изотермы платины (рис. 2.48). В случае вольфрама также наблюдается хорошее согласие измерений и наших расчётов, однако количество имеющихся на данное время экспериментов для него заметно меньше (рис. 2.81), чем для двух других металлов.

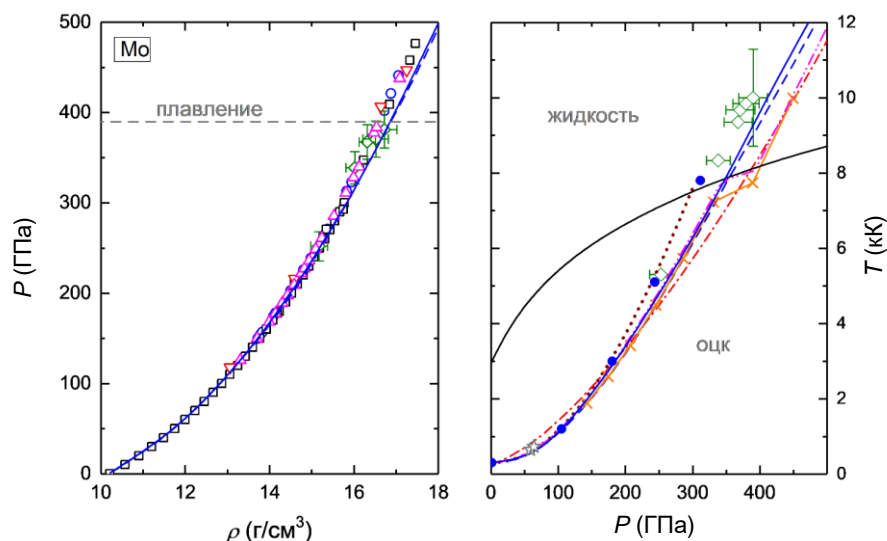


Рис. 2.82 – Ударная адиабата молибдена в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Закрытые кружки - наш КГФ расчёт без учёта электронного теплового вклада в давление. Другие символы - эксперименты: треугольники - [320]; открытые кружки - [321]; квадраты - [315]; перевёрнутые треугольники - [160]; ромбы - [305]; звёзды - [322]. Точечная линия - УРС [315] без учёта электронного теплового вклада в  $P$ . Расчёты: штрих-пунктирная линия - [323]; штрих-пунктирная линия с двойной точкой - [324]; символы  $\times$ , соединённые линией - [325]. Чёрная линия в координатах  $P$ - $T$  показывает кривую плавления по данным наших расчётов.

Перейдём к рассмотрению ударно-волнового нагружения Mo, Ta и W. На рис. 2.82 показаны результаты расчётов и экспериментов для молибдена. Как видно, наша УА хорошо согласуется с имеющимися измерениями. Разница между расчётами в КГФ приближении и по модели Дебая незначительная. В экспериментальной работе [305] (ромбы) приведена примерная оценка температуры при ударном сжатии, тогда как в [322] (звёзды) даны значения, измеренные методом нейтронной резонансной спектроскопии. УРС [315] построено по данным измерений этой работы и [321]. Характерная особенность этого уравнения состояния состоит в том, что в нём не учитывается тепловой вклад в давление от нагретых электронов. Из правой панели рис. 2.82 видно, что отсутствие этого вклада приводит к завышению температуры УА. При этом наш расчёт без добавления электронного вклада (синие закрытые кружки) даёт очень хорошее согласие с кривой [315]. Кривые [324,325] приведены с учётом плавления на ударной адиабате, тогда как наши расчёты и [323] не учитывают этот процесс. Данные различных расчётов УА в  $P$ - $T$  координатах располагаются довольно кучно и слабо отличаются друг от друга. Небольшое

отличие в ходе кривой имеется у расчётов [323] при  $P > 250$  ГПа. Тем не менее, наша УА находится в очень хорошем согласии с расчётами первопринципной МД [325].

Как показывают эксперименты по измерению скоростей звука [320,321], молибден должен плавиться на УА в интервале давлений 380-390 ГПа. Эти данные подтверждаются рентгеновскими измерениями кристаллической структуры Мо при ударном сжатии [305]. Оценки же температуры начала плавления достаточно сильно отличаются. Так, в работе [321] это 10 кК, а измерения с помощью пирометра дают величину  $\sim 7.9 \pm 0.8$  кК [324]. В некоторых исследованиях [297,305] говорится, что учёт возможного перегрева вещества при ударном сжатии способен скорректировать оценку [321] с 10 кК до значения  $7.7 \pm 1.5$  кК. Наши вычисления показывают, что молибден начинает плавиться при  $P \approx 350$  ГПа и  $T \approx 7.9$  кК. Это довольно хорошо согласуется с результатами расчётов [324,325]. Однако, как видно, здесь есть определённое расхождение в значении давления плавления в сравнении с экспериментами [305,320,321]. Возможно, здесь требуется дополнительно уточнить положение кривой плавления, чтобы согласовать имеющиеся данные.

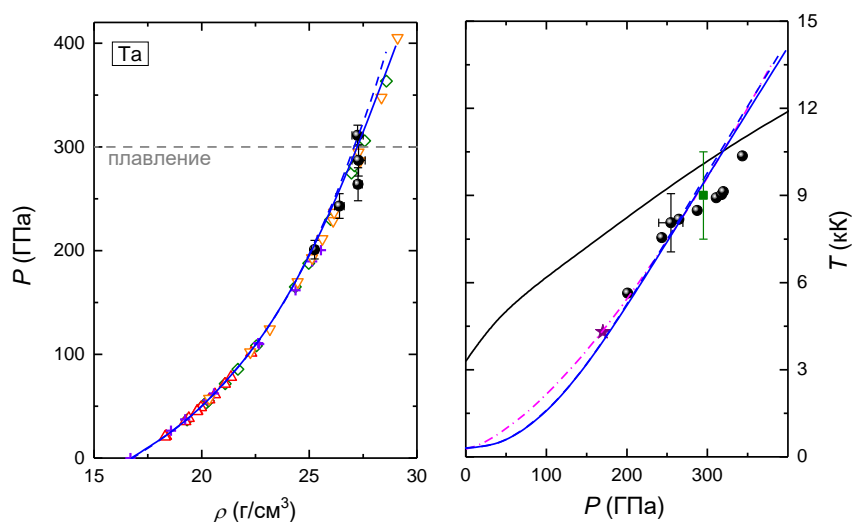


Рис. 2.83 – Ударная адиабата тантала в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Символы - эксперименты: треугольники - [326]; перевернутые треугольники - [162]; ромбы - [327]; кружки - [307]; плюсы - [159]; звезда - оценка [218]; квадрат - оценка [328]. Штрих-пунктирная линия - расчёт [233]. Чёрная линия в координатах  $P$ - $T$  показывает кривую плавления по данным наших расчётов.

На рисунке 2.83 представлены результаты вычислений УА для тантала. Видно, что наши расчёты достаточно хорошо согласуются с различными экспериментами. И снова разница между расчётами в КГФ приближении и по модели Дебая невелика. Экспериментальные точки [307] (кружки) в  $P$ - $T$  координатах не являются прямыми измерениями температуры, а представляют собой оценку авторов данной работы с привлечением различных приближений. Работа [307] даёт следующие значения давления и

температуры для точки начала плавления  $T_a$  на УА:  $P \approx 254 \pm 15$  ГПа,  $T \approx 8.07 \pm 1.2$  кК. Полностью расплавится металл при  $317 \pm 10$  ГПа. Отметим, что в экспериментах по измерению скорости звука при ударном сжатии [327,328] тантал сохраняет свою кристаллическую структуру до давлений около 300 ГПа. Эксперимент [328] определяет плавление на УА в точке  $P \approx 295$  ГПа,  $T \approx 9 \pm 1.5$  кК. Кроме этого, существуют альтернативные измерения рентгеновской структуры кристалла Та в динамических экспериментах [241], где авторы утверждают, что кристаллическая решётка Та сохраняется как минимум до давлений 275 ГПа, а полностью расплавится она примерно при 325 ГПа. Наши расчёты показывают, что тантал начинает плавиться при  $P \approx 315$  ГПа,  $T \approx 10.5$  кК. Эти значения несколько выше экспериментальных данных, по всей видимости, из-за переоценки температуры плавления данного металла. Более подробно это будет обсуждаться в разделе о  $PT$ -диаграммах.

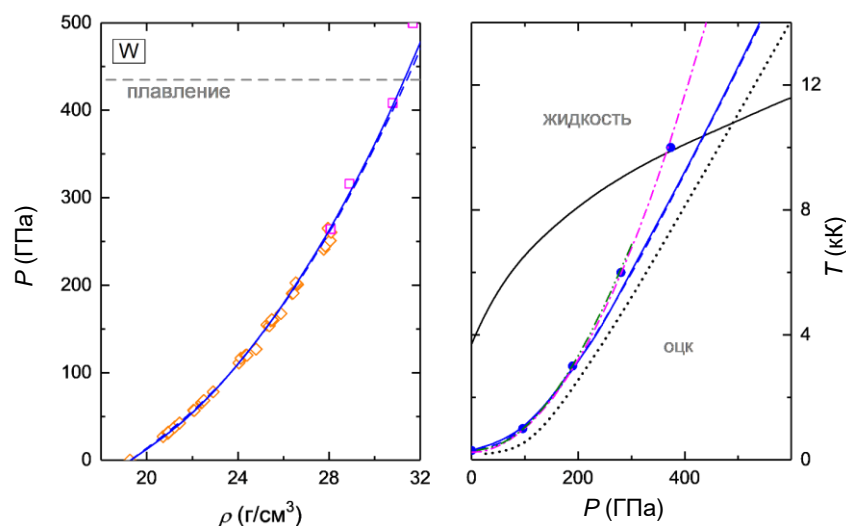


Рис. 2.84 – Ударная адиабата вольфрама в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие сплошные и штриховые линии - наш расчёт УА в КГФ приближении и по модели Дебая, соответственно. Закрытые кружки - наш КГФ расчёт без учёта электронного теплового вклада в давление. Другие символы - эксперименты: ромбы - [159]; квадраты - [315]. Расчёты: штрих-пунктирная линия - [311]; точечная линия - [329]. Штрих-пунктирная линия с двойной точкой - УРС [315] без учёта электронного теплового вклада в давление. Чёрная линия в координатах  $P$ - $T$  показывает кривую плавления по данным наших расчётов.

На рис. 2.84 представлена ударная адиабата вольфрама. Результаты наших расчётов достаточно хорошо согласуются с имеющимся экспериментом. Оба использованных нами приближения дают близкие друг к другу кривые. На правой панели рис. 2.84 также показаны наши расчёты без учёта вклада от теплового нагрева электронов (кружки). Как видно, вычисленная кривая хорошо согласуется с данными УРС [315], где этот вклад тоже не учитывался. Отметим, что с указанной кривой также хорошо согласуется кривая  $P(T)$  из работы [311], полученная из расчётов методом первопринципной МД. Авторы [311] не

пишут конкретно об учёте электронного вклада, поэтому здесь сложно судить о причинах такого согласия. Расчёты [329] (точечная линия) несколько занижают значения температуры на ударной адиабате относительно нашей кривой. В указанной работе для вычисления термодинамических характеристик вещества использовались простые модельные соотношения (модели свободного электронного газа и Дебая) с набором эмпирических констант.

Выполненные в представленной работе расчёты показывают, что вольфрам на УА начинает плавиться при  $P \approx 430$  ГПа,  $T \approx 10.3$  кК. Эти значения относительно неплохо согласуются с экспериментальной оценкой, приведённой в работе [297]:  $P \approx 410 \pm 30$  ГПа,  $T \approx 9.5 \pm 1.5$  кК.

### 2.5.3 Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука

Рассмотрим результаты расчётов упругих констант и скоростей звука молибдена, тантала и вольфрама. В таблице 2.5 представлено сравнение вычисленных констант с экспериментальными данными при атмосферном давлении. Видно достаточно хорошее согласие измеренных значений и численных результатов. Так, отклонение эксперимента от расчёта для Мо не превышает 4%, для Та - 9%, а для W - 6%. Упругие константы и модуль сдвига в зависимости от степени сжатия кристалла для всех трёх металлов даны в таблицах А.19-А.21 (см. Приложение А). Мы ограничились расчётами упругости только для оцк фаз Мо, Та и W. Наши вычисления показывают, что во всех трёх металлах при сжатии возникает динамическая неустойчивость оцк решётки. В молибдене это происходит, если  $V/V_0 < 0.45$ , в тантале при  $V/V_0 < 0.2$ , а в вольфраме -  $V/V_0 < 0.4$ .

Таблица 2.5 – Упругие константы оцк Мо, Та и W (в ГПа) при равновесном удельном объёме вещества ( $V/V_0=1$ ).  $C' = (C_{11} - C_{12}) / 2$ .

	Мо		Та		W	
	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [330]	Расчёт ( $T=0$ К)	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [331]	Расчёт ( $T=0$ К)	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [331]	Расчёт ( $T=0$ К)
$C_{11}$	476.8	456.6	266.3	266.0	532.6	523.6
$C_{12}$	155.4	159.7	158.2	147.4	205.0	194.4
$C_{44}$	111.1	107.2	87.4	80.4	163.1	154.0
$C'$	160.7	153.0	54.1	59.3	163.8	164.6
$B$	262.5	261.7	194.2	186.9	314.2	304.1

Не так давно появились достаточно надёжные экспериментальные данные по измерению упругих констант тантала при сжатии до давлений 54 ГПа [332,333]. На рис. 2.85 приведено сравнение выполненных измерений с результатами расчётов данной диссертации. Наблюдается хорошее согласие расчёта и измерений для всех приведённых

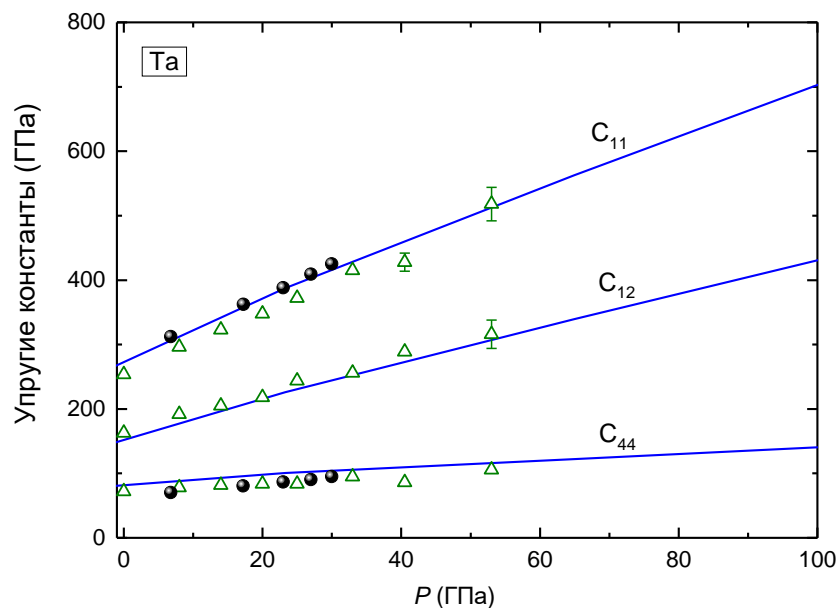


Рис. 2.85 – Зависимость упругих констант тантала от давления. Линии - наш расчёт при  $T=0$  К. Символы - эксперимент при комнатной температуре: кружки - [332]; треугольники - [333].

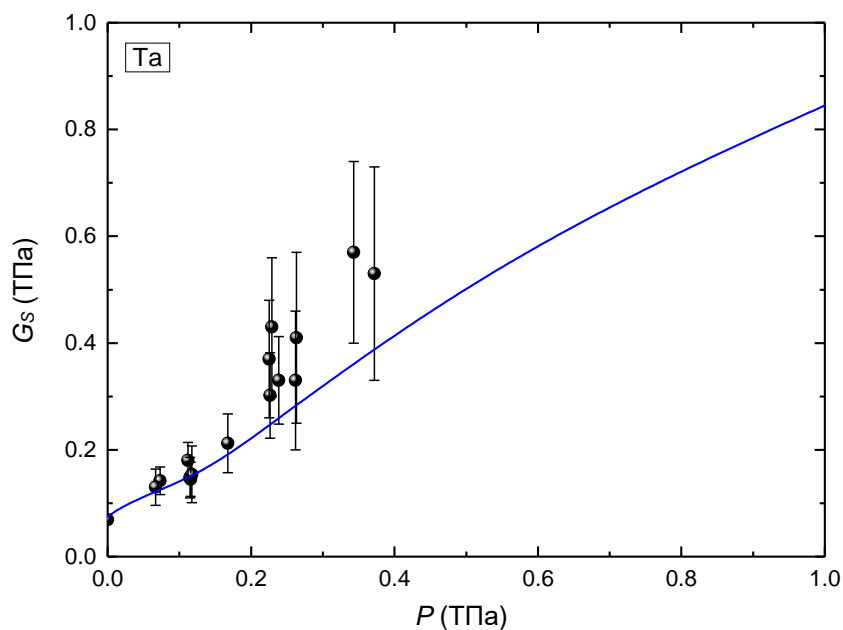


Рис. 2.86 – Зависимость модуля сдвига поликристалла тантала от давления. Линии - наш расчёт при  $T=0$  К. Кружки - квазиизоэнтропический эксперимент [272].

упругих констант. Также видно, что зависимости  $C_{ij}(P)$  близки к линейным на интервале давлений до 100 ГПа.

Кроме того, для тантала была измерена зависимость модуля сдвига поликристалла от давления при квазиизоэнтропическом сжатии [272]. На рис. 2.86 продемонстрировано сравнение результатов наших расчётов с указанным экспериментом. В пределах погрешности измерений вычисленная кривая хорошо согласуется с измерениями. Особенно хорошее согласие видно для давлений ниже 0.2 ТПа. Однако при более высоких  $P$  данные

эксперимента в целом лежат выше расчётной кривой. Подобное отклонение можно наблюдать и для иридия (рис. 2.68). Заметим, что точность квазиизоэнтропических измерений заметно снижается при  $P > 0.2$  ТПа, что видно по воротам погрешностей на рисунке 2.86.

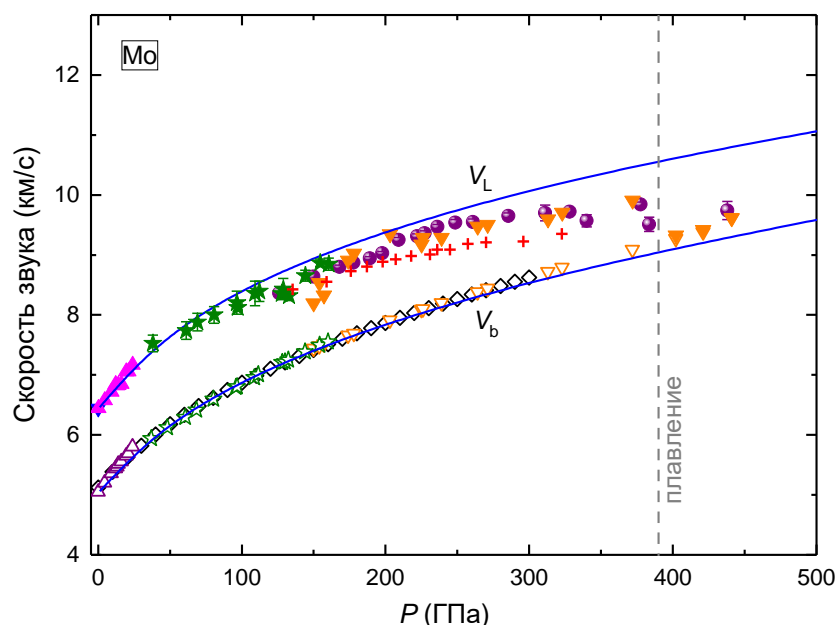


Рис. 2.87 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Мо. Линии - наш расчёт. Символы - эксперименты: треугольники - [334]; звёзды - [335]; ромбы - [315]; перевёрнутые треугольники - [321]; кружки - [320]. Плюсы - первопринципный МД расчёт [336].

Перейдём далее к рассмотрению результатов вычислений скоростей звука. Рисунок 2.87 демонстрирует рассчитанные в настоящей работе зависимости продольной и объёмной скоростей звука Мо от  $P$  в сравнении с экспериментальными данными и данными расчётов первопринципной МД [336]. Видно, что наши результаты неплохо согласуются с экспериментом. Как уже отмечалось ранее, упругие константы, определённые в настоящей работе, не зависят от температуры, поэтому наша кривая не описывает смягчение скорости  $V_L(P)$  перед плавлением Мо при  $P$  выше 300 ГПа. Однако мы завышаем продольную скорость звука не более, чем на 6% в интервале давлений от 0 до 380 ГПа. В свою очередь, результаты молекулярно-динамических расчётов [336] при  $P > 200$  ГПа лежат примерно на 5% ниже эксперимента. Авторы [336] использовали МД расчёты, чтобы определить температурную зависимость упругих констант при разных сжатиях, а затем вычислить модуль сдвига и скорости звука по формулам (1.4.15). Это значительно более трудоёмкий и затратный по времени способ расчёта, чем используемый нами. Как видно, более сложный подход не даёт существенного увеличения точности результата. Это вполне закономерный результат, поскольку в первопринципных МД расчётах существуют сильные ограничения при выборе значений внутренних параметров метода расчёта зонной структуры, которые

необходимы для обеспечения высокой точности вычислений упругих констант. То есть, при таком способе может просто не хватать вычислительных мощностей для получения более точных результатов. Тем не менее, с физической точки зрения расчёты с привлечением молекулярно-динамического моделирования являются более правильными.

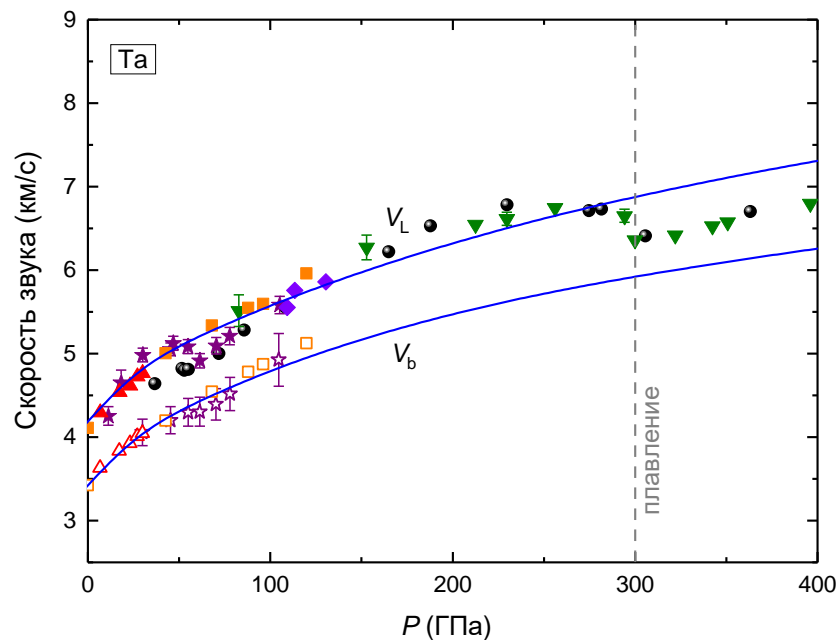


Рис. 2.88 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Ta. Линии - наш расчёт. Символы - эксперименты: треугольники - [332]; квадраты - [337]; звёзды - [338]; ромбы - [339]; перевёрнутые треугольники - [328]; кружки - [327].

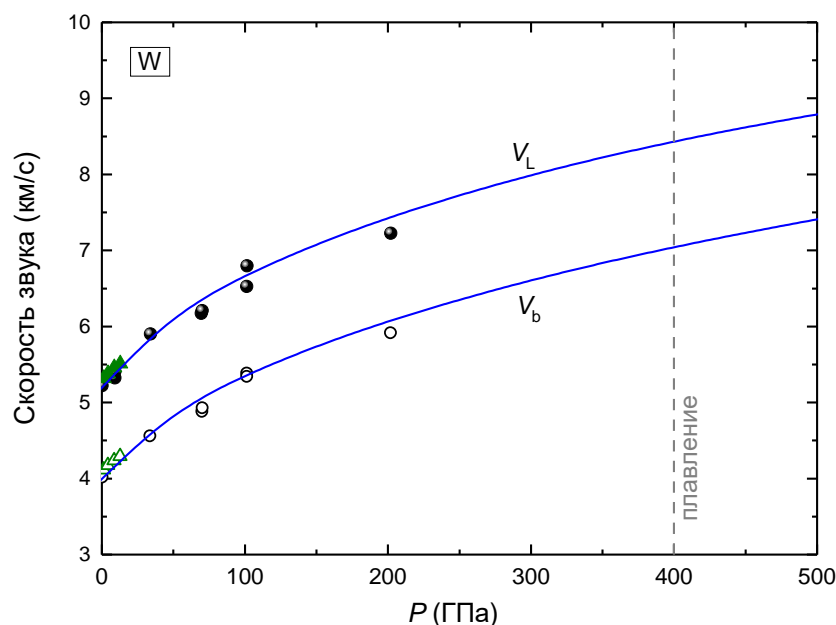


Рис. 2.89 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии W. Сплошные линии - наш расчёт. Символы - эксперименты: треугольники - [340]; кружки - [172].

На рис. 2.88 представлены результаты расчётов скоростей звука для тантала. Как видно, наши вычисления неплохо согласуются с данными различных экспериментов. У Та смягчение продольной скорости звука перед плавлением достаточно слабое и, по всей видимости, начинается при давлениях выше 280 ГПа. В целом, никаких чётко выраженных особенностей, которые могли бы свидетельствовать о наличии структурного перехода в Та, на зависимости  $V_L(P)$  не наблюдается. Рисунок 2.89 демонстрирует скорости звука, полученные в расчётах и экспериментах для вольфрама. Видно вполне хорошее согласие наших данных и результатов экспериментов. Для более эффективного сравнения в случае W желательно провести дополнительные измерения скоростей звука в области  $P$  выше 200 ГПа, что дополнительно позволит более точно определить давление, при котором происходит плавление данного металла на ударной адиабате.

#### 2.5.4 $P$ - $T$ -диаграммы Mo, W и Ta

На рисунках 2.90-2.92 представлены фазовые диаграммы для молибдена, тантала и вольфрама. Наши расчёты показывают, что на  $P$ - $T$ -диаграммах всех трёх металлов оцк структура будет единственной кристаллической фазой, по крайней мере, до давлений 600 ГПа. Этот факт согласуется с тем, что никаких надёжных экспериментальных доказательств существования других кристаллических фаз в указанном интервале давлений нет [305-308,315]. Современные первопринципные МД расчёты также показали отсутствие каких-либо структурных переходов в Mo и W при  $P < 600$  ГПа [309-311].

Как ясно видно из рис. 2.90 и 2.91, измеренные в новых статических экспериментах [300,301] значения температуры плавления заметно лучше согласуются с ударно-волновыми данными, чем полученные исследователями в более ранних работах [297,341]. Тем не менее, данные  $T_m(P)$  новых статических экспериментов ещё заметно отличаются от различных расчётных кривых. Также есть определённые различия с результатами динамических измерений [344,345] (см. Та, рис. 2.91) в интервале давлений от 100 до 150 ГПа. В свою очередь, расчёты в этой области хорошо согласуются с экспериментами [344,345], выполненными с применением оптического пирометра. Как уже отмечалось ранее, исследуемые переходные металлы легко вступают в реакции с углеродом, кислородом и другими веществами при высоких  $P$  и  $T$  в алмазных наковальнях с подогревом [298,299], что вызывает искажение полученных экспериментальных данных.

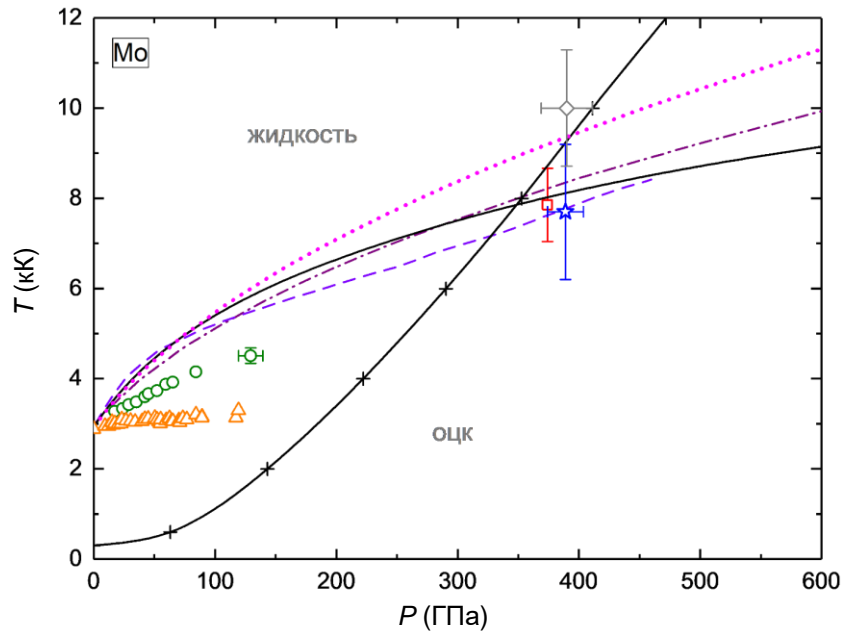


Рис. 2.90 –  $PT$ -диаграмма молибдена. Сплошная линия - граница раздела фаз (наш расчёт), плюсы, соединённые линией - наша УА. Другие линии - расчёты: штриховая - УРС [325]; штрих-пунктирная - первопринципная МД [323]; точечная - первопринципная МД [304]. Статические эксперименты: треугольники - [341]; кружки - [301]. Динамические эксперименты: квадрат - [324]; ромб - оценка [321]; звезда - оценка с учётом возможного перегрева вещества [297].

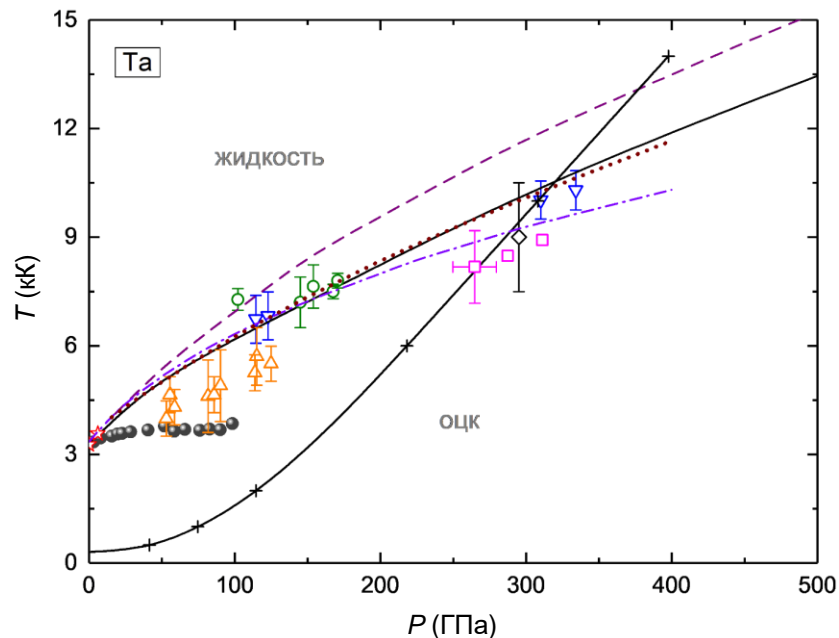


Рис. 2.91 –  $PT$ -диаграмма тантала. Сплошная линия - граница раздела фаз (наш расчёт), плюсы, соединённые линией - наша УА. Другие линии - расчёты: штриховая - модель [329]; штрих-пунктирная - первопринципная МД [233]; точечная - МД [342]. Статические эксперименты: звезды - [343]; треугольники - [300]; закрытые кружки - [297]. Динамические эксперименты: открытые кружки - [344]; перевёрнутые треугольники - [345]; квадраты - оценка [307]; ромб - оценка [327].

Вычисленная нами кривая плавления для Мо вполне хорошо согласуется с экспериментальными точками [297,324] при высоких давлениях ( $P > 350$  ГПа). Заметим, что точка плавления [297] (звезда) была получена с учётом возможного перегрева вещества в эксперименте [321] при сжатии в сильных ударных волнах. В работе [324] (квадрат) измерения температуры проводились с помощью пирометра. Для тантала наша кривая плавления неплохо согласуется с различными динамическими экспериментами (рис. 2.91) и относительно неплохо со статическими данными [300]. Отметим отличное согласие кривой  $T_m(P)$  настоящей работы и кривой из [342], полученной с помощью МД моделирования. Для уточнения положения кривых плавления Мо и Та было бы полезно провести дополнительные измерения, например, с применением техники EXAFS, которая позволила бы более точно оценить температуры, достигаемые в динамических экспериментах при высоких сжатиях, как это было сделано для меди [191].

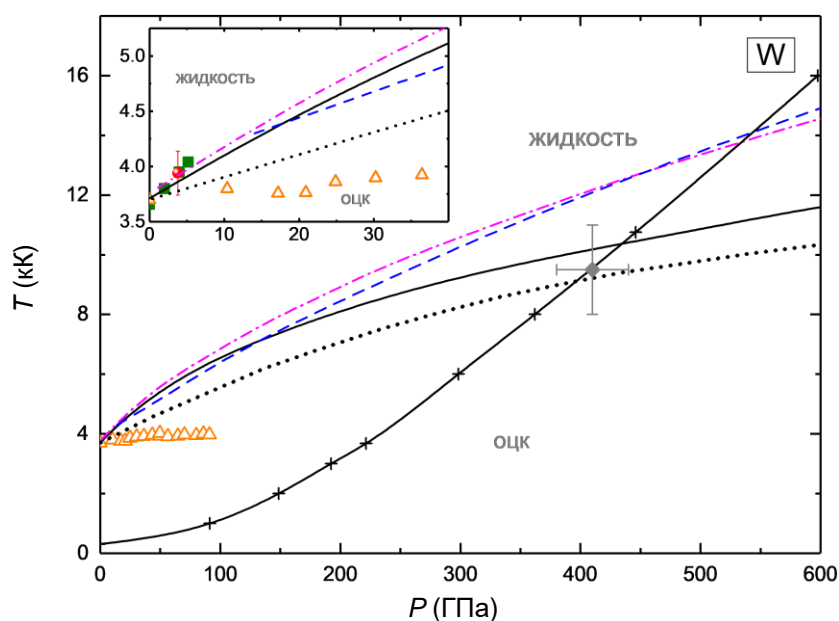


Рис. 2.92 –  $PT$ -диаграмма вольфрама. Сплошная линия - граница раздела фаз (наш расчёт), плюсы, соединённые линией - наша УА. Другие линии - расчёты: штриховая - модель [329]; штрих-пунктирная - первопринципная МД [311]; точечная - УРС [346]. Статические эксперименты: треугольники - [297]; квадраты - [347]; кружок - [348]. Ромб - оценка из динамического эксперимента [297,315].

Экспериментальных данных по кривой плавления вольфрама на данный момент относительно мало. Различные измерения при  $P < 40$  ГПа имеют заметный разброс (см. вставку на рис. 2.92). Так, экспериментальные точки  $T_m(P)$  из статических экспериментов [347] (квадраты) и данных по электровзрыву проволочек [348] (кружок) явно отклоняются от зависимости, полученной при измерениях в алмазных наковальнях [297] (треугольники). При этом наши расчёты и вычисления других авторов [311,329] хорошо согласуются с измерениями [347,348]. Согласно экспериментам [297], температура плавления вольфрама

практически не зависит от давления, по крайней мере, до  $P \approx 100$  ГПа (рис. 2.92). Как видно из рис. 2.92, кривая  $T_m(P)$ , определённая в настоящей диссертации, также неплохо согласуется с оценкой [297,315] точки плавления при сжатии в ударных волнах (ромб на рисунке).

В заключение скажем, что критерий Линдемана, в целом, хорошо себя зарекомендовал и при расчётах кривых плавления оцк металлов Mo, Ta и W. Он не даёт кардинальных отличий от других типов расчётов и неплохо согласуется с экспериментами. Важным критерием корректности расчёта является точность вычисленных фононных спектров при различной степени сжатия вещества. Если спектры вычислены достаточно точно, то можно с высокой долей вероятности рассчитывать на хорошую точность определения кривой плавления по критерию Линдемана.

## 2.6 Олово и свинец

В последнее десятилетие олово достаточно часто становилось предметом исследований в экстремальных условиях [349-354]. Как показали эксперименты, этот химический элемент имеет интересную фазовую диаграмму, претерпевая несколько неожиданных структурных переходов под давлением. При  $P=0$  и низких температурах ( $T < 286$  К) олово имеет структуру алмаза ( $\alpha$ -фаза) и является полупроводником. Повышение температуры приводит к переходу в металлическую объёмно-центрированную тетрагональную  $\beta$ -фазу с базисом из четырёх атомов в элементарной ячейке. В этой фазе, с ростом температуры, олово существует вплоть до своего плавления. Сжатие при комнатной температуре до  $P \approx 11$  ГПа приводит к структурному переходу в простую объёмно-центрированную тетрагональную (оцт) структуру с двумя атомами на элементарную ячейку и параметром  $c/a \approx 0.91$  [351]. При дальнейшем повышении давления до 32 ГПа структура оцт трансформируется в объёмно-центрированную орторомбическую (оцр) фазу. Структура оцр слабо отличается от оцт структуры. Отношение параметров решётки  $b/a$  для неё равно примерно 1.004. Выше 40 ГПа начинается довольно растянутый переход из оцр структуры в оцк и до давления примерно 70 ГПа обе фазы сосуществуют вместе [351,352]. Авторы [351] выдвинули предположение о возможности существования кинетически затруднённого структурного перехода первого рода оцр-оцк при  $P > 40$  ГПа, обусловленного наличием достаточно большого энергетического барьера между этими структурами. Однако первопринципные расчёты [25,351] не указывают на наличие какого-либо существенного энергетического барьера между состояниями с разными  $c/a$ , а наоборот, демонстрируют, что этот барьер быстро исчезает в области фазового перехода. Кроме этого,

эксперименты в алмазных наковальнях с подогревом [353] дают основания говорить, что оцр структура сосуществует с оцк при росте температуры вплоть до плавления решётки. Более сильное сжатие олова приводит к переходу в гексагональную плотноупакованную структуру при  $P \approx 160$  ГПа [350,354], а область сосуществования оцк и гпу фаз простирается, по крайней мере, до давления 230 ГПа [354].

Фазовые переходы, происходящие в олове, также интенсивно изучались и в динамических экспериментах (см., например, [349,355-358]). В основном это работы по исследованию плавления при ударно-волновом сжатии. Однако стоит особо отметить работу [349] по квазиизоэнтропическому сжатию Sn до давлений  $\sim 1.2$  ТПа. В этом эксперименте определялась кристаллическая структура сжимаемого вещества. Измерения [349] показали, что в интервале давлений от  $\sim 0.1$  ТПа до 1.2 ТПа стабильной является оцк структура олова, наличие гпу структуры не было обнаружено. Авторы [349] предполагают, что наклон границы раздела фаз оцк-гпу имеет положительный знак, и данная граница не пересекается с  $P$ - $T$  траекторией, исследованной в эксперименте. Как показали измерения [349], при давлениях выше 1.2 ТПа исследуемый образец олова полностью расплавился, то есть исследованные в эксперименте состояния находятся значительно выше по температуре, чем нормальная изоэнтропа.

Первопринципные расчёты при  $T=0$ , выполненные с помощью метода псевдопотенциала, достаточно хорошо воспроизводят давление перехода оцк→гпу [25,350, 359-361], причём в работе [350] показано, что при дальнейшем сжатии олова до  $P \sim 1.3$  ТПа должен существовать обратный переход гпу→оцк. В свою очередь, полнопотенциальные полнэлектронные расчёты однозначно не подтверждают наличие оцк→гпу перехода, по крайней мере, до давлений 0.2 ТПа [362,363]. Также в первопринципных расчётах не удалось обнаружить наличие термодинамически устойчивой орторомбической фазы высокого давления (оцр) [351], хотя остальные структурные изменения воспроизводятся достаточно точно. Однако в работе [351] отмечается, что из-за очень небольшого отличия в энергиях у разных структур и достаточно ассиметричной формы поверхности потенциальной энергии, любое малое искажение решётки из положения глобального минимума может привести к образованию орторомбической фазы кристалла олова.

В сравнении с оловом свинец обладает относительно простой фазовой диаграммой [364]. Эксперименты по рентгеноструктурному анализу показывают, что при сжатии в свинце происходят два структурных перехода гцк→гпу и гпу→оцк при давлениях около 13 ГПа и 109 ГПа, соответственно [365-367]. Дальнейшее сжатие этого металла вплоть до 272 ГПа не выявило каких-либо структурных изменений [367]. Существует несколько первопринципных исследований относительной устойчивости различных фаз свинца (см.,

например, [22,368,369]) в достаточно широком интервале давлений. Они показывают, что до  $P \sim 500$  ГПа наиболее стабильной фазой будет оставаться оцк структура Pb.

Поскольку свинец является достаточно тяжёлым металлом, для точного вычисления, по крайней мере, некоторых его свойств необходимо учитывать спин-орбитальное взаимодействие электронов [22,369,370]. Однако в центре внимания исследователей чаще всего оказываются свойства основного состояния данного металла такие, как равновесный удельный объём и объёмный модуль сжатия. Влияние СО взаимодействия может слабо проявляться в этих параметрах и гораздо более сильно в других, например, существует возможность, что учёт СО эффектов заметно изменит фононный спектр или относительную устойчивость различных кристаллических структур [22,370]. Также сжатие приводит к изменению взаимодействия между частицами вещества, что может отразиться и на том вкладе, который вносят СО эффекты в энергию системы. Напомним, что вычисления с учётом СО взаимодействия являются примерно на порядок более затратными по времени, чем обычные скалярно-релятивистские расчёты. Возможность избежать в некоторых случаях более затратных вычислений без заметной потери точности может оказаться весьма полезной для исследователей.

Для вычислений свойств олова и свинца в данной работе были выбраны следующие значения основных параметров метода FP-LMTO. К валентным электронам отнесены электроны уровней  $4p$ ,  $4d$ ,  $5s$  и  $5p$  для олова и  $5p$ ,  $5d$ ,  $6s$  и  $6p$  для свинца. В случае расчётов свойств свинца релятивистские эффекты, связанные со спин-орбитальным взаимодействием электронов, учитывались приближённо. Скалярно-релятивистский гамильтониан включал в себя релятивистскую поправку к кинетической энергии и поправку Дарвина. Спин-орбитальное взаимодействие рассматривалось как возмущение, а соответствующий член в гамильтониане представлялся в виде зависящего от энергии оператора (подробнее см. [371,372]).

В расчётах внутренней энергии кубических структур Pb была выбрана сетка в  $\vec{k}$ -пространстве  $30 \times 30 \times 30$ , для гексагональных -  $30 \times 30 \times 24$ . Таких сеток вполне хватает для достаточно точного определения термодинамических свойств свинца, однако иногда вычисление матрицы электрон-фононного взаимодействия и транспортных свойств требует более плотных сеток [88]. Для демонстрации влияния СО взаимодействия на результаты в нашей работе рассчитывались электросопротивление и электронная теплопроводность Pb по приближённым формулам (1.6.43)-(1.6.44), поэтому для их определения мы использовали немного более плотные сетки:  $32 \times 32 \times 32$  для кубических структур и  $36 \times 36 \times 18$  для гексагональных фаз. Достаточно плотные сетки по  $\vec{k}$ -пространству выбирались также и для олова:  $36 \times 36 \times 36$  и  $36 \times 36 \times 24$  у кубических и гексагональных структур соответственно.

Тем не менее, расчёты [351] показали, что различия в энергиях структур оцт, оцр и оцк могут быть очень незначительными, поэтому для исследования возможности существования переходов оцт→оцр→оцк в олове мы ещё больше повысили плотность  $\vec{k}$ -сетки до  $60 \times 60 \times 60$  при рассмотрении этих фаз.

Расчёты фононных спектров олова были выполнены с  $\vec{q}$ -сетками  $10 \times 10 \times 10$  у кубических структур и  $10 \times 10 \times 6$  у гексагональных фаз. В случае свинца вычисления фононных частот при условии учёта СО взаимодействия являются весьма затратными по времени. Поэтому для них сетки были немного менее плотные, а именно: для кубических фаз -  $8 \times 8 \times 8$ , для гексагональных -  $8 \times 8 \times 6$ . При расчётах в обычном скалярно-релятивистском приближении плотность  $\vec{q}$ -сеток для свинца была аналогична взятой для олова.

Энергия обрезания при представлении базисных функций в виде набора плоских волн в междоузельной области зависела от степени сжатия кристалла, но всегда была не менее 1000 эВ для Sn и 680 эВ для Pb. Набор базисных функций ограничивался моментом  $l^b_{\max}=3$ . Разложение по сферическим гармоникам зарядовой плотности и потенциала было выполнено до момента  $l^w_{\max}=7$ . Внутренние параметры рассмотренных кристаллических решёток всегда оптимизировались для того, чтобы добиться минимума вычисленной энергии. Для обоих металлов в расчётах использовался ОК функционал PBEsol [43]. При этом равновесный удельный объём при нормальных условиях для Sn и Pb удалось воспроизвести с точностью не хуже 1% в сравнении с экспериментом. Сравнение фононных спектров с экспериментальными данными будет приведено в последующих разделах. Основные результаты по исследованиям Sn и Pb изложены нами в работах [22,25,373].

### **2.6.1 Влияние спин-орбитального взаимодействия электронов на результаты расчётов свойств свинца**

Рассмотрим сначала, как меняется фононный спектр свинца при различной степени учёта релятивистских эффектов. На рисунке 2.93 (левая панель) показан фононный спектр в направлении  $\Gamma$ -К-Х зоны Бриллюэна и плотность состояний фононов (правая панель) гцк структуры Pb для трёх различных вариантов расчёта при  $V/V_0=1$ . Здесь представлены результаты нерелятивистских вычислений, скалярно-релятивистских расчётов без учёта спин-орбитального взаимодействия и с учётом СО.

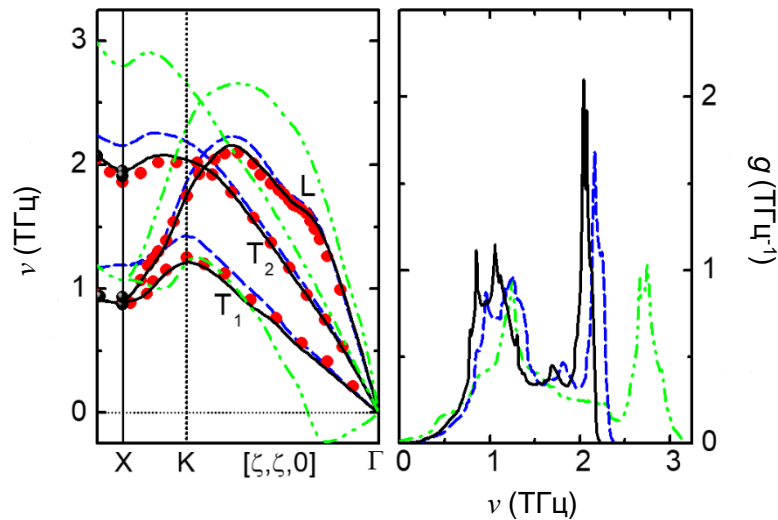


Рис. 2.93 – *Левая панель*: фононные частоты гцк структуры Pb в направлении Г-К-Х зоны Бриллюэна ( $V/V_0=1$ ). Сплошные линии - вычисления с учётом СО взаимодействия, штриховые линии - обычный скалярно-релятивистский расчёт, штрих-пунктирные линия - вычисления без учёта релятивизма ( $T=0$  К). Красные и чёрные кружки - эксперименты [374,375] при  $T=100$  К. *Правая панель*: плотность состояний фононов гцк Pb для указанных выше вариантов расчёта.

Из рис. 2.93 (левая панель) видно, что в отсутствие учёта релятивистских эффектов гцк структура является динамически неустойчивой. Акустическая фононная ветвь  $T_1$  в окрестности  $\Gamma$  точки становится отрицательной. Стоит отметить, что, по данным наших расчётов, даже при сжатии гцк структура свинца в нерелятивистском расчёте остаётся динамически неустойчивой. Кроме этого, фактически отсутствует особенность (волнообразное изменение хода кривой) в продольной фононной ветви на отрезке  $\Gamma$ -К. При этом максимальные частоты примерно в 1.5 раза больше экспериментальных значений. Частичный учёт релятивизма (скалярно-релятивистский расчёт) приводит к динамической стабилизации гцк фазы свинца и значительно улучшает согласие с экспериментом. Появляется отмеченная ранее особенность в продольной колебательной ветви на отрезке  $\Gamma$ -К. Однако по-прежнему заметно, что фононные частоты во многом ещё находятся выше экспериментальных значений. Учёт спин-орбитального взаимодействия ещё сильнее улучшает ситуацию и даёт наиболее хорошее согласие результатов расчёта с экспериментом. Если теперь обратиться к фононной плотности состояний (рис. 2.93, правая панель), отбросив небольшую часть нерелятивистского спектра с отрицательными частотами, то видно, что поэтапный учёт релятивистских эффектов в целом приводит к смещению фононного спектра в сторону более низких частот.

Посмотрим теперь на изменение фононного спектра свинца с ростом сжатия. Одной из характерных особенностей гцк структуры Pb является наличие впадины в спектре фононных частот в окрестности точки X зоны Бриллюэна, как в продольной, так и в

поперечной колебательной моде [374,376]. На рис. 2.94(А) показано изменение фононных частот в направлении  $\Gamma$ -X-W при разных значениях относительного удельного объёма кристалла для двух типов расчёта. Как уже отмечалось ранее, учёт СО эффектов приводит к заметному улучшению согласия расчётных данных с экспериментом, особенно в точке X. Этот факт хорошо согласуется с вычислениями более ранних работ, выполненными методом псевдопотенциала [370,377]. Проведённые расчёты показывают, что сжатие кристалла приводит, во-первых, к постепенному исчезновению впадин вблизи точки X в обеих ветвях фононного спектра, и, во-вторых, результаты вычислений с учётом СО взаимодействия и без учёта становятся практически идентичными (рис. 2.94(А), нижняя панель).

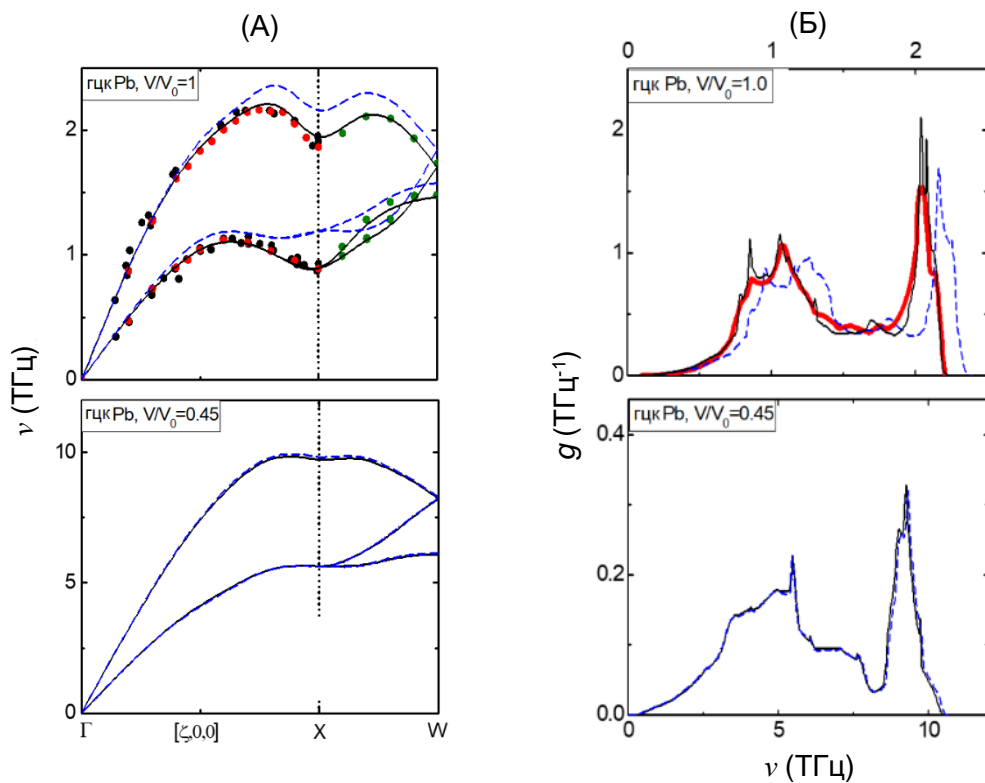


Рис. 2.94 – (А) Фононные частоты гцк структуры Pb для двух различных относительных удельных объёмов в направлении  $\Gamma$ -X-W зоны Бриллюэна. Сплошная и штриховая линии - данные наших расчётов с учётом и без учёта СО эффектов, красные и чёрные кружки - экспериментальные данные работ [374,375] при  $T=100$  К, зелёные кружки - [376] при  $T=80$  К. (Б) Плотность состояний фононов гцк структуры Pb для двух различных относительных удельных объёмов кристалла  $V/V_0$ . Чёрная и синяя линии - данные наших расчётов с учётом и без учёта СО эффектов, толстая красная линия - эксперимент при  $P=0$  [376].

Далее посмотрим на изменения фононного спектра свинца в целом с ростом сжатия. На рис. 2.94(Б) показана плотность состояний фононов гцк структуры Pb для двух степеней сжатия и двух вариантов выполненных расчётов. Видно, что при  $V/V_0=1$  вычисленная плотность состояний с учётом СО эффектов заметно лучше согласуется с экспериментом,

чем вариант расчёта без учёта СО взаимодействия. Как было замечено ранее, спин-орбитальное взаимодействие смещает плотность состояний свинца в сторону более низких частот. Этот результат также хорошо согласуется с данными других первопринципных расчётов [370]. С увеличением сжатия отличия в плотностях состояния фононов для двух типов расчётов уменьшаются и становятся слабо различимыми (рис. 2.94(Б), нижняя панель), то есть высокое давление постепенно нивелирует влияние СО взаимодействия на результаты расчётов фононного спектра Рв. Такая тенденция проявляется для всех рассмотренных нами кристаллических структур. Для того, чтобы продемонстрировать на количественном уровне, как сжатие влияет на отличия в результатах двух типов расчётов, мы вычислили вклад в свободную энергию кристалла от колебаний ядер в квазигармоническом приближении. На рис. 2.95(А) для  $T=300$  К представлена разность  $\Delta F^\Phi = (F^\Phi - F_{\text{CO}}^\Phi)$  тепловых вкладов при расчётах без учёта и с учётом СО эффектов для гцк, гпу и оцк структур свинца. Как видно из этого рисунка, разность  $\Delta F^\Phi$  уменьшается с уменьшением относительного удельного объёма кристалла во всех трёх фазах. При  $V/V_0 < 0.625$ , она становится меньше требуемой нами точности расчёта внутренней энергии (0.1 мРид/атом). Здесь следует отметить, что оцк структура Рв при  $T=0$  является динамически неустойчивой в обоих вариантах наших расчётов, если значение  $V/V_0 > 0.7$ , причём для вычислений с учётом СО взаимодействия оцк фаза остаётся динамически неустойчивой до несколько более высоких сжатий, чем без учёта.

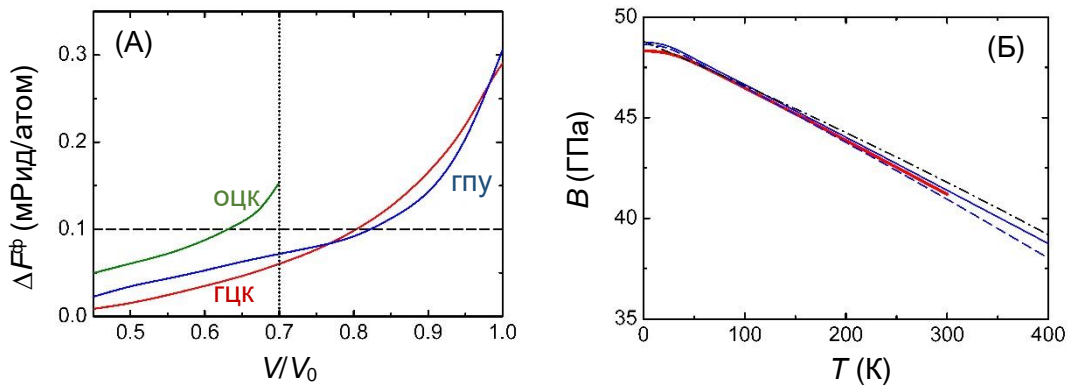


Рис. 2.95 – (А) Разность тепловых вкладов в свободную энергию системы при  $T=300$  К от колебаний решётки, полученных без учёта СО взаимодействия и с его учётом. Приведены результаты для трёх рассмотренных структур. Вертикальная линия - граница динамической устойчивости оцк фазы. (Б) Изменение объёмного модуля сжатия гцк Рв от температуры в сравнении с экспериментом. Синяя сплошная линия - расчёт с учётом СО, штриховая линия - без учёта. Красная линия - данные эксперимента [378], штрих-пунктирная линия - данные из УРС [379].

На рисунке 2.95(Б) представлены вычисленные с использованием квазигармонического приближения зависимости объёмного модуля сжатия гцк свинца от температуры. Там же приведены результаты эксперимента [378] и УРС [379], построенного на основе более ранних экспериментальных данных. При комнатной температуре значение объёмного модуля сжатия  $B$  в расчёте с учётом СО эффектов равно 40.8 ГПа, без учёта СО - 41 ГПа, экспериментальное значение  $B=41.2$  ГПа [378]. В целом, вычисленные зависимости  $B(T)$  хорошо согласуются с экспериментальными данными и результатами, полученными по УРС [378]. При этом учёт СО взаимодействия достаточно слабо влияет на зависимость  $B(T)$ , так для  $T=400$  К разница в значениях для двух типов расчётов составляет всего около 2%. Таким образом, можно констатировать, что вклад спин-орбитальных эффектов в зависимость модуля  $B$  от температуры у свинца достаточно слабый. Как показывают наши расчёты [22], этот вклад также мал и для кривых сжатия  $P(V/V_0)$  данного металла.

Таблица 2.6 – Давления структурных переходов, полученные в двух типах расчётов (при  $T=0$  К) в сравнении с экспериментом при комнатной температуре.

	Тип расчёта	Давление перехода (ГПа)	
		гцк→гпу	гпу→оцк
Расчёт	без учёта СО	12.8	97
	с учётом СО	13.2	105
Эксперимент	—	13±1 [380]	104 [364] 109 [366]

Обратимся теперь к относительной структурной стабильности свинца под давлением в расчётах с учётом и без учёта СО взаимодействия. В таблице 2.6 приведены результаты наших вычислений давлений, при которых в Рb происходят структурные изменения вместе с экспериментальными данными. Отметим, что учёт СО эффектов слабо влияет на значение давления гцк→гпу перехода, оба способа дают примерно одинаковую величину  $P$  перехода, которая хорошо согласуется с экспериментом. Однако в случае структурного изменения гпу→оцк, значения давления перехода с учётом и без учёта СО эффектов отличаются заметнее, примерно на 8%. Добавка СО эффектов улучшает согласие расчёта с экспериментальными данными (см. таб. 2.6). Дополнительные данные сравнения двух типов вычислений в применении к структурной стабильности различных фаз Рb можно найти в работе [22].

Рассмотрим далее, как изменяется точность определяемых транспортных свойств свинца в отсутствии СО взаимодействия и с его учётом. Вычисления производились по приближённым формулам (1.6.43)-(1.6.44). На рис. 2.96 показаны полученные зависимости

от температуры электросопротивления и теплопроводности гцк Рb для двух типов расчётов в сравнении с различными экспериментальными данными. Как можно увидеть, включение СО эффектов позволяет значительно точнее описать обе величины. Из всех рассмотренных нами физических характеристик, влияние спин-орбитального взаимодействия на  $\sigma^{-1}$  и  $\kappa_e$  самое большое. В области температур  $100 < T < 300$  К, где точность вычислений по формулам (1.6.43)-(1.6.44) наибольшая [87], разница в результатах двух типов расчётов составляет около 30% для  $\sigma^{-1}$  и 40% для  $\kappa_e$ . Подобные результаты в отношении электросопротивления были получены в работе [383] методом псевдопотенциала. Как показали наши расчёты [22], различие между двумя типами вычислений постепенно уменьшается с ростом сжатия. При давлениях выше 300 ГПа разница становится меньше 10% как для  $\sigma^{-1}$ , так и для  $\kappa_e$ .

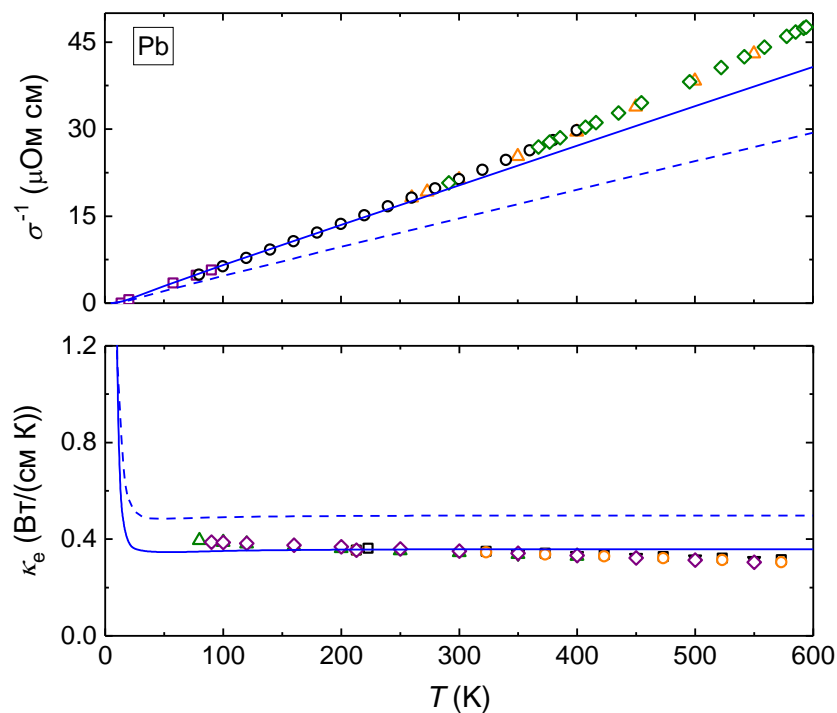


Рис. 2.96 – Электросопротивление (верхняя панель) и теплопроводность (нижняя панель) гцк структуры свинца при  $V/V_0=1$ . Сплошные линии - расчёт с учётом СО взаимодействия, штриховые линии - без учёта СО эффектов. Символы - экспериментальные данные при  $P=0$  [381,382].

В заключение отметим, что нам удалось систематически исследовать степень влияния спин-орбитального взаимодействия электронов на результаты расчётов различных свойств свинца. Выявлено, что учёт СО взаимодействия оказывает заметно отличающийся эффект на разные свойства Рb. Тем не менее, добавление спин-орбитальных эффектов в целом улучшает результаты вычислений, приближая их к экспериментальным значениям. При нормальных условиях наибольшее влияние СО взаимодействие электронов оказывает на транспортные свойства этого металла. С ростом давления влияние этих эффектов на данные свойства постепенно ослабевает. Наименьший эффект учёт СО взаимодействия

оказывает на изотермы и объёмный модуль сжатия свинца (<2%). Несколько большее влияние от добавления СО (около 10% и меньше) выявлено для упругих констант [22] и некоторых фоновых частот Pb при  $P=0$ . Однако сжатие кристалла также значительно уменьшает это влияние. При определении относительной устойчивости различных кристаллических структур учёт СО взаимодействия может несколько изменить давление структурного перехода, однако различия в результатах для Pb не превышают 10%.

## 2.6.2 Относительная устойчивость различных кристаллических структур при $T=0$

Рассмотрим сначала структурные переходы оцт→оцр→оцк, возникающие в олове при относительно умеренных давлениях. На рис. 2.97 приведены двумерные контурные графики удельной внутренней энергии оцр фазы Sn в зависимости от параметров решётки  $c/a$  и  $b/a$  для нескольких относительных объёмов кристалла при  $T=0$ . Значения энергий приведены относительно минимальной энергии, определённой для каждого  $V/V_0$  и обозначенной на графиках плюсом.

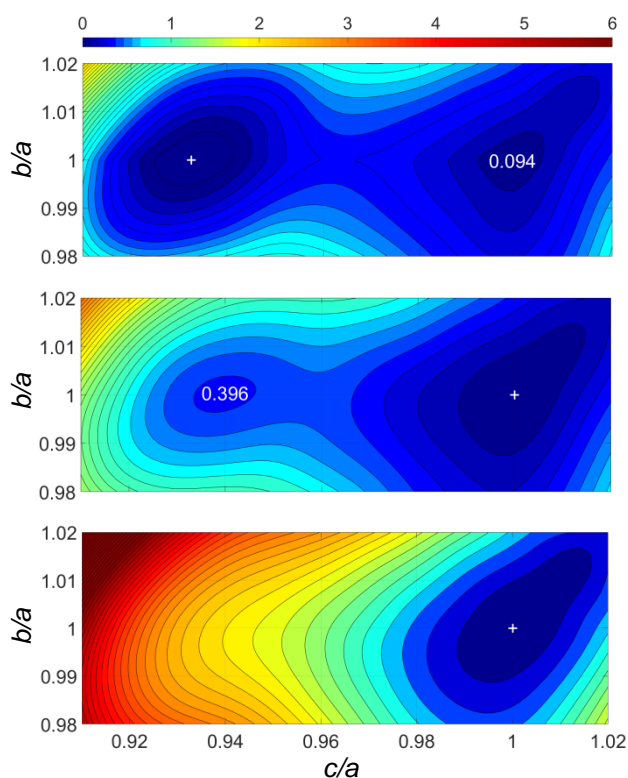


Рис. 2.97 – Зависимость относительной удельной энергии объёмноцентрированной орторомбической фазы олова от параметров решётки  $c/a$  и  $b/a$  для нескольких сжатий кристалла. Верхняя панель -  $P \approx 26.1$  ГПа ( $V/V_0=0.75$ ), средняя панель -  $P \approx 31.1$  ГПа ( $V/V_0=0.73$ ), нижняя панель -  $P \approx 39.5$  ГПа ( $V/V_0=0.7$ ). Глобальный минимум энергии выбран за ноль и обозначен плюсом. Цифры в локальных минимумах обозначают разницу в энергии относительно энергии минимума. Шкала энергий приведена в мЭВ.

Как видно из рис. 2.97, уже при  $P=26.1$  ГПа существует два минимума энергии, которые соответствуют тетрагональной (глобальный минимум) и кубической оцк (метастабильное состояние) структурам олова. Наши расчёты показывают, что локальный минимум, соответствующий оцк фазе, появляется при давлениях выше 17 ГПа. Далее, постепенное сжатие кристалла приводит к смене положения глобального минимума, наиболее стабильной становится оцк структура Sn (рис. 2.97 средняя панель). При этом энергетический барьер между двумя фазами всегда очень маленький, всего несколько десятых мэВ ( $<10$  К). Наконец, при  $P>33$  ГПа минимум, соответствующий оцт структуре, исчезает, остаётся только оцк. Однако даже при давлениях около 40 ГПа (рис. 2.97 нижняя панель) существует обширная область структурных состояний с различными значениями  $c/a$  и  $b/a$ , для которых отличие энергии от энергии глобального минимума очень мало,  $<2.5$  мэВ ( $<30$  К). Это примерно на порядок меньше энергии нулевых колебаний, вычисленной в нашей работе. Также из рис. 2.97 можно видеть, что оба минимума энергии заметно асимметричны, и потенциал взаимодействия системы имеет сильный ангармонический характер.

Результаты наших вычислений в целом близки к результатам работы [351]. Однако Саламат с соавторами в своих первопринципных расчётах не обнаружили интервал давлений, где минимумы энергий, соответствующие структурам оцт и оцк, существовали бы одновременно. Их вычисления показывают сосуществование двух минимумов, которые относятся только к тетрагональным фазам с разными значениями параметра  $c/a$ . Возможно, такая разница между нашими расчётами обусловлена недостаточно плотной сеткой  $\vec{k}$ -точек, взятой в работе [351], и очень маленькой разницей в энергиях этих структур. Мы также не обнаружили область существования оцр фазы олова, но вслед за авторами [351] подтверждаем, что любое малое напряжение, стремящееся деформировать решётку в направлении вектора  $b$ , способно привести к образованию слабой орторомбической дисторсии кристалла Sn. В целом, наши первопринципные расчёты показывают, что для идеального кристалла олова при  $T=0$  в области давлений  $\sim 27\div 32$  ГПа должен существовать один структурный переход оцт $\rightarrow$ оцк, по всей видимости, являющийся переходом первого рода.

На рис. 2.98 представлены зависимости параметров решётки  $c/a$  и  $b/a$  от удельного объёма олова в области давлений  $<100$  ГПа. Как видно из этого рисунка, рассчитанные значения  $c/a$  для  $\beta$  и оцт фаз хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [351]. В этом эксперименте исследовались поликристаллические образцы олова чистотой 99.9%. При  $V/V_0<0.725$  в нашем расчёте минимум энергии, соответствующий оцт структуре, перестаёт существовать, остаётся только минимум оцк фазы. В эксперименте

для  $0.69 < V/V_0 < 0.73$  наблюдается структура оцр с параметром  $b/a > 1$ . Однако отклонение  $b/a$  от единицы очень слабое, около 0.5%. Из рис. 2.98 ясно видно, что, как только в кристаллической структуре оцр появляется примесь оцк фазы ( $V/V_0 < 0.7$ ), параметр  $b/a$  становится меньше 1 (происходит скачкообразное изменение). И снова, отклонение  $b/a$  от единицы очень слабое (менее 0.5%). То есть наличие зародышей новой структуры в поликристаллическом образце скачком сдвигает положение минимума энергии оцр фазы. Судя по данным эксперимента [353], оцр структура сохраняется с ростом температуры вплоть до плавления кристалла олова. С другой стороны, интересно было бы исследовать происходящие структурные изменения с понижением температуры образца до  $T=0$ . Возможно, область существования оцр фазы будет сокращаться при  $T \rightarrow 0$ , и мы сможем наблюдать прямой оцт  $\rightarrow$  оцк переход в пределе низких температур.

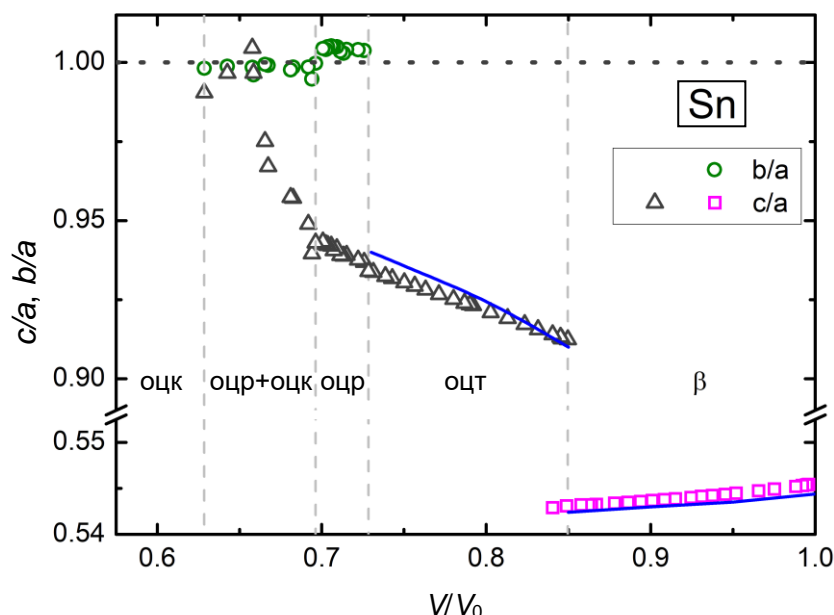


Рис. 2.98 – Зависимость параметров решётки  $c/a$  и  $b/a$  от относительного удельного объёма для различных структур Sn. Символы - эксперимент [351] (комнатная  $T$ ), синие сплошные линии - наш расчёт ( $T=0$ ) для параметра  $c/a$ . Вертикальные штриховые линии - примерное положение структурных переходов в олове согласно [351].

Рассмотрим теперь структурные изменения в олове при давлениях выше 0.1 ТПа. На рис. 2.99 приведена разность потенциалов Гиббса (относительно оцк структуры) для некоторых рассмотренных в нашей работе фаз Sn при  $T=0$ . Кроме структур, указанных на рис. 2.99, также были рассмотрены простая гексагональная и простая кубическая фазы. Однако эти структуры имеют слишком высокую энергию в рассмотренном интервале давлений и поэтому не попадают в масштаб приведённого рисунка. Из рис. 2.99 видно, что при  $P > 0.1$  ТПа в олове происходит два структурных перехода: оцк  $\rightarrow$  гпу и обратный гпу  $\rightarrow$  оцк. Давления переходов 0.165 и 1.35 ТПа соответственно. Эти значения хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными (давление оцк  $\rightarrow$  гпу перехода

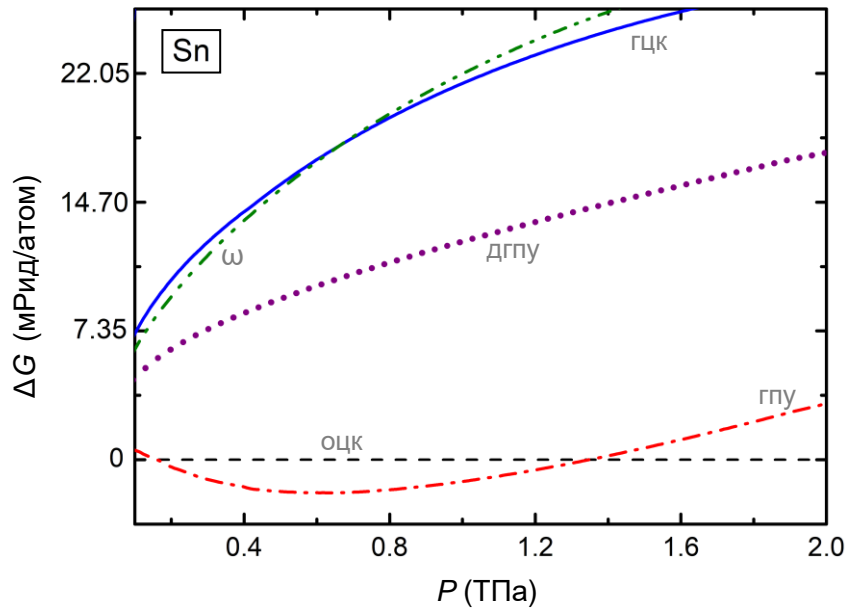


Рис. 2.99 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз олова при высоких давлениях и нулевой температуре (построены относительно  $G$  оцк фазы).

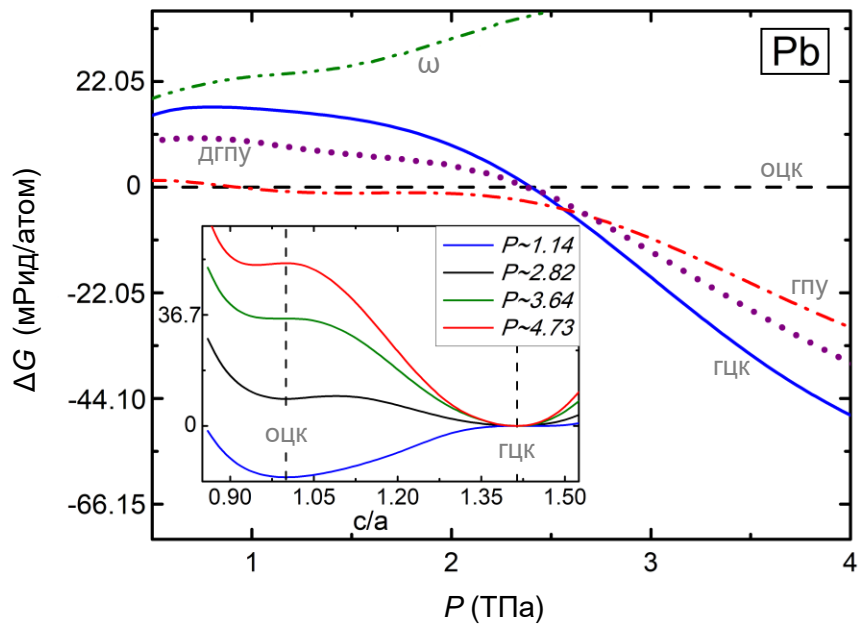


Рис. 2.100 – Разность энергий Гиббса различных кристаллических фаз свинца при высоких давлениях и нулевой температуре (построены относительно  $G$  оцк фазы). На вставке показаны траектории Байна для нескольких значений давления.

$\approx 0.16$  ТПа) [350,354] и расчётами, выполненными методом псевдопотенциала [350, 359-361]. Отметим, что тщательный подбор параметров метода FP-LMTO позволил нам добиться более точных результатов относительно параметров перехода оцк→гпу по сравнению с другими полнопотенциальными полноэлектронными расчётами [362,363] и согласовать результаты с имеющимися вычислениями методом псевдопотенциала.

Обратимся далее к обсуждению структурной устойчивости различных кристаллических фаз свинца. При относительно низких давлениях расчётные данные для

структурных преобразований уже были приведены в таблице 2.6. В случае  $P < 0.5$  ТПа имеют место два перехода гцк→гпу и гпу→оцк. Посмотрим теперь на структурные изменения при более высоких давлениях от 0.5 до 4 ТПа. На рис. 2.100 представлены результаты расчётов относительной стабильности некоторых рассмотренных нами кристаллических фаз в указанном интервале давлений. Как и в случае с оловом, простая гексагональная и кубическая структуры Рв имеют слишком высокую энергию и не попадают в масштаб приведённого рисунка. Как видно из рис. 2.100, при  $P \sim 1$  ТПа в свинце должен существовать обратный оцк→гпу переход. Стоит отметить, что энергии оцк и гпу фаз на достаточно большом интервале давлений (от  $\sim 0.5$  до  $\sim 2$  ТПа) близки друг к другу, поэтому давление этого перехода может быть очень чувствительно к параметрам расчёта. Дальнейшее сжатие свинца приводит к ещё одному структурному переходу при  $P \sim 2.6$  ТПа, гпу→гцк. Эта фаза остаётся термодинамически наиболее устойчивой, по крайней мере, до 4 ТПа.

На вставке рисунка 2.100 показана траектория Байна трансформации между оцк и гцк структурами свинца для нескольких характерных давлений. Видно, что при  $P < 1.2$  ТПа и  $T = 0$  гцк фаза является динамически неустойчивой. При более высоких давлениях она динамически стабилизируется и становится энергетически более выгодной, чем оцк структура. Со своей стороны, оцк фаза теряет динамическую стабильность при  $P > 3$  ТПа. Как будет показано далее, такие изменения оказывают заметное влияние на вид  $PT$ -диаграммы структурной стабильности Рв при высоких давлениях и температурах.

### 2.6.3 Изотермическое и ударное сжатие

На рисунке 2.101 представлена кривая сжатия олова при комнатной температуре, полученная в представленной работе, в сравнении с экспериментальными данными. Данные [349] (\*) получены для квазиизоэнтропически сжатого олова. Расчётные кривые получены для  $\beta$ , оцт, оцк и гпу фаз. Видно, что результаты расчётов хорошо согласуются с имеющимися экспериментами до высоких давлений. Вычисленный скачок объёма при переходе  $\beta \rightarrow$ оцт составляет  $\sim 2.9\%$  и  $\sim 0.15\%$  при переходе оцк→гпу, что неплохо согласуется с экспериментами [350,351], где получены значения  $\sim 2\%$  и  $0.2\%$ , соответственно. При структурном переходе оцт→оцк какого-либо заметного скачка объёма в расчёте не обнаружено.

На рисунке 2.102 представлены результаты расчётов изотерм 300 К для гцк, гпу и оцк фаз свинца с учётом структурных переходов в сравнении с экспериментом. Видно, что результаты для расчётов с учётом и без учёта СО взаимодействия находятся очень близко

друг к другу и хорошо согласуются с экспериментом. Равновесный удельный объем  $V_0$ , определённый при комнатной температуре, в случае учёта СО эффектов равен 204.3 ат.ед.<sup>3</sup>/ат., без СО - 206.8 ат.ед.<sup>3</sup>/ат., тогда как экспериментальное значение равно 204.8 ат.ед.<sup>3</sup>/ат. [378]. Таким образом, ошибка в определении  $V_0$  составляет менее 1% в обоих случаях. Тем не менее, учёт СО взаимодействия приводит к несколько более лучшему

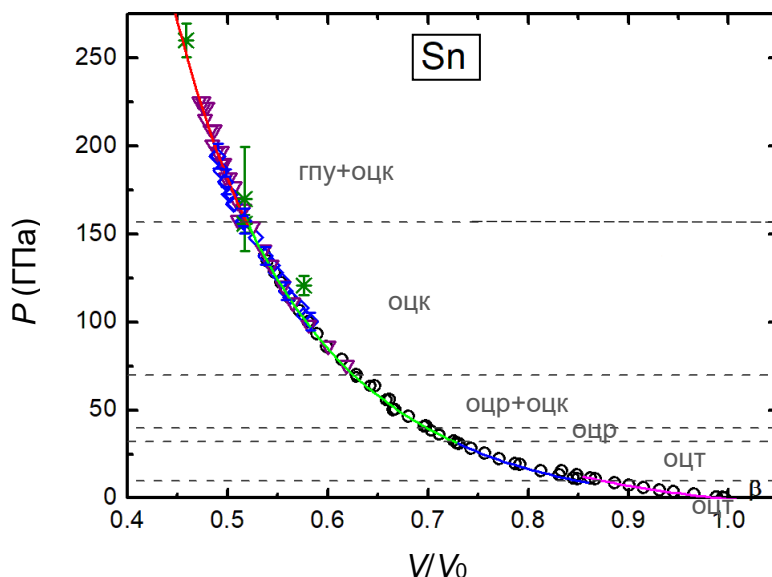


Рис. 2.101 – Зависимость давления от относительного удельного объёма олова при комнатной температуре. Линиями обозначен наш расчёт. Символы - эксперименты: кружки - [351]; ромбы - [350]; перевёрнутые треугольники - [354]; \* - [349]. Горизонтальные штриховые линии показывают примерные области существования экспериментально обнаруженных кристаллических структур из работ [350,351].

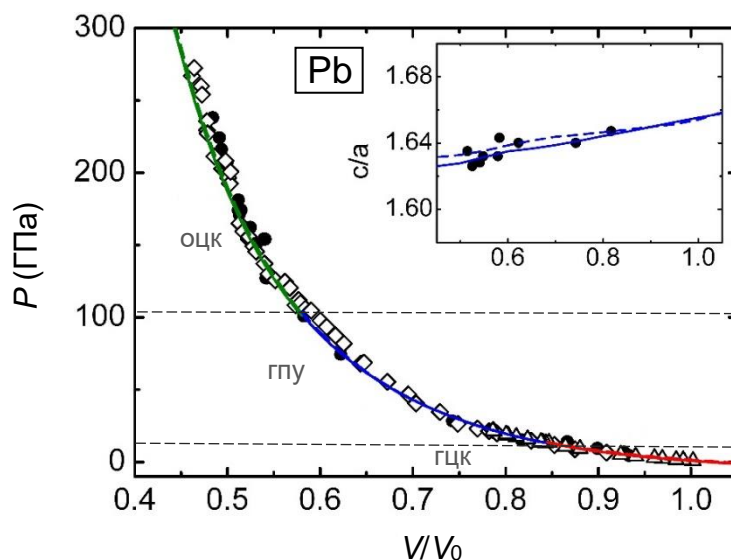


Рис. 2.102 – Зависимость давления от относительного удельного объёма свинца при комнатной температуре. Сплошные линии - наш расчёт с учётом СО эффектов, штриховые - без учёта. Символы - эксперименты: кружки - [365]; ромбы - [367]; треугольники - [384]. Горизонтальные штриховые линии показывают примерные области существования указанных структур. На вставке показана зависимость параметра  $c/a$  от  $V/V_0$  в сравнении с данными эксперимента [365].

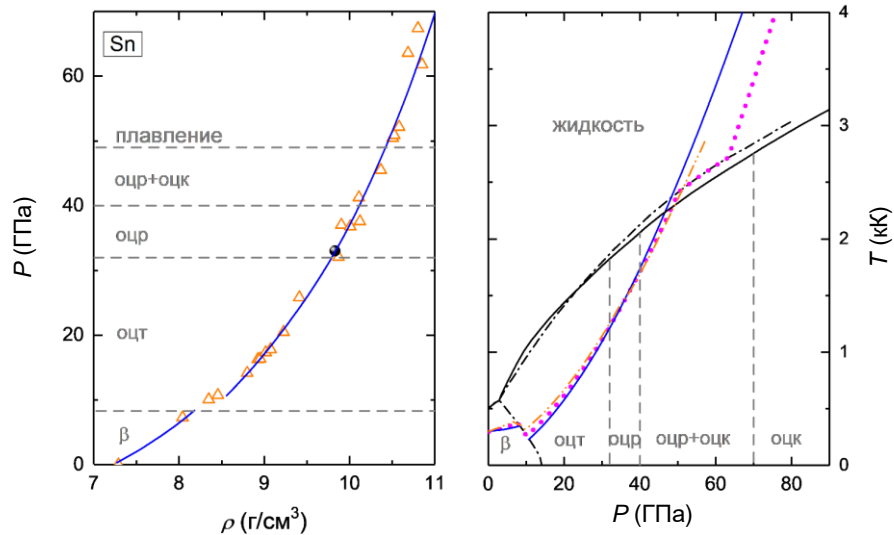


Рис. 2.103 – Ударная адиабата олова в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие линии - наш расчёт УА в КГФ приближении. Эксперименты: треугольники - [159]; кружок - [160]. Чёрная сплошная линия в  $P$ - $T$  координатах показывает кривую плавления по данным наших расчётов. Точками обозначена УА по данным УРС [385] с учётом плавления. Штрих-пунктирные линии - границы раздела фаз из работы [385]. Штрих-пунктирная линия с двойной точкой - УА по данным первопринципного УРС [386]. Штриховые линии показывают примерные границы раздела фаз из работ [350,351].

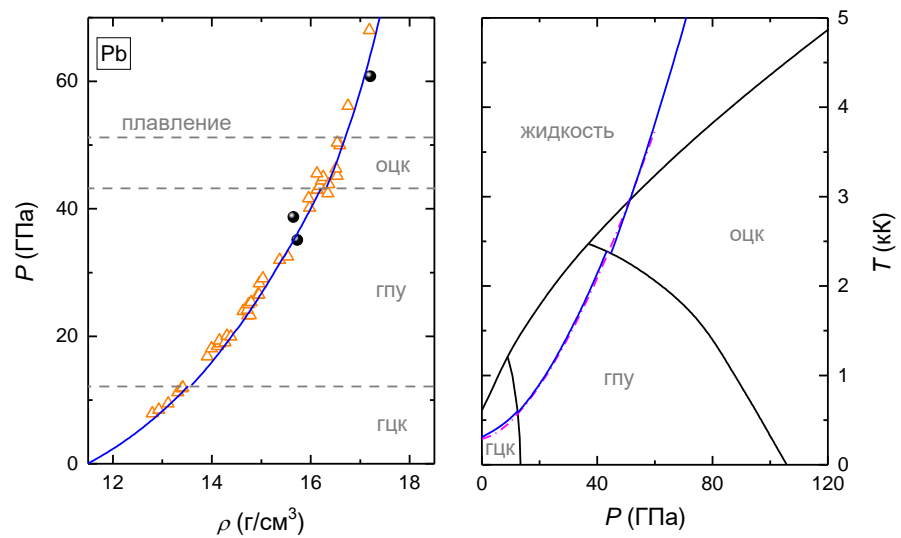


Рис. 2.104 – Ударная адиабата свинца в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . Синие линии - наш расчёт УА в КГФ приближении. Эксперименты: треугольники - [159]; кружки - [160]. Чёрные сплошные линии в  $P$ - $T$  координатах показывают границы раздела фаз по данным наших расчётов. Штрих-пунктирная линия - УА [369], определённая с помощью первопринципных МД расчётов. Горизонтальные штриховые линии показывают примерные границы раздела фаз.

согласию вычисленной  $V_0$  с экспериментальным значением. На вставке к рис. 2.102 показана также зависимость параметра  $c/a$  гпу структуры Pb в сравнении с экспериментом. Заметно слабое отличие в результатах двух типов расчётов и хорошее согласие с экспериментальными данными.

На рисунках 2.103 и 2.104 представлены ударные адиабаты олова, а также свинца. Для двух металлов наши расчёты были проведены только в КГФ приближении. Как видно из представленных графиков, выполненные вычисления вполне хорошо согласуются с данными экспериментов. Также видно хорошее согласие с результатами других первопринципных расчётов [369,386] и данными УРС [385] для Sn, которое было построено с использованием имеющейся экспериментальной информации. Полученная нами кривая плавления олова достаточно хорошо согласуется с аналогичной кривой из УРС [385].

Наши расчёты показывают, что начало плавления олова при ударном сжатии происходит при  $P \approx 47$  ГПа и  $T \approx 2.25$  кК. Эти значения неплохо согласуются с данными УРС [385], где получены параметры  $P \approx 50$  ГПа и  $T \approx 2.4$  кК. Однако экспериментальные оценки начала плавления на УА заметно отличаются. Так, на основании измерений скоростей звука в работах [387] и [388] получены значения  $P$  для начала плавления 45 и 58 ГПа соответственно. С другой стороны, согласно пирометрическим измерениям температуры, в условиях ударного сжатия олова плавление начинается при  $P \approx 49$  ГПа и  $T \approx 2.37$  кК [356]. Для свинца мы оцениваем параметры начала плавления на УА равными  $P \approx 51$  ГПа и  $T \approx 2.96$  кК. В свою очередь, в первопринципных расчётах авторов [369] с использованием МД моделирования были получены значения  $P \approx 49$  ГПа и  $T \approx 2.77$  кК, что достаточно хорошо согласуется с нашими результатами. На основе измерения скоростей звука авторы [389] оценили величину давления, при котором происходит плавление свинца на ударной адиабате, примерно в 50 ГПа. Это также хорошо согласуется с теоретическими данными.

#### 2.6.4 Результаты вычислений упругих констант и скоростей звука

Рассмотрим далее результаты вычислений упругих констант и скоростей звука олова и свинца. В таблице 2.7 представлены вычисленные значения констант  $C_{ij}$  при равновесном удельном объёме вещества в сравнении с экспериментальными данными. Как видно, наши результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Ошибка при определении величин  $C_{ij}$ , в основном, менее 10%. Упругие константы и модули сдвига при  $T=0$  в зависимости от степени сжатия кристалла для Sn и Pb представлены в таблицах А.22- А.27 (см. Приложение А). В случае олова расчёты  $C_{ij}$  проведены для  $\beta$ , оцт и оцк структур, для свинца - это структуры гцк, гпу и оцк. Наши вычисления показывают, что оцк фаза Sn динамически неустойчива вблизи нормальной плотности ( $V/V_0 > 0.8$ ) и стабилизируется только при сжатии. Она остаётся динамически устойчивой, по крайней мере, до давлений

1.5 ТПа. В свою очередь, кристалл оцт-Sn динамически устойчив примерно в интервале  $V/V_0$  от 0.95 до 0.7.

Таблица 2.7 – Упругие константы  $\beta$ -Sn и гцк Pb (в ГПа) при равновесном удельном объёме вещества ( $V/V_0=1$ ).  $C' = (C_{11} - C_{12})/2$ .

	Sn		Pb	
	Эксперимент ( $T=4.2$ К) [390]	Расчёт ( $T=0$ К)	Эксперимент ( $T \rightarrow 0$ К) [391]	Расчёт ( $T=0$ К)
$C_{11}$	82.7	86.9	55.5	54.5
$C_{12}$	57.9	57.8	45.4	43.3
$C_{13}$	34.2	37.0	-	-
$C_{33}$	103.1	94.9	-	-
$C_{44}$	26.9	22.2	19.4	20.0
$C_{66}$	28.2	22.6	-	-
$C'$	-	-	5.06	5.6
$B$	66.2	67.5	48.8	47.1

Для свинца при относительно невысоких давлениях  $P < 0.5$  ТПа и  $T=0$  картина динамической стабильности различных кристаллических структур выглядит следующим образом. Оцк фаза динамически неустойчива при плотностях вблизи нормальной и стабилизируется при  $V/V_0 < 0.75$ . В свою очередь, гцк структура теряет динамическую стабильность в случае более чем двукратных сжатий кристалла. Однако при ещё большем сжатии ( $V/V_0 < 0.25$ ,  $P > 2$  ТПа) она опять стабилизируется (см. вставку к рис. 2.100). Структура гпу свинца не теряет динамическую устойчивость, по крайней мере, до давлений 3 ТПа.

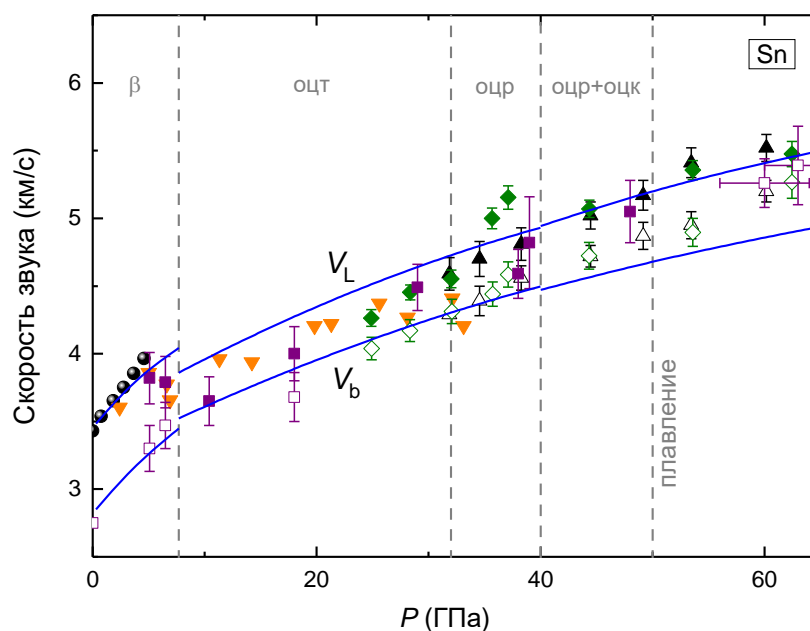


Рис. 2.105 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Sn. Линии - наш расчёт. Символы - эксперименты (закрытые -  $V_L$ , открытые -  $V_b$ ): кружки - [392]; перевёрнутые треугольники - [393]; квадраты - [394]; ромбы - [387]; треугольники - [388]. Вертикальные штриховые линии показывают примерные границы раздела фаз.

Рисунок 2.105 представляет сравнение зависимостей от  $P$  вычисленных нами скоростей звука поликристаллов олова с имеющимися экспериментальными данными. Как видно, рассчитанные значения  $V_L$  и  $V_b$  неплохо согласуются с измерениями. Обращает на себя внимание малое отличие между значениями продольной и объёмной скоростей звука при  $P > 10$  ГПа. Из-за такого поведения и различной точности измерений в разных экспериментах трудно однозначно определить давление, соответствующее началу плавления олова в ударных волнах, исходя из всей совокупности экспериментальных данных. В результате оценки разных авторов варьируются от 45 [387] до 64 ГПа [394]. Возможно, для более точного определения параметров плавления Sn при ударном сжатии необходимы более точные эксперименты, позволяющие определять структуру исследуемого вещества, например, такие, как [157].

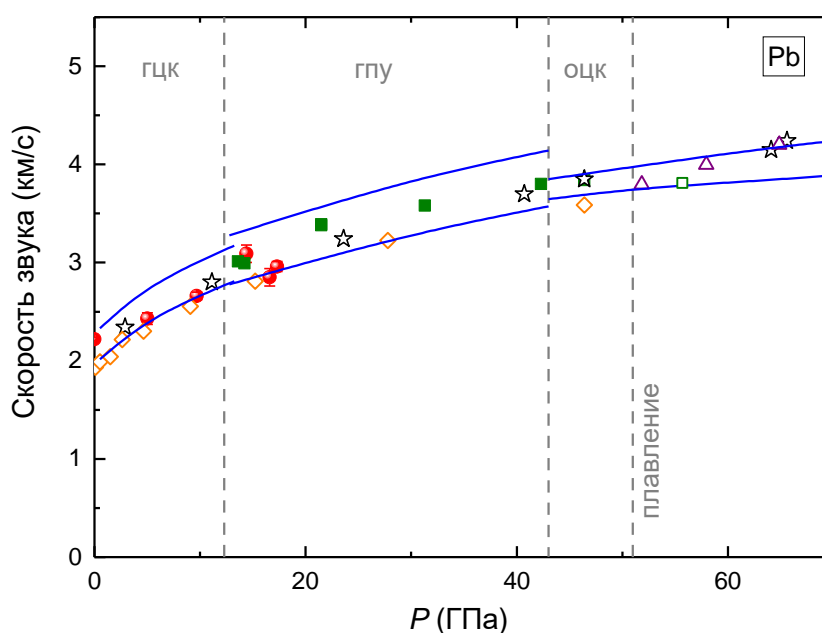


Рис. 2.106 – Зависимость скоростей звука от давления при ударно-волновом сжатии Pb. Линии - наш расчёт. Символы - эксперименты (закрытые -  $V_L$ , открытые -  $V_b$ ): кружки - [395]; квадраты - [389]; звёзды - [173]; ромбы - [369,396]; треугольники - [397]. Вертикальные штриховые линии показывают примерные границы раздела фаз.

Зависимость от  $P$  скоростей звука поликристаллов свинца представлена на рис. 2.106. Здесь, как и в случае олова, скорости  $V_L$  и  $V_b$  из разных экспериментов слабо отличаются друг от друга. Тем не менее, отметим неплохое согласие результатов наших расчётов и экспериментальных данных. Однако мы, по-видимому, переоцениваем значение продольной скорости звука для гпу фазы по сравнению с имеющимися измерениями примерно на 3.5%. Очевидно, здесь необходимы дополнительные эксперименты и расчёты для более точного определения зависимостей  $V_L(P)$  и  $V_b(P)$ , а также точки начала плавления Pb при ударном сжатии. В заключение скажем, что для олова и свинца было бы полезно провести вычисления скоростей звука с использованием молекулярно-динамического

моделирования [336]. Это позволило бы более правильно учесть влияние температуры на данные скорости при ударном сжатии данных металлов.

### 2.6.5 $P$ - $T$ -диаграммы Sn и Pb

Рассмотрим сначала  $P$ - $T$ -диаграмму олова при относительно низких давлениях. На рис. 2.107 представлена диаграмма стабильности разных фаз Sn для давлений до 110 ГПа. В данном случае мы ограничились только расчётом кривой плавления олова, примерные границы раздела фаз взяты из экспериментальных работ [351,353] и нанесены в качестве ориентира. Как видно из рис. 2.107, наша кривая  $T_m(P)$  вполне хорошо согласуется с имеющимися измерениями. Небольшое отклонение существует при  $P > 80$  ГПа, однако здесь экспериментальные данные нуждаются в дополнительной проверке, поскольку в измерениях наблюдается немонотонный характер изменения зависимости  $T_m(P)$ . Также из графика видно, что расчёты методом первопринципной МД [386] ( $Z$  метод) заметно завышают температуру плавления Sn при давлениях выше 50 ГПа относительно имеющихся экспериментальных данных и наших расчётов. Эти результаты нуждаются в дальнейшей проверке.

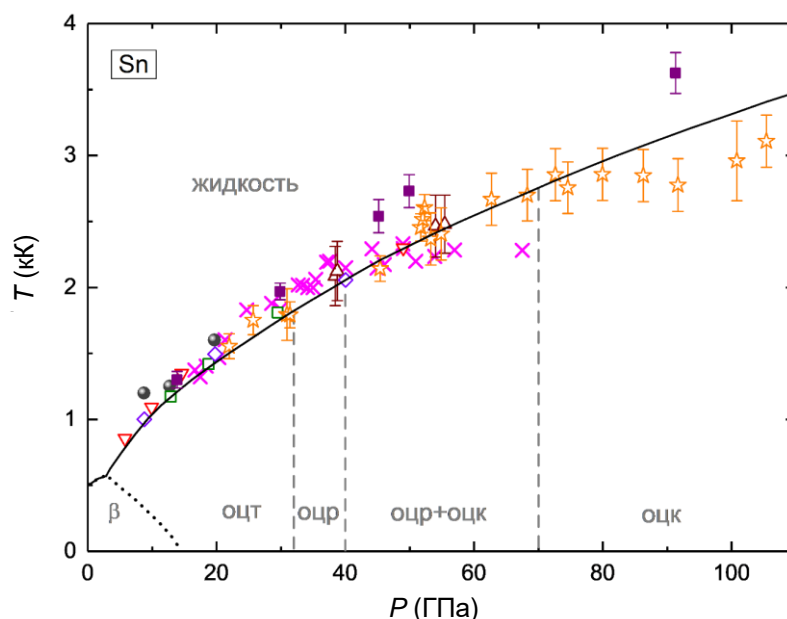


Рис. 2.107 –  $P$ - $T$ -диаграмма олова для низких давлений. Сплошная линия - кривая плавления из наших расчётов. Другие расчёты: закрытые квадраты - первопринципная МД ( $Z$  метод) [386]; ромбы - МД (двухфазное моделирование) [398]. Статические эксперименты:  $\times$  - [399]; звёзды - [353]. Динамические эксперименты: перевёрнутые треугольники - [355]; кружки - [357]; открытые квадраты - [358]; треугольники - [356]. Вертикальные штриховые линии - примерное положение структурных переходов в олове согласно [351].

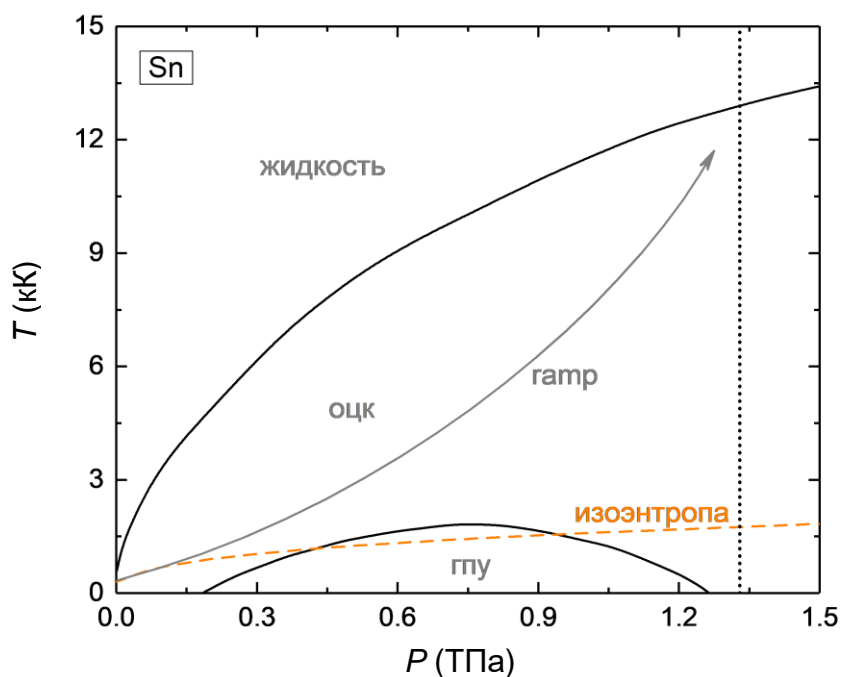


Рис. 2.108 –  $PT$ -диаграмма олова для высоких давлений. Наши расчёты: сплошные линии - границы раздела фаз; штриховая линия - нормальная изоэнтропа. Точечная вертикальная линия - давление 1.33 ТПа, где было обнаружено плавление образца в квазиизоэнтропическом эксперименте [349]. Линия со стрелкой (обозначено *гамр*) - возможная  $PT$ -траектория, достигнутая в измерениях [349].

На рис. 2.108 представлена фазовая диаграмма олова до давлений 1.5 ТПа, полученная в наших расчётах.  $PT$ -диаграмма в области низких давлений не присутствует на этом графике. Ранее нами уже было отмечено наличие структурного перехода в Sn из оцк в гпу структуру при  $\sim 165$  ГПа и низких температурах. Из рис. 2.108 видно, что рассчитанная граница раздела фаз оцк-гпу имеет куполообразную форму и не поднимается по температуре выше  $\sim 1.9$  кК. Такой ход границы обусловлен более мягким фоннным спектром оцк структуры, а значит, и меньшим вкладом от колебаний ядер в свободную энергию по сравнению с гцк фазой. На рис. 2.109 представлены результаты расчётов плотности состояний фононов для структур оцк и гпу при давлении 64 ГПа в сравнении с экспериментом [400]. Видно, что плотности состояний, полученные для оцк фазы, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Как показали наши расчёты, оцк структура имеет более мягкие поперечные акустические фоннные моды в сравнении с гпу структурой. Поэтому первый максимум плотности состояний для оцк фазы, соответствующий поперечным модам, заметно смещён в сторону более низких частот по сравнению с таким же максимумом гпу фазы (рис. 2.109). Из расчётов также следует, что с ростом давления, по крайней мере, до 2 ТПа оцк решётка остаётся более мягкой по сравнению с гпу. Такое поведение и является причиной куполообразной формы границы раздела оцк-гпу фаз (рис. 2.108).

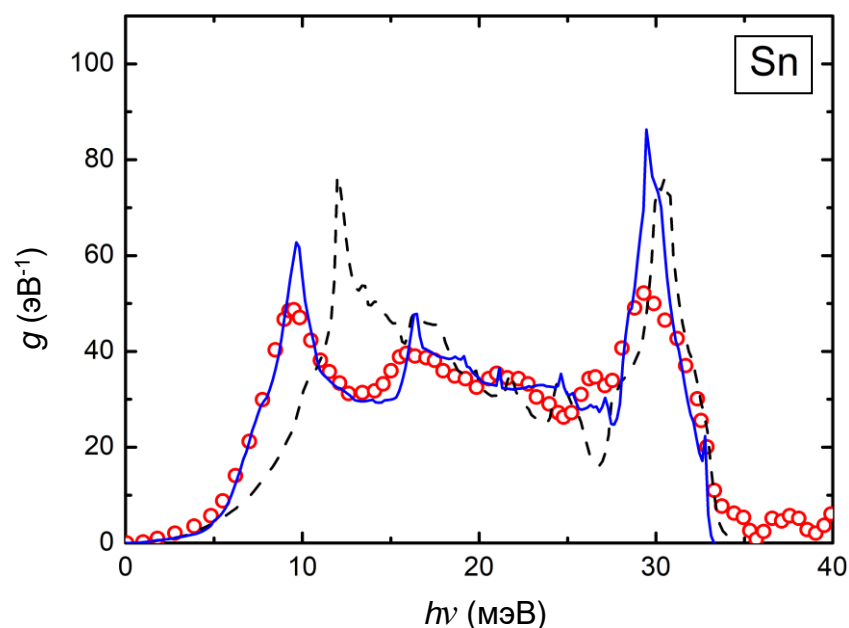


Рис. 2.109 – Плотность состояний фононов Sn при  $P=64$  ГПа. Кружки - данные экспериментов [400] при комнатной температуре. Линии - наши расчёты ( $T=0$  К): сплошная - для оцк фазы, штриховая - гпу фазы.

Как уже упоминалось ранее, в квазиизоэнтropicком эксперименте [349] не удалось обнаружить какого-либо структурного перехода при высоких давлениях ( $>0.1$  ТПа), в отличие от статических измерений [350,354]. На рис. 2.108 также показана рассчитанная нами нормальная изоэнтропа. Она едва пересекает границу раздела оцк-гпу фаз при высоких давлениях и температурах. Вертикальной линией на рисунке указано давление 1.33 ТПа, при котором произошло полное плавление образца в эксперименте [349] (температура в данном эксперименте не определялась). Таким образом, вполне обоснованно предположить, что исследованная в указанной работе  $P$ - $T$  траектория (приблизительно указано стрелкой на рис. 2.108) не пересекла границу оцк→гпу перехода до плавления исследованного образца. Этому способствует ограниченная по температуре область существования гпу структуры. В этой связи представляется интересным провести статические эксперименты в алмазных наковальнях с подогревом для того, чтобы установить факт существенного смещения линии раздела оцк-гпу фаз в сторону более высоких давлений с ростом температуры.

Перейдём далее к рассмотрению  $PT$ -диаграммы свинца. Здесь мы также сначала рассмотрим область относительно низких давлений. На рис. 2.110 представлена фазовая диаграмма Pb до давлений 150 ГПа. Границы раздела между гцк-гпу и гпу-оцк фазами определены на основании проведённых расчётов и данных экспериментов [364]. Как видно из представленного рисунка, полученная нами  $PT$ -диаграмма хорошо согласуется с данными различных экспериментов и другими расчётами. Границы раздела

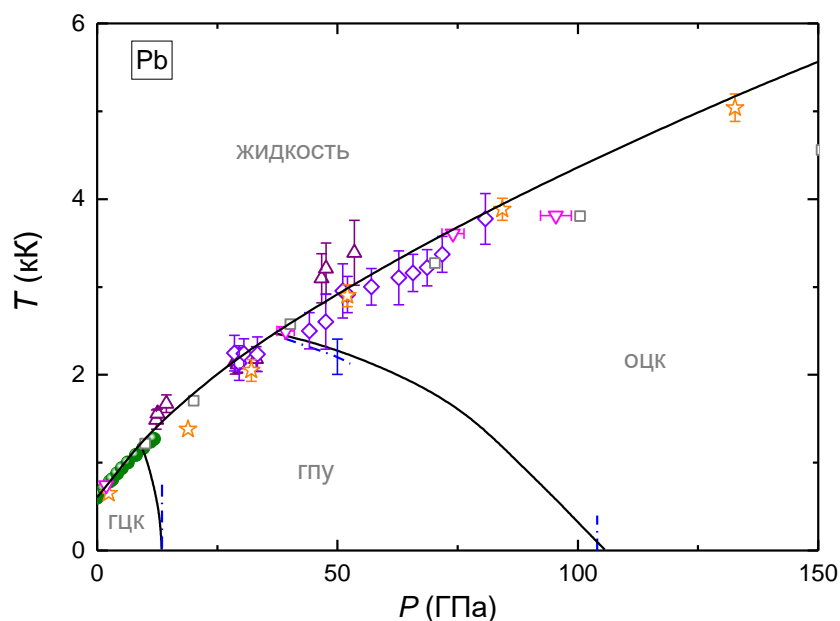


Рис. 2.110 –  $P$ - $T$ -диаграмма свинца для низких давлений. Сплошная линия - границы раздела фаз (наш расчёт). Другие расчёты кривой плавления: перевёрнутые треугольники - первопринципная МД ( $Z$  метод) [401]; квадраты - МД [402]; звёзды - первопринципная МД ( $Z$  метод) [369]. Статические эксперименты: кружки - [187]; ромбы - [364]. Треугольники - динамические эксперименты [403]. Штрих-пунктирные линии - примерные границы раздела кристаллических фаз по данным статических экспериментов [364,384].

кристаллических фаз с учётом спин-орбитального взаимодействия впервые были рассчитаны нами до температур заметно выше комнатной в работе [22].

Фазовая диаграмма свинца до давлений 3.5 ТПа, рассчитанная в данной работе, представлена на рис. 2.111. Видно хорошее согласие вычисленной кривой плавления с данными первопринципных МД расчётов [369] (треугольники) до высоких давлений. Как было показано ранее (см. рис. 2.100), в Pb существует структурный переход оцк→гпу при низких температурах и давлениях около 1 ТПа. Из рис. 2.111 видно, что линия раздела оцк-гпу фаз имеет куполообразную форму и не поднимается по температуре выше  $\sim 1.7$  кК. Подобно олову, нормальная изоэнтропа проходит вплотную к верхнему краю границы раздела фаз, что затруднит обнаружение этого перехода в квазиизоэнтропических экспериментах, как это произошло в случае олова. С ростом температуры при давлениях выше 1 ТПа оцк структура ставится энергетически более выгодной, чем гпу. Энергетическая выгодность здесь также обусловлена более мягкими низкочастотными фоновыми модами кубической структуры [25]. При  $P > 2.5$  ТПа термодинамически наиболее выгодной снова становится гцк фаза (см. рис. 2.100) и при температурах выше 1.7 кК в свинце должен наблюдаться прямой структурный переход оцк→гцк. К сожалению, в рамках простого квазигармонического приближения трудно получить адекватную границу раздела фаз при ненулевых температурах, когда структурный переход связан с потерей

динамической устойчивости той или иной кристаллической решётки, как в данном случае (см. вставку к рис. 2.100). Необходимо учитывать ангармонические эффекты высокого порядка. Рассматривая примеры подобных переходов в других металлах [184,186], мы по аналогии провели примерную границу раздела фаз оцк-гцк вертикально (штриховая синяя линия на рис. 2.111). Если это предположение верно, то данный переход можно попробовать обнаружить в квазиизоэнтропических экспериментах, если удастся сжать образец до  $P \sim 2.5$  ТПа, не расплавив его.

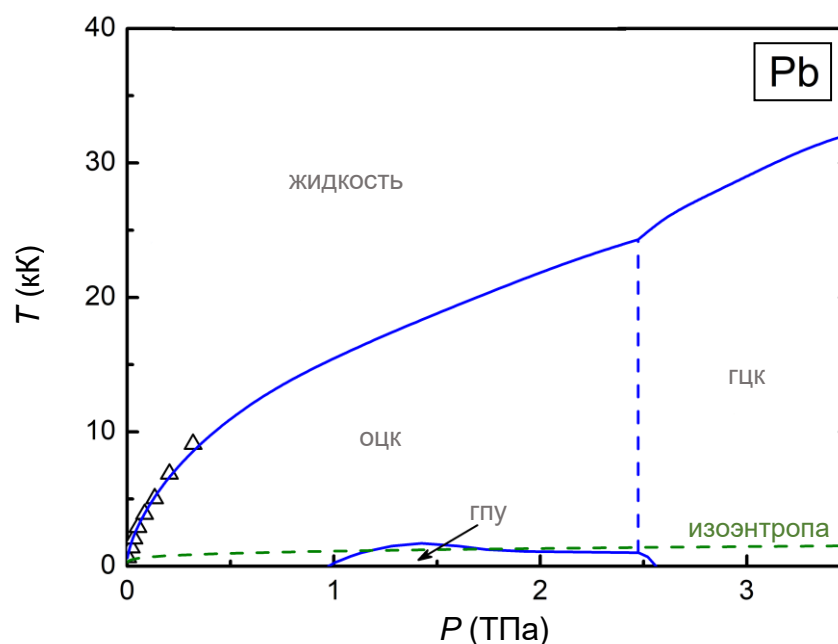


Рис. 2.111 –  $P$ - $T$ -диаграмма свинца для высоких давлений. Наши расчёты: сплошные линии - границы раздела фаз; штриховая зелёная линия - нормальная изоэнтропа; штриховая вертикальная линия - примерная граница раздела оцк-гцк фаз (см. текст). Треугольники - первопринципные МД расчёты ( $Z$  метод) [369].

Сравнивая поведение олова и свинца при давлениях выше 0.1 ТПа, можно сделать следующее заключение. В обоих металлах при относительно низких температурах существует структурный переход оцк→гпу, однако в случае свинца это значительно более высокие давления ( $\sim 1$  ТПа). При этом фазовая граница между этими структурами имеет куполообразную форму, не поднимаясь по температуре выше 2 кК. В обоих случаях такое поведение линии раздела обусловлено более мягкими поперечными фоновыми модами оцк структуры. Исходя из совокупности полученных данных можно сказать, что обнаружение перехода оцк→гпу в квазиизоэнтропических экспериментах будет сильно затруднено подобным поведением структурной фазовой границы. Оценки температуры вдоль  $P$ - $T$  траектории в таких экспериментах дают достаточно высокие значения [191]. Для олова полезнее было бы провести эксперименты в алмазной наковальне с подогревом, поскольку полученные давления перехода ( $\sim 0.18$  ТПа) вполне доступны сегодняшнему

эксперименту. Такие измерения могут помочь обнаружить существенный наклон границы раздела оцк-гпу фаз и подтвердить имеющийся расчёт.

В отличие от олова, в свинце куполообразная область существования гпу структуры заканчивается переходом в гцк фазу, а не обратным гпу→оцк переходом (см. рисунки 2.108 и 2.111). Также с ростом температуры при  $P > 1$  ТПа на  $PT$ -диаграмме Рв должен существовать структурный переход оцк→гцк. Как показывают наши расчёты, механизм этого перехода будет осуществляться с помощью траектории Байна.

### 3. Электронная структура, коэффициент электрон-фононного обмена и динамика кристаллической решётки при неравновесном нагреве металлов

В данной главе представлены результаты расчётов коэффициентов электрон-фононного обмена  $G$ , а также проведено исследование изменений динамики кристаллической решётки и электронной структуры металлов при их неравновесном нагреве. Вычисления производились в рамках подхода, изложенного в разделах 1.5 и 1.7. Расчёты выполнены при изохорическом нагреве металлов. Плотность вещества во всех расчётах соответствует плотности, определённой при нормальных условиях (т.е.  $V/V_0=1$ ). Полученные результаты сравниваются с имеющимися экспериментальными данными и результатами других расчётов. Рассчитанные значения коэффициентов  $G$  и электронных теплоёмкостей Cu, Ag, Au, Ir, Rh, Pd, Pt, W и Ta представлены в таблицах Б.1-Б.2 (см. Приложение Б). Изложенный в представленной работе подход для определения температурной зависимости коэффициента электрон-фононного обмена реализован автором диссертации в программе FP-LMTO. Недавно данный способ расчёта  $G(T_e)$  также был реализован авторами статьи [405] в программе ABINIT. Основные результаты нашего исследования изложены в работах [19,20,21,23,27,30,406].

#### 3.1 Медь, серебро, золото

Для лучшего понимания эволюции свойств исследуемых металлов при неравновесном нагреве, рассмотрим сначала изменение их электронной структуры на примере плотности состояний электронов  $N(E)$ . На рисунке 3.1 представлены плотности состояний Cu, Ag и Au, а также функции Ферми-Дирака для нескольких характерных температур  $T_e$ . Как видно из рис. 3.1, изменение зависимости  $N(E)$  меди, серебра и золота с увеличением  $T_e$  имеет схожий характер. Полностью заполненные внешние  $d$ -зоны (резкие пики  $N(E)$  при  $E < \mu_e$ ) у данных металлов расположены несколько ниже уровня Ферми. Плотность состояний при  $E = \mu_e$  имеет достаточно низкое значение и слабо изменяется в ближайшей окрестности  $\mu_e$ . С ростом температуры  $T_e$  электроны с энергиями ниже энергии Ферми начинают постепенно возбуждаться, при этом значение  $\mu_e$  заметно возрастает. При  $T_e$  выше нескольких кК возбуждение доходит до области энергий, где расположены  $d$ -электроны. Дальнейший рост температуры вызывает постепенное сокращение заселённости  $d$ -зон, они становятся уже и смещаются в область более низких энергий, что чётко видно на рис. 3.1. При этом экранировка кулоновского потенциала ядер Cu, Ag и Au

должна постепенно уменьшаться, а эффективный электрон-ионный потенциал притяжения возрастать [20,23,77].

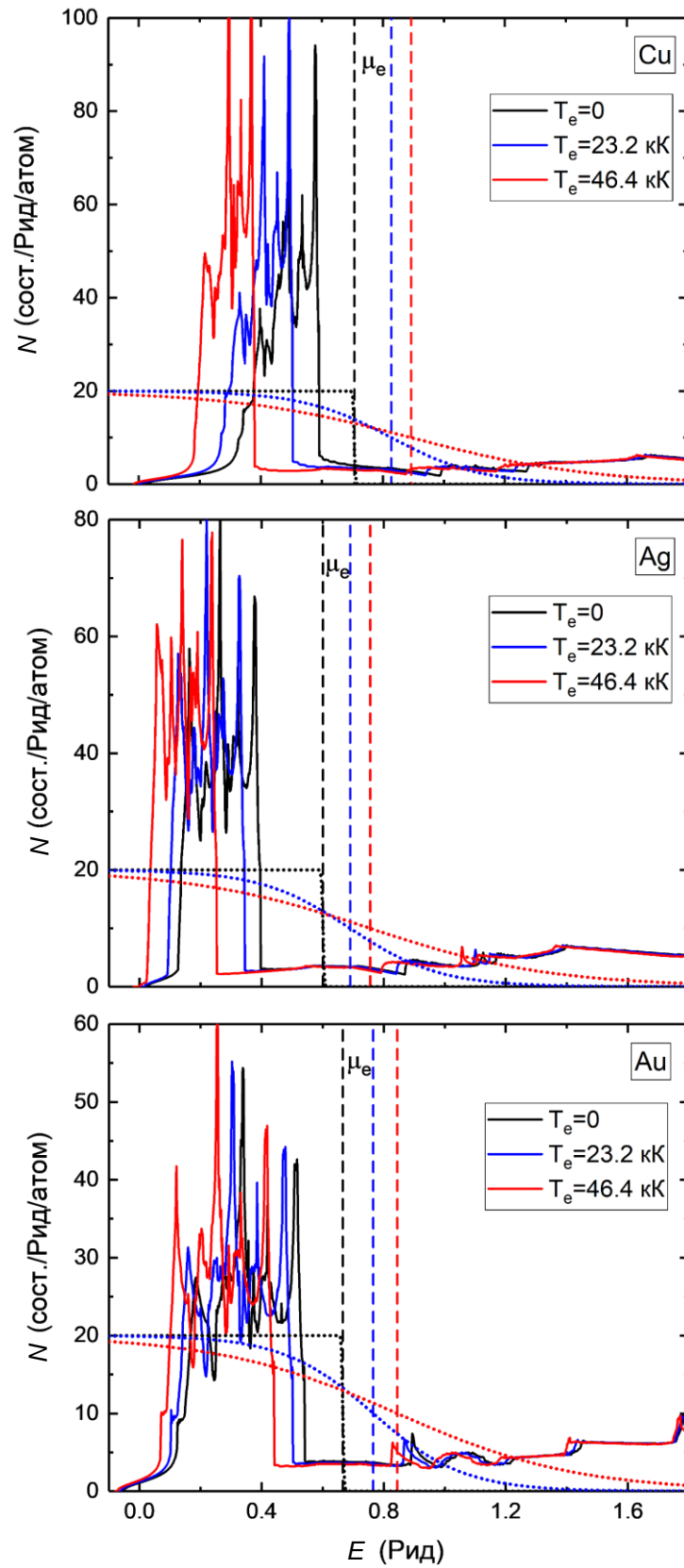


Рис. 3.1 – Плотность состояний электронов гцк кристаллов Cu, Ag и Au для нескольких  $T_e$ . Штриховые линии – положения химических потенциалов  $\mu_e$ . Точечные линии – функции Ферми-Дирака (масштабированы на 20).

Для более подробного анализа какое влияние рост температуры оказывает на зонную структуру металлов, рассмотрим, как у исследуемых веществ изменяется количество  $d$ -электронов ( $Z_d$ ) в валентной зоне в зависимости от  $T_e$ . Мы покажем, что эволюция величины  $Z_d(T_e)$  непосредственно связана с динамикой кристаллической решётки. Для заданного  $T_e$  число электронов с угловым моментом  $\ell$  можно определить через интеграл от парциальной плотности состояний ( $N_\ell$ ) следующего вида

$$Z_\ell(T_e) = \int_{E_b}^{\infty} N_\ell(\varepsilon, T_e) f_e(\varepsilon, \mu_e, T_e) d\varepsilon, \quad (3.1.1)$$

где  $E_b$  есть энергия, соответствующая дну зоны валентных электронов. Далее для удобства мы будем приводить относительную величину  $\Delta Z_d(T_e) = Z_d(T_e) - Z_d(0)$  для всех рассмотренных металлов.

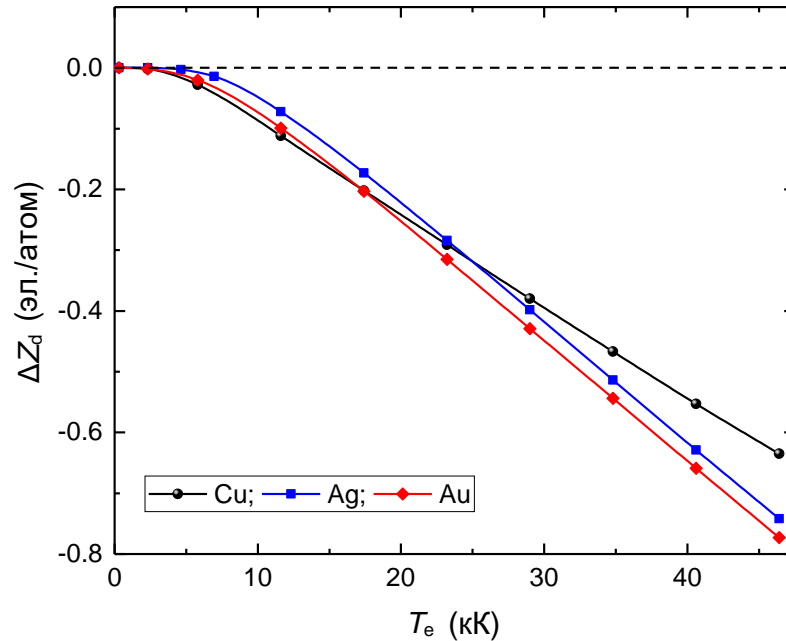


Рис. 3.2 – Относительное изменение числа  $d$ -электронов в валентной зоне от температуры  $T_e$  для Cu, Ag и Au.

На рис. 3.2 представлены результаты расчётов  $\Delta Z_d(T_e)$  для меди, серебра и золота. В данном случае факт уменьшения  $\Delta Z_d(T_e)$  вполне очевиден. Поскольку блок  $d$ -зон (или просто  $d$ -блок) Cu, Ag и Au ограничен сверху по энергии и заканчивается при значениях  $E$ , которые несколько ниже энергии Ферми (рис. 3.1), то увеличение  $T_e$  приводит к возбуждению электронов из  $d$ -блока в другие зоны, находящиеся выше по энергии. Таким образом, в рассмотренном нами интервале  $T_e$  мы видим постепенное непрерывное снижение числа  $d$ -электронов для всех трёх металлов. При максимальном исследованном нагреве величина  $Z_d$  уменьшается примерно на 7÷9% относительно начального значения при нулевой температуре.

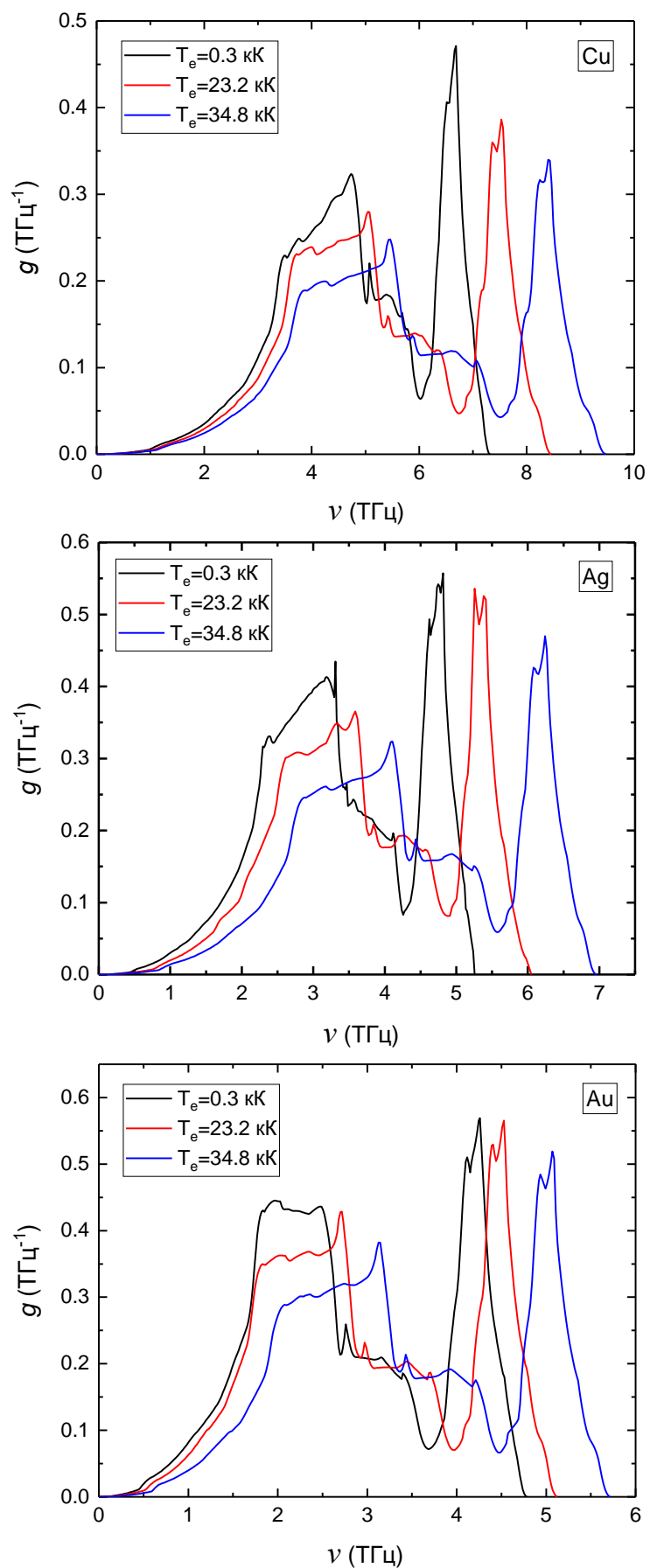


Рис. 3.3 – Плотность состояний фононов гцк Cu, Ag и Au при различных значениях электронных температур.

Рисунок 3.3 демонстрирует рассчитанные фононные спектры Cu, Ag и Au для различных значений  $T_e$  ( $T_i=0$ ). Как видно, рост температуры электронов для всех трёх металлов приводит к увеличению частот колебательного спектра. Возникает заметный сдвиг плотности состояний фононов в область более высоких  $\nu$ , причём увеличение испытывает как низкочастотная (поперечные моды), так и высокочастотная (продольные моды) части спектра. Такое поведение фононного спектра явно говорит об упрочнении кристаллической решётки при увеличении  $T_e$ .

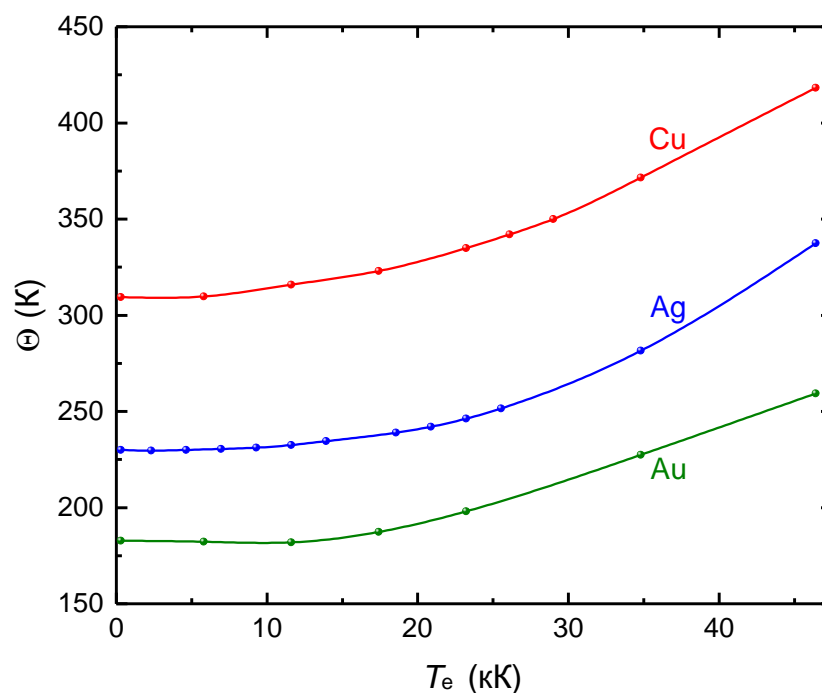


Рис. 3.4 – Зависимость характеристической температуры  $\Theta$  от величины электронной температуры для Cu, Ag и Au.

Обратимся далее к характеристической температуре  $\Theta$  (см. формулу (1.7.10)), с помощью которой можно судить об изменении динамики кристаллической решётки в целом. На рис. 3.4 показаны рассчитанные функции  $\Theta(T_e)$  для меди, серебра и золота. Видно, что примерно до 10÷12 кК значение характеристической температуры изменяется слабо, пока тепловое возбуждение в значительной степени не затронет электроны внешних  $d$ -зон рассмотренных металлов. Дальнейший рост  $T_e$  вызывает заметное увеличение  $\Theta$ . Так, при 45 кК величина характеристической температуры увеличивается на 35÷40% относительно значений  $\Theta$  при комнатной температуре. Увеличение характеристической температуры связано с изменением взаимодействия между частицами, которое вызвано тепловым возбуждением электронов в кристаллах Cu, Ag и Au. Уменьшение числа  $d$ -электронов для данных металлов (рис. 3.2) приводит к ослаблению экранировки кулоновского потенциала ядер, возрастанию эффективного электрон-ионного потенциала притяжения в кристалле (рис. 3.4) и смещению  $d$ -зон в область более низких энергий (рис.

3.1). Как видно из рисунков 3.1-3.4, все три металла в исследованном интервале электронных температур ведут себя очень схоже. Факт упрочнения кристалла золота после облучения тонкой фольги фемтосекундными лазерными импульсами недавно был надёжно зафиксирован в эксперименте [404]. Такого же заметного эффекта упрочнения следует ожидать в случае меди и серебра.

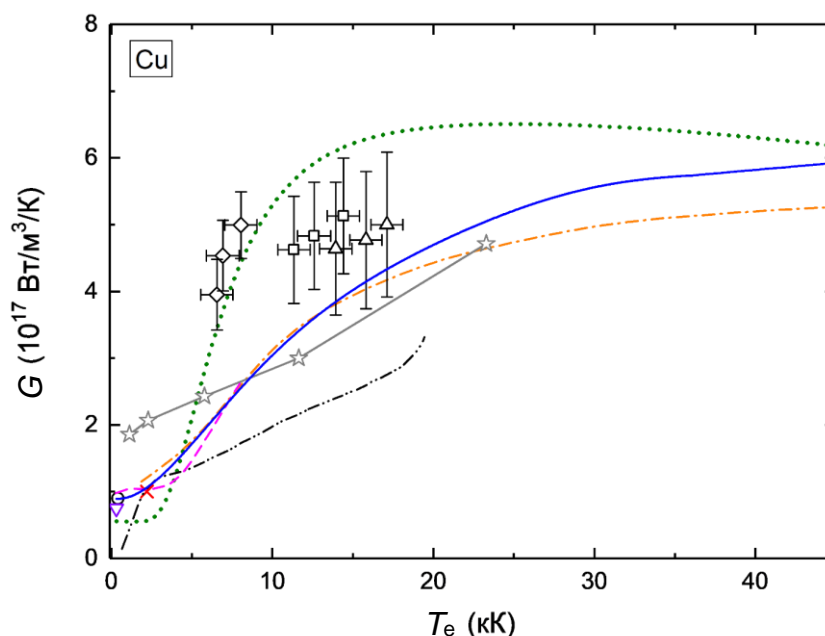


Рис. 3.5 – Изменение коэффициента электрон-фононного обмена меди в зависимости от электронной температуры. Сплошная линия - наш расчёт. Другие расчёты: штрих-пунктирная - [407]; точечная кривая - [76]; звёздочки соединённые линией - [408] для расплава Cu с твердотельной плотностью и  $T_i=2.3$  кК; штриховая линия - [84]; штриховая линия с двойной точкой - [409]. Символы - оценка  $G$  из экспериментов: кружок - [410], перевёрнутый треугольник - [411];  $\times$  - [412]; ромбы, квадраты и треугольники - [115].

Рассмотрим далее результаты расчётов коэффициента электрон-фононного обмена  $G$ . На рис. 3.5 представлена вычисленная нами зависимость  $G(T_e)$  для меди в сравнении с данными экспериментов и других расчётов. Видно, что увеличение температуры электронов постепенно приводит к заметному росту  $G$ . Этот рост обусловлен, в основном, возбуждением электронов из  $d$ -блока, который находится немного ниже энергии Ферми и имеет очень высокую плотность состояний (рис 3.1).

Рассчитанная нами величина коэффициента  $G$  меди при низких температурах (порядка комнатной) хорошо согласуется с экспериментальными данными [410-412]. Так, в работе [410] путем анализа изменения интенсивности различных кристаллических дифракционных пиков в зависимости от интенсивности падающего на мишень фемтосекундного лазерного импульса было найдено, что  $G$  равно  $(0.9 \pm 0.1) \times 10^{17}$  Вт/м<sup>3</sup>/К. В наших вычислениях получено примерно такое же значение этого коэффициента (рис. 3.5). Рассчитанные в работах [76,409] величины  $G(T_e=300$  К) имеют заметно более низкие

значения по сравнению с экспериментом и нашими расчётами. В других теоретических работах [84,407] также была получена очень близкая к экспериментальному значению величина коэффициента электрон-фононного обмена при комнатной температуре.

Как видно из рис. 3.5, кривые  $G(T_e)$ , вычисленные нами и в работе [407], довольно хорошо согласуются между собой до высоких температур. Причина этого в том, что авторы [407] используют для определения скорости оттока энергии от электронов в кристаллическую решётку формулу из работы [72], которая является более ранним аналогом использованной нами формулы (1.5.6). Подробно их подход описан в статье [103]. Отметим только, что для определения скорости обмена энергией между электронами и решёткой, авторы [103] вводят несколько упрощающих приближений. Основным из них является приближенный вид для кулоновского потенциала взаимодействия, а также вероятности перехода электрона из одного состояния в другое, полученные с использованием теории свободного электронного газа и модели Дебая. Несмотря на существенные упрощения, в случае меди такой подход даёт хорошее согласие с нашим расчётом, а также вычислениями [84], где не использовались упомянутые выше приближения. Кривая Лина и др. [76] (см. формулу (1.5.1)) имеет более резкий участок подъёма в интервале температур примерно от 4 кК до 10 кК (рис. 3.5) и в целом завышает значения  $G(T_e)$  по сравнению с нашей зависимостью и данными расчётов [84,407].

Результаты работы [408] (звёзды), показанные на рис. 3.5, были получены на основе соотношения Кубо из первых принципов для расплава меди при температуре ионов 2.3 кК. Однако, как видно, отсутствие кристаллического упорядочения и более высокое значение  $T_i$  в работе [408] не дают значительного отклонения  $G(T_e)$  от нашей зависимости при высоких температурах (выше 5 кК). В свою очередь, результаты [409], в целом, недооценивают величину рассматриваемого коэффициента. Как будет показано ниже, это касается не только меди, но и других металлов. Способ расчёта  $G(T_e)$ , которым воспользовались авторы [409], основан на вычислении электрон-ионного интеграла столкновений. При этом для расчётов зонной структуры вещества использовалось приближение сильной связи. Однако данное приближение имеет ряд серьёзных упрощений, связанных с взаимодействием частиц в системе для повышения скорости счёта. Поэтому его точность требует дополнительной проверки, особенно в случае экстремальных условий.

Достаточно неплохое согласие наших расчётов достигнуто и с результатами экспериментов [115] (рис. 3.5), в которых изохорически нагревали тонкую (70 нм) медную фольгу и, используя измерения ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (XANES), смогли оценить значения коэффициента электрон-ионного обмена для тёплой плотной меди при разных  $T_e$ . Хотя, как показано в работе [23], металл в условиях

эксперимента [115] с большой долей вероятности быстро плавился и в процессе измерений находился уже в жидком состоянии, однако, по-видимому, это не оказало большого влияния на результат (см. данные [408]). Тем не менее, дополнительные измерения коэффициента  $G(T_e)$  были бы чрезвычайно полезны, особенно при достаточно небольших интенсивностях облучения вещества ( $T_e$  порядка нескольких кК).

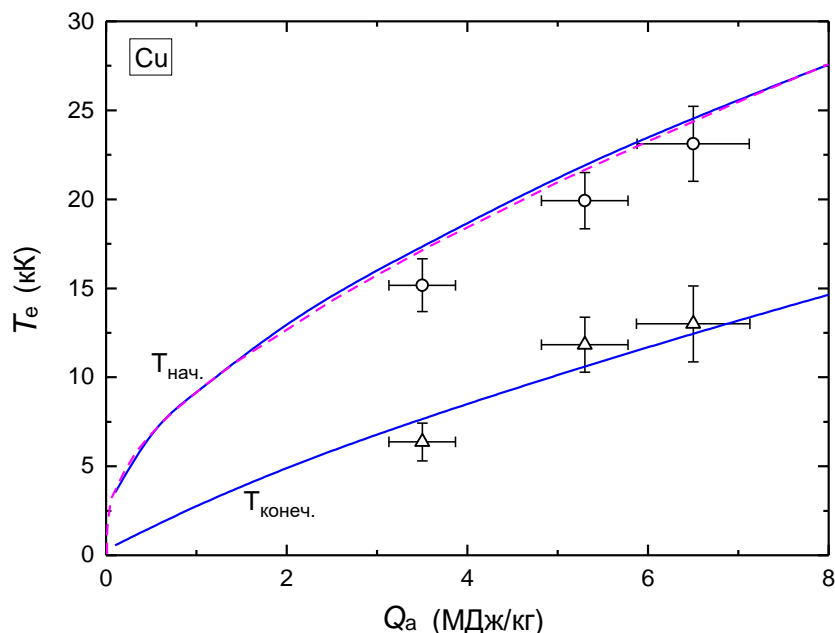


Рис. 3.6 – Зависимость начальной и конечной электронных температур от плотности поглощённой лазерной энергии. Кружки и треугольники - эксперимент [115]. Сплошные линии - наш расчёт, штриховая линия - расчёт [115], соответствующие жидкому состоянию меди.

Зная из решения уравнений двухтемпературной модели (1.7.3)–(1.7.4) изменение температур электронной подсистемы и решётки с течением времени, можно определить зависимость начальной  $T_{нач.}$  (пиковое значение  $T_e$ ) и конечной  $T_{конеч.}$  ( $T_e = T_i$ ) температур от плотности поглощённой лазерной энергии  $Q_a$ . На рисунке 3.6 приведено сравнение наших вычислений с экспериментальными данными и вычислениями [115], где зависимость  $G(T_e)$  определялась по формуле (1.5.1) [75,76]. При этом в [115] теплоёмкость электронов и коэффициент электрон-фононного обмена были рассчитаны для меди, находящейся в жидком состоянии. Как видно из рис. 3.6, наши результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Кроме этого, отличное согласие имеется и с расчётами [115]. Здесь некоторая переоценка  $G(T_e)$  при определении по формуле (1.5.1) компенсируется использованием электронной плотности состояний, относящейся к расплавленной меди, что снижает величину  $G$  (см. рис. 4 из [115]) и сближает наши результаты.

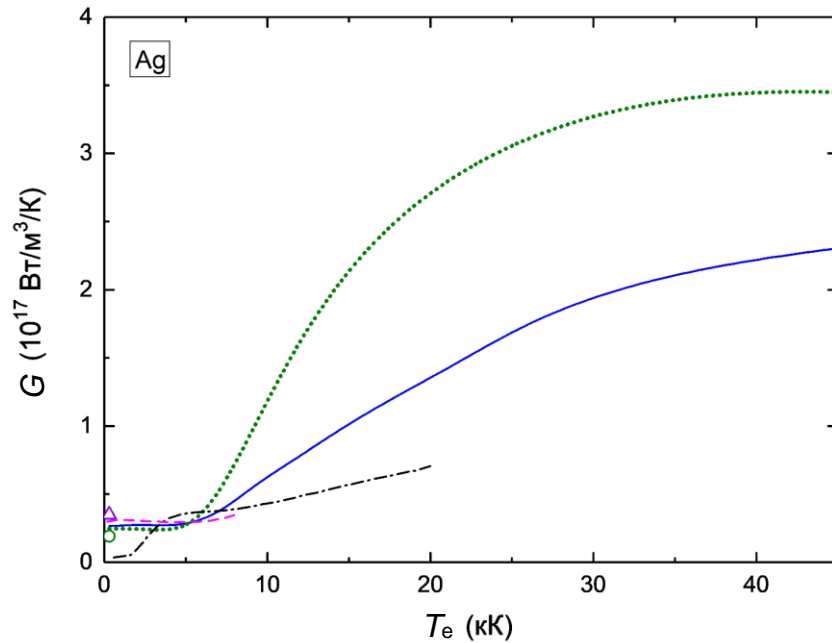


Рис. 3.7 – Изменение коэффициента электрон-фононного обмена серебра в зависимости от электронной температуры ( $V/V_0=1$ ). Сплошная линия - наш расчёт. Другие расчёты: штрих-пунктирная - [409]; точечная кривая - [76]; штриховая линия - [84]. Символы – оценка  $G$  из экспериментов: кружок - [413], треугольник - [414].

Рисунок 3.7 представляет вычисленный нами коэффициент электрон-фононного обмена серебра в зависимости от  $T_e$ , а также данные других расчётов и экспериментов. Видно, что увеличение температуры электронов постепенно приводит к значительному росту  $G$  (примерно на порядок). Данное увеличение  $G$ , так же, как в случае с медью, обусловлено, в основном, возбуждением электронов из  $d$ -блока (см. рис 3.1, а также работу [76]). В рассмотренном нами интервале  $T_e$ , после начала возбуждения данных электронов величина  $G$  всё время возрастает. Увеличение происходит даже несмотря на то, что химический потенциал, а вместе с ним и ступенька распределения Ферми всё время смещается в сторону более высоких энергий, тогда как сам  $d$ -блок опускается ниже по энергии (см. рис. 3.1). Как можно заметить, аналогичная ситуация имеет место и для меди.

Наши расчёты величины коэффициента электрон-фононного обмена Ag согласуются с существующими экспериментальными оценками при температурах, близких к комнатной. Также имеется хорошее согласие с кривой, вычисленной в работе [84], полученной с применением золотого правила Ферми. Расчётные данные работы [409] близки к нашим результатам только в небольшом интервале температур от  $\sim 3$  кК до 8 кК. При других температурах значения  $G$  вычислений [409] проходят существенно ниже. Кривая из работы Лина и др. [76] достаточно хорошо совпадает с нашими расчётами примерно до температур 6.5 кК. Однако в случае более высоких  $T_e$  коэффициент электрон-фононного обмена заметно переоценивается (при 20 кК примерно в 2 раза).

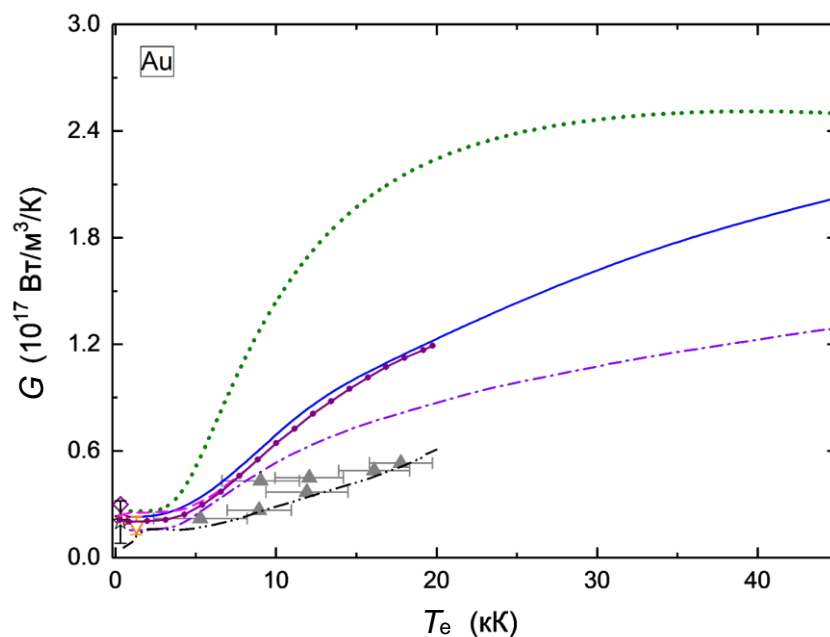


Рис. 3.8 – Изменение коэффициента электрон-фононного обмена золота в зависимости от  $T_e$  ( $V/V_0=1$ ). Сплошная линия - наш расчёт. Другие расчёты: штрих-пунктирная - [103]; точечная кривая - [76]; штриховая линия - [84]; штриховая линия с двойной точкой - [409]; кружки, соединённые линией - [405]. Символы - оценка  $G$  из экспериментов: кружок - [415], перевёрнутый треугольник - [416]; звезда - [417]; ромб - [418]; треугольники - [5].

Обратимся далее к золоту. Оно является одним из наиболее интенсивно исследуемых на сегодняшний день металлов при изучении взаимодействия вещества с фемтосекундными лазерными импульсами. За последние годы было накоплено достаточно много экспериментальных и теоретических данных, описывающих поведение этого металла после облучения ультракороткими импульсами. На рис. 3.8 показана зависимость коэффициента  $G(T_e)$  для Au. Величина  $G$  по данным наших расчётов при комнатной температуре хорошо согласуется с имеющимися экспериментами. Однако, как можно заметить, даже в случае комнатных температур значение коэффициента  $G$  в различных измерениях заметно отличается (примерно на 60%). При  $T_e \approx 0.3$  кК практически все показанные на рис. 3.8 расчёты согласуются друг с другом и с экспериментом за исключением вычислений [409], где значение  $G$  оказывается заметно ниже.

Из рис. 3.8 видно, что с увеличением  $T_e$  коэффициент электрон-фононного обмена Au значительно возрастает. Здесь, подобно рассмотренным ранее Cu и Ag, ход кривой  $G(T_e)$  также обусловлен, в основном, возбуждением блока  $d$ -электронов. Отметим, что кристаллы Cu, Ag и Au обладают схожей электронной структурой (см. рис. 3.1), а кривые  $G(T_e)$  данных металлов функционально ведут себя похожим образом (рис. 3.5, 3.7 и 3.8). На основании проведённых расчётов можно предположить, что и далее металлы, обладающие похожей электронной структурой, будут иметь схожую функциональную зависимость  $G(T_e)$ .

Также из рис. 3.8 видно, что, как и в случае с Cu и Ag, расчёты авторов [76] заметно переоценивают изменение величины  $G(T_e)$  с ростом температуры в сравнении с нашей кривой (примерно в 2 раза при  $T_e=15$  кК). Вычисления [84,405] дают зависимости  $G(T_e)$ , которые максимально близки к нашей. Результаты вычислений [409] выше 5 кК проходят заметно ниже наших данных и расчётов [84,405]. Тем не менее, они наилучшим образом согласуются с экспериментальной оценкой зависимости  $G(T_e)$  из работы [5]. Несмотря на это, мы покажем, что с помощью рассчитанного нами коэффициента электрон-фононного обмена можно вполне хорошо описать ряд экспериментов, в частности, эволюцию интенсивностей кристаллических дифракционных пиков золота после воздействия на него фемтосекундного лазерного импульса [83,421], а зависимость  $G(T_e)$  из [409] не всегда позволяет получить достаточно точные результаты. Отметим также, что коэффициент электрон-фононного обмена невозможно определить с помощью прямых измерений, и его значение находят косвенным способом через решение уравнений (1.7.3)-(1.7.4) двухтемпературной модели, в которые входят и другие определяемые физические параметры.

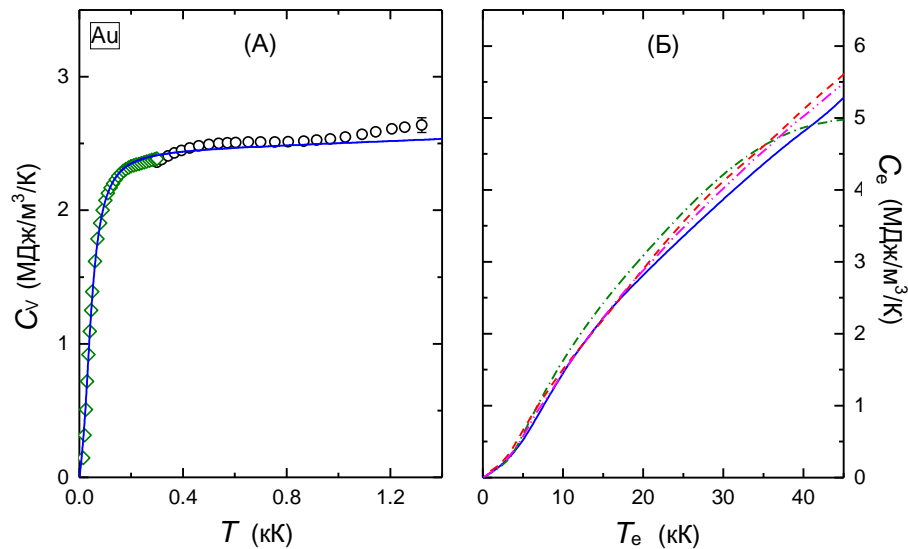


Рис. 3.9 – (А) Зависимость теплоёмкости при постоянном объёме для Au от температуры. Линия - наш расчёт. Символы - эксперименты: кружки - [419], ромбы - [420]. (Б) Зависимость электронной теплоёмкости  $C_e(T_e)$  золота. Сплошная линия - наш расчёт, штриховая - расчёт [114], штрих-пунктирная - расчёт [76], штрих-пунктирная с двойной точкой - расчёт [81].

Для того, чтобы вычислить, как изменяется от времени интенсивность  $I(t)$  того или иного дифракционного пика, необходимо найти величину среднего квадрата отклонения атома из положения равновесия. Решив систему уравнений (1.7.3)–(1.7.4) двухтемпературной модели, мы получим изменение температуры электронов и решётки с течением времени. Зная величины  $T_e(t)$  и  $T_i(t)$ , а также фононный спектр кристалла  $\omega(T_e)$ , можно легко вычислить средний квадрат отклонения и интенсивность  $I(t)$  (см. формулы

(1.7.8)–(1.7.9)). В наших расчётах мы считаем нагрев образца строго изохорическим ( $V/V_0=1$ ). В уравнениях (1.7.3)–(1.7.4), кроме  $G(T_e)$ , содержатся ещё несколько параметров, в частности, теплоёмкость решётки  $C_l(T_i)$  и электронов  $C_e(T_e)$ . Для того, чтобы оценить точность вычисленных теплоёмкостей, было проведено сравнение этих величин с имеющимися экспериментами и расчётами. На рис. 3.9 представлены полученные результаты. Как видно, мы с достаточно высокой точностью воспроизводим полную теплоёмкость  $C_V$  для различных температур кристалла Au (рис. 3.9(A)). Отклонение от эксперимента не превышает 4%. К сожалению, пока не существует каких-либо экспериментальных оценок величины  $C_e(T_e)$  для Au при высоких температурах, поэтому здесь мы проводим сравнение с данными других первопринципных расчётов (рис. 3.9(B)). Видно, что различные вычисления дают достаточно близкие значения  $C_e$  с ростом температуры электронов. Отклонения не превышают 10%.

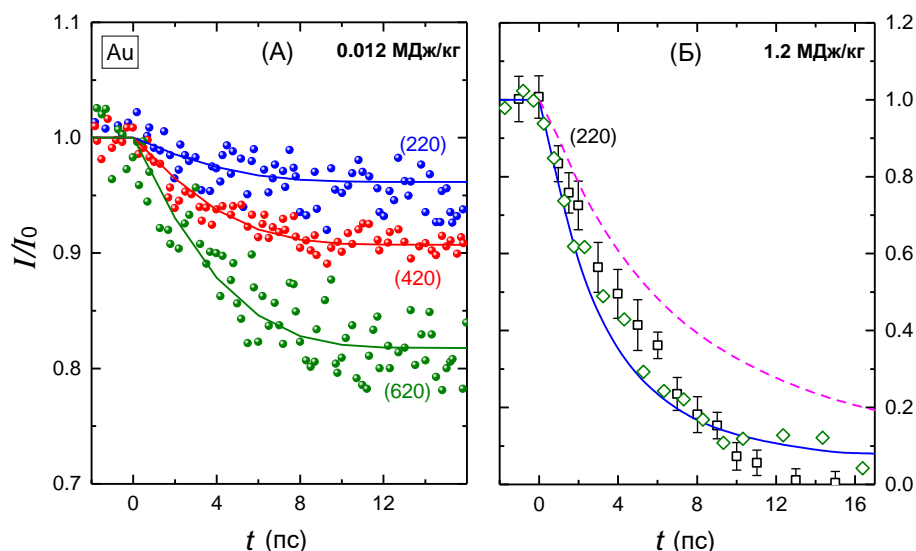


Рис. 3.10 – Зависимость интенсивности нескольких кристаллических дифракционных пиков (индексы в скобках) от времени после облучения фемтосекундным лазерным излучением. Панель (А) - плотность поглощённой лазерной энергии 0.012 МДж/кг, панель (Б) - 1.2 МДж/кг. Сплошные линии - наш расчёт, штриховая линия - расчёт с  $G(T_e)$ , взятым из [409]. Символы - эксперименты: кружки и квадраты - [83], ромбы - [421].

На рисунке 3.10 показаны зависимости относительной интенсивности некоторых дифракционных пиков золота от времени после облучения тонкой фольги фемтосекундным импульсом. Хотя приведённые на графиках эксперименты [83,421] несколько отличались друг от друга по длительности лазерного импульса и толщине фольги, но они довольно хорошо согласуются друг с другом (рис. 3.10(Б)). Так, в работе [83]  $\tau_p=130$  фс и толщина фольги была 35 нм, а в исследовании [421]  $\tau_p=200$  фс и толщина - 20 нм. Длина волны лазерного излучения в обоих случаях была примерно одинаковой - около 400 нм. Как видно из рис. 3.10, наши расчёты хорошо воспроизводят эволюцию дифракционных пиков золота.

Для поглощённой плотности энергии 0.012 МДж/кг рассчитанная пиковая температура электронов равнялась примерно 2.5 кК, а для  $Q_a=1.2$  МДж/кг - около 18 кК. Исходя из полученных результатов можно заключить, что определённая в представленной работе зависимость  $G(T_e)$  позволяет получить вполне хорошее согласие с экспериментом. Кроме нашей кривой на рис. 3.10(Б) нанесена дополнительная кривая (штриховая линия), где  $G(T_e)$  было взято из работы [409]. Остальные параметры двухтемпературных уравнений при расчёте оставались неизменными. Видно, что использование данных [409] ухудшает согласие расчёта и измерений. Меньший отток тепла от электронов к решётке приводит к заметной недооценке изменения интенсивности дифракционного пика (220) с течением времени.

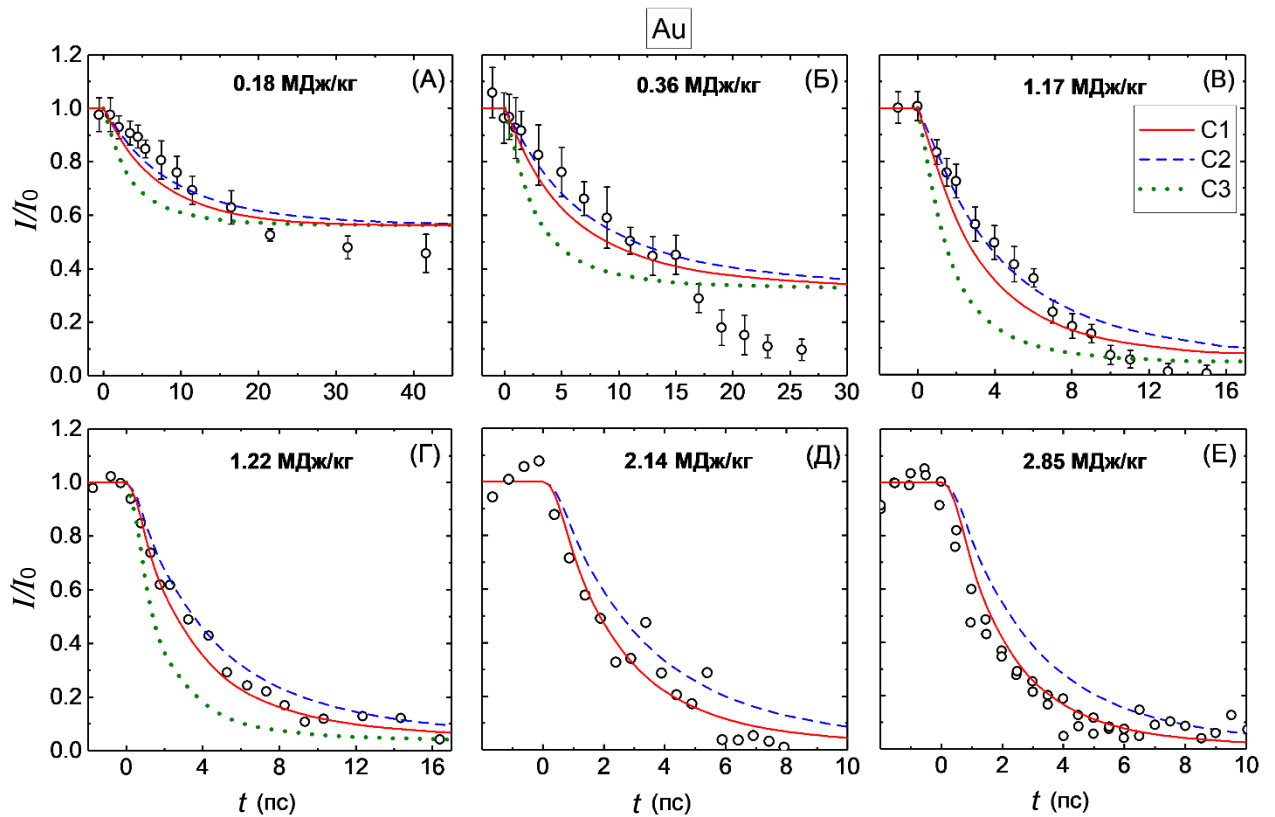


Рис. 3.11 – Зависимость интенсивности кристаллического дифракционного пика (220) от времени после облучения фемтосекундным лазерным излучением при разной плотности поглощённой энергии. В верхнем ряду нанесён эксперимент [83], в нижнем - [421]. Линии - проведённые расчёты: C1 -  $G(T_e)$  определено по нашей формуле (1.5.11); C2 -  $G(T_e)$  из [103]; C3 -  $G(T_e)$  из [76] (подробнее см. текст).

На рис. 3.11 представлено сравнение экспериментальных данных с результатами расчётов, полученными с тремя различными зависимостями  $G(T_e)$ , для более широкого интервала поглощённых энергий. Здесь сплошными линиями (обозначено C1) указаны вычисления по нашей формуле (1.5.11). Штриховыми линиями (C2) - расчёты с  $G(T_e)$  из работы [103], а точечными (C3) - из статьи [76] (формула (1.5.1)). Остальные параметры двухтемпературных уравнений ( $C_i(T_i)$ ,  $C_e(T_e)$ ) определялись из нашего расчёта. Как видно

из рис. 3.11, использование формулы (1.5.11) (кривая С1) для определения коэффициента  $G$  значительно улучшает согласие результатов расчёта и эксперимента по сравнению с результатами С3, полученными по приближённой формуле [76]. Отклонения кривых С3 от экспериментальных точек возникают из-за завышенных значений коэффициента электрон-фононного обмена (т.е. переоценки оттока тепла в решётку) при повышении температуры электронов (см. рис. 3.8).

Заметное расхождение расчётной кривой С1 с экспериментальными данными при низких поглощённых энергиях (0.18 и 0.36 МДж/кг) на момент времени  $t > 16$  пс, очевидно, связано с тем, что наши вычисления не учитывают влияния процесса расширения мишени на больших временах, которое будет отражаться на результатах. Однако если учесть уменьшение плотности золота до значений, соответствующих плотности, при которой начинается его плавление в обычных условиях ( $P=0$ ) [422], то согласие с экспериментом для  $t > 16$  пс значительно улучшается. Так, для  $Q_a = 0.36$  МДж/кг на момент времени  $t = 21$  пс рассчитанное значение относительной интенсивности равно 0.2, что находится в хорошем согласии с экспериментом [83], где получена величина  $0.15 \pm 0.07$ . Такой эффект достигается, прежде всего, за счёт заметного увеличения среднего квадрата отклонения атома из положения равновесия с уменьшением плотности вещества. Для более точного учёта процесса расширения кристаллической решётки после облучения образца лазерным излучением лучше всего использовать молекулярно-динамическое моделирование (см., например, [423]), однако это находится вне рамок данной работы. Для высоких значений  $Q_a (> 1$  МДж/кг, рис. 3.11(В)-(Е)) существенных отклонений кривых С1 от эксперимента не наблюдается. Вполне вероятно, что в таких условиях на временах  $t < 15$  пс плотность вещества изменяется слабо [424].

Также на рис. 3.11 видно, что кривая С2 ( $G(T_e)$  из работы [103]) при  $Q_a < 1.2$  МДж/кг и  $t < 16$  пс согласуется с экспериментом даже немного лучше, чем С1. Однако, с ростом плотности поглощённой энергии выше 1 МДж/кг, согласие постепенно ухудшается (рис. 3.11(В)-(Е)). Происходит недооценка падения величины  $I/I_0$ , вызванная заниженным значением коэффициента  $G$  в случае высоких температур электронов (см. рис. 3.8). Очевидно, что зависимость  $G(T_e)$  из работы [409] будет ещё хуже описывать экспериментальные данные для  $Q_a > 1$  МДж/кг, поскольку здесь коэффициент  $G$  ещё меньше при высоких  $T_e$ .

Рассмотрим далее график зависимости времени плавления золотой фольги от уровня поглощённой ею энергии. На рис. 3.12 показаны полученные нами кривые без учёта и с учётом удельной теплоты плавления золота, а также имеющиеся экспериментальные данные и результаты МД моделирования других авторов. Зачастую плавление вещества

является процессом, значительно растянутым во времени по сравнению с длительностью действующего фемтосекундного лазерного импульса. Поэтому стоит отделять время начала и конца плавления образца. Наши кривые с учётом и без учета теплоты плавления можно приближённо интерпретировать как начало и конец данного процесса. Вычислив эволюцию температур  $T_e$  и  $T_i$  с течением времени, мы имеем возможность определить, в какой момент времени температура решётки достигает температуры плавления  $T_m(T_e)$  (определяется по формуле (1.7.11)). Сама по себе эта точка не указывает на плавление кристаллической решётки, поскольку для того, чтобы полностью расплавить кристалл, необходимо затратить дополнительную энергию, равную удельной теплоте плавления  $\Delta H_m$  вещества. Её величина известна из экспериментов при нулевом давлении [427]. Заметим, что значение  $\Delta H_m$  может измениться при внешнем воздействии на вещество, например, при сжатии или расширении [24]. Однако здесь, чтобы провести простую оценку, мы воспользуемся данными [427]. Оценить теплоту плавления можно, определив количество энергии, полученное кристаллической решёткой от электронов после воздействия лазерного импульса по следующей формуле:

$$\Delta E_m = \frac{1}{\rho} \cdot \int_{t_{\text{нач.}}}^{t_{\text{кон.}}} G(T_e(t)) \cdot (T_e(t) - T_i(t)) dt. \quad (3.1.2)$$

Здесь  $t_{\text{нач.}}$  - момент времени, когда решётка достигла температуры  $T_m$ , а  $t_{\text{кон.}}$  - момент времени, когда  $\Delta E_m$  достигает экспериментального значения  $\Delta H_m$ . Значение  $t_{\text{кон.}}$  приближённо определяет момент времени полного плавления образца.

На рис. 3.12 экспериментальные точки [83] соответствуют полному плавлению золота (треугольники - монокристаллический образец Au,  $\times$  - поликристаллический). Точки из эксперимента [421] (поликристалл Au) имеют следующий смысл: перевернутые треугольники - уменьшение дифракционного пика (220) в  $e$  раз, ромбы - появление диффузного рассеяния, кружки - появление дифракционного пика, характерного для жидкости. Экспериментальная точка из [425] (квадрат) соответствует появлению структуры дифракционных линий, схожих с жидкостью. МД расчёты [113,423] показывают время полного плавления образца, а кривые вычислений [426] ограничивают начало и конец плавления (штрих-пунктирная и точечная линии). В работе [426] использовалась зависимость  $G(T_e)$ , определённая по приближённой формуле (1.5.1) [76]. Как показывают расчёты, для небольших  $Q_a$  ( $<0.5$  МДж/кг) значение  $G$  будет практически не зависеть от  $T_e$  (относительно низкие температуры), поэтому в работах [113,423] эта величина является константой.

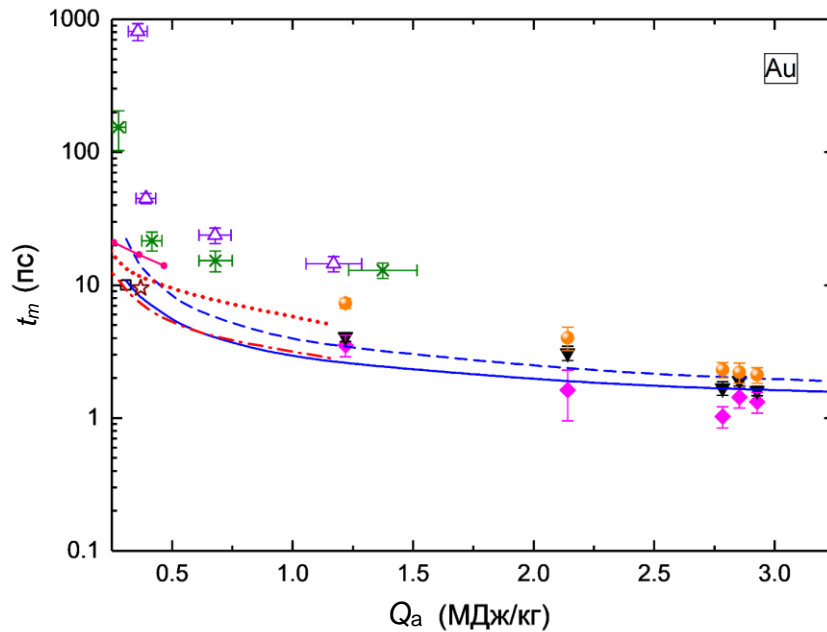


Рис. 3.12 – Зависимость времени плавления Au от плотности поглощённой лазерной энергии. Сплошная линия - наш расчёт без учёта теплоты плавления, штриховая - с учётом. МД моделирование: точки, соединённые линией - [423], звезда - [113]; штрих-пунктирная и точечная линия - начало и конец плавления согласно [426]. Эксперименты: треугольники и  $\times$  - [83]; квадрат - [425]; кружки, ромбы и перевёрнутые треугольники - эксперимент [421]. Подробнее см. текст.

Наши расчёты (рис. 3.12) показывают, что для небольших поглощённых энергий ( $< 1$  МДж/кг) учёт  $\Delta H_m$  существенно увеличивает время плавления Au, но при более высоких  $Q_a$  влияние этого фактора ослабевает. Уменьшение времени плавления сильно замедляется с ростом поглощённой энергии и в интервале  $Q_a$  от 2 до 4 МДж/кг изменяется менее, чем на 1 пс. Результаты наших расчётов хорошо согласуются с экспериментом [421] при высоких плотностях поглощённой энергии ( $> 2$  МДж/кг). Также, несмотря на то, что данные представленной работы носят характер приблизительной оценки, в случае малых  $Q_a$  мы имеем достаточно неплохое согласие с результатами различных МД вычислений [113, 423, 426]. Тем не менее, для  $Q_a < 2$  МДж/кг все расчётные результаты лежат ниже экспериментальных данных [83]. Однако если для МД моделирования здесь использовать нашу зависимость  $G(T_e)$ , то это должно существенно улучшить согласие эксперимента и расчётов, поскольку наши значения коэффициента электрон-фононного обмена заметно меньше, чем использованные в [426]. Отметим, что при низких значениях плотности поглощённой энергии  $Q_a < 0.35$  МДж/кг разногласие, по всей видимости, останется существенным, и для определения причин этого необходимы дополнительные как теоретические, так и экспериментальные исследования.

### 3.2 Палладий и платина

Обратимся далее к палладию и платине. Электронная структура этих металлов отличается от представленных выше Cu, Ag и Au. На рис. 3.13 представлены рассчитанные плотности состояний электронов Pd и Pt. Уровень Ферми при  $T_e=0$  у обоих металлов приходится на один из пиков плотности состояний, относящийся к внешним  $d$ -электронам, а  $d$ -зоны практически полностью заполнены. Значение  $N(E_F)$  у Pd и Pt в несколько раз выше, чем у рассмотренных ранее металлов. Рост температуры электронов вызывает смещение химического потенциала палладия и платины в большую сторону, так что плотность состояний в окрестности  $\mu_e$  резко падает (рис. 3.13) и становится сравнимой со значениями для Cu, Ag и Au ( $<5$  сост./Рид/атом). Здесь обеднение  $d$ -зон также приводит к их заметному

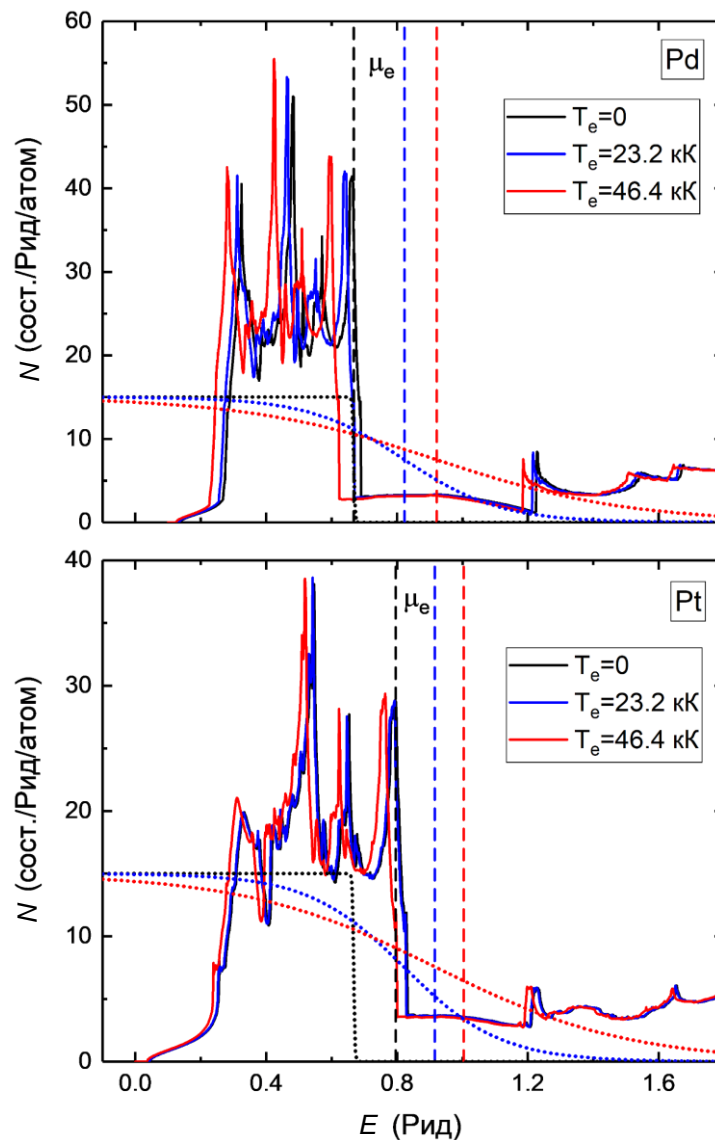


Рис. 3.13 – Плотность состояний электронов гцк кристаллов Pd и Pt для нескольких  $T_e$ . Штриховые линии – положения химических потенциалов  $\mu_e$ . Точечные линии – функции Ферми-Дирака (масштабированы на 20).

смещению вниз по энергии. Однако это смещение явно меньше, чем у Cu, Ag и Au в рассмотренном интервале температур. Тем не менее, как продемонстрировано нами далее, этот небольшой сдвиг будет заметно отражаться на динамике кристаллической решётки Pd и Pt.

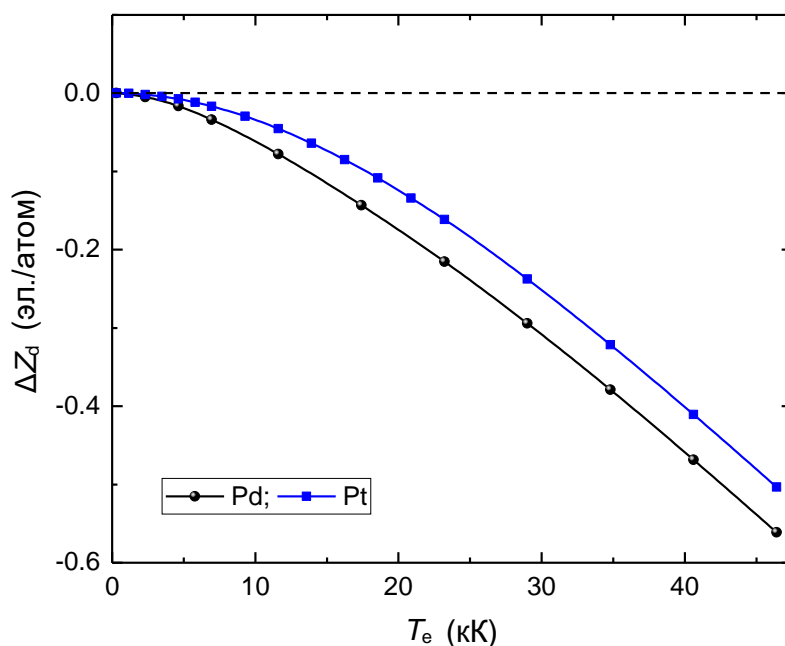


Рис. 3.14 – Относительное изменение числа  $d$ -электронов в валентной зоне от температуры  $T_e$  для Pd и Pt.

На рис. 3.14 представлены результаты расчётов изменения числа  $d$ -электронов для Pd и Pt. Здесь факт уменьшения  $\Delta Z_d(T_e)$  также вполне очевиден, поскольку верхняя граница  $d$ -блока проходит в непосредственной близости от энергии Ферми (рис. 3.13,  $T_e=0$ ) так, что с ростом  $T_e$  возбуждённые электроны заполняют зоны, которые по энергии находятся выше указанных  $d$ -зон. В результате в рассмотренном нами интервале температур мы видим постепенное снижение числа  $d$ -электронов двух металлов. При максимальном исследованном нагреве величина  $Z_d$  уменьшается примерно на 7% относительно начального значения при нулевой температуре. В целом, отметим схожесть в поведении функций  $\Delta Z_d(T_e)$  для Pd и Pt с таковыми для Cu, Ag и Au (см. рис. 3.2).

Рисунок 3.15 демонстрирует рассчитанные фононные спектры палладия и платины для нескольких характерных  $T_e$  ( $T_i=0$ ). Как видно из рис. 3.15, в целом решётки Pd и Pt упрочняются с ростом температуры электронов. Имеется сдвиг колебательных частот в сторону более высоких значений. Однако в случае платины есть и признаки небольшого смягчения низкочастотной части фононного спектра при  $T_e$  меньше 23 кК. Более чётко это видно на зависимости  $\Theta(T_e)$ , которая продемонстрирована на рис. 3.16. В интервале температур от 0.3 до примерно 5 кК у обоих металлов имеет место заметное увеличение значения  $\Theta$ . Далее, у палладия присутствует область  $T_e$ , где характеристическая

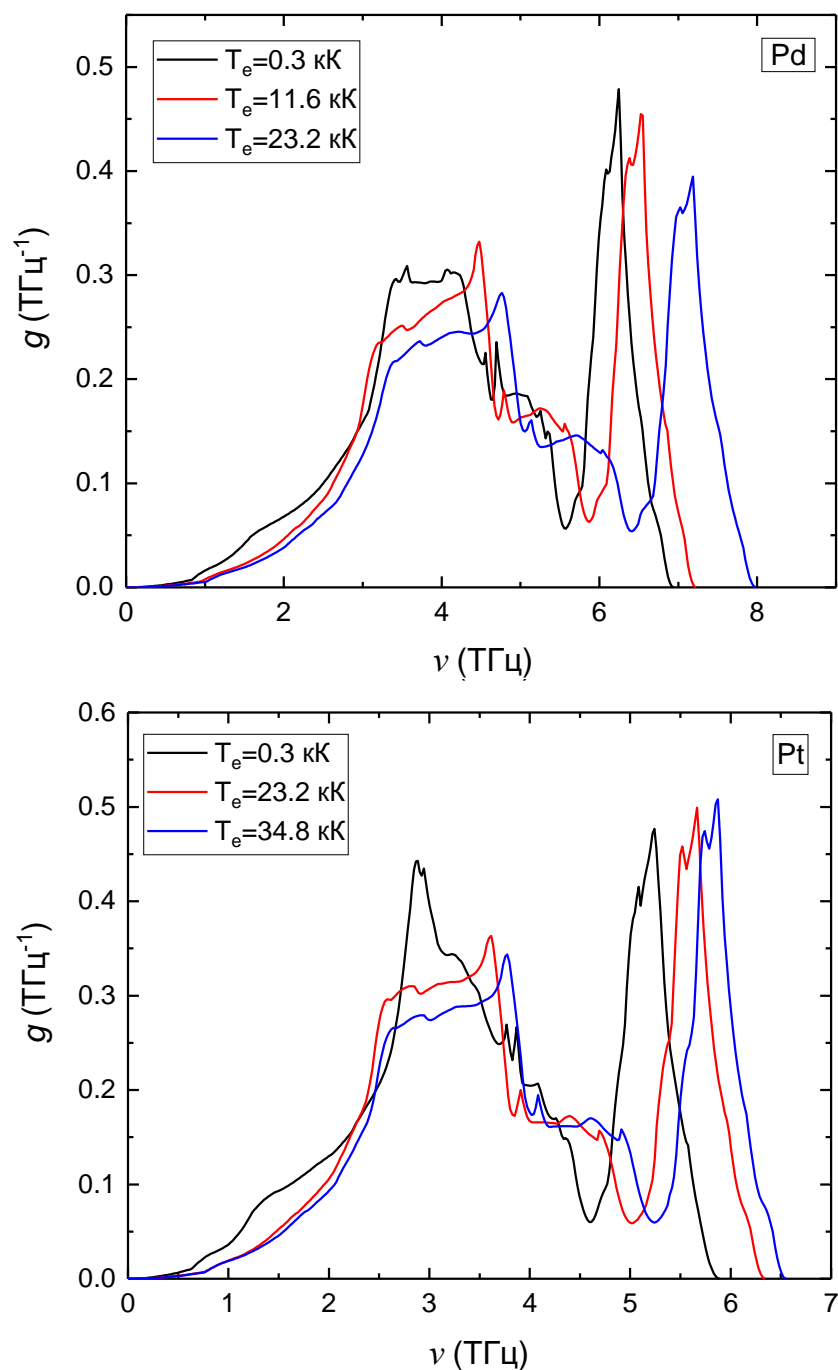


Рис. 3.15 – Плотность состояний фононов гцк Pd и Pt при различных значениях электронных температур.

температура практически не изменяется, но выше 11 кК рост  $\Theta$  снова возобновляется. В платине в интервале температур от  $\sim 5$  до 17 кК существует небольшой спад функции  $\Theta(T_e)$ , однако при дальнейшем повышении  $T_e$  значение  $\Theta$  опять начинает расти. При 45 кК величина  $\Theta$  у Pd возрастает примерно на 40% относительно значения при комнатной температуре, а у Pt увеличение составляет около 30%. Изменение функции  $\Theta(T_e)$  для Pd и Pt имеет более сложный характер, чем для Ag и Au, что обусловлено заметной разницей в электронной структуре этих металлов (см. рис. 3.1 и 3.13). Однако общая тенденция к

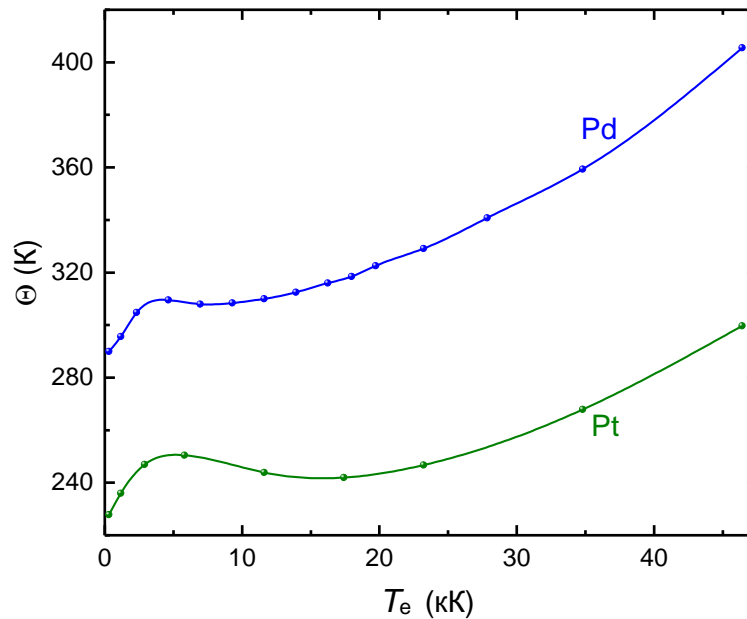


Рис. 3.16 – Зависимость характеристической температуры  $\Theta$  от величины электронной температуры для Pd и Pt.

упрочнению кристаллической решётки, связанная с возбуждением электронов из заполненных  $d$ -зон, для Pd и Pt сохраняется.

Упрочнение кристаллов Pd и Pt с ростом  $T_e$  достаточно хорошо соотносится с уменьшением числа  $d$ -электронов (рис. 3.14). Здесь, как в случае с Cu, Ag и Au, при увеличении температуры в процессе обеднения блока  $d$ -зон экранировка кулоновского потенциала ядер уменьшается, эффективный электрон-ионный потенциал притяжения возрастает, а  $d$ -зоны опускаются ниже по энергии (рис. 3.13). Однако, имеются и отличия от исследованных ранее металлов. В случае Pd это задержка роста  $\Theta(T_e)$  при относительно малых  $T_e$  после первоначального упрочнения кристалла, а для Pt наличие области с небольшим смягчением решётки (рис. 3.16). По всей видимости, такое поведение динамики решётки связано с определённым пространственным перераспределением заряда электронов внутри кристалла. Это перераспределение приводит к небольшому смягчению низкочастотной части фононного спектра для невысоких  $T_e$ , которое хорошо видно на примере платины (см. рис. 3.15). Высокочастотная же часть спектра, при этом всё время возрастает. Тем не менее, дальнейший рост температуры и нарастающее обеднение блока  $d$ -зон восстанавливают рост  $\Theta(T_e)$  и решётка далее продолжает упрочняться.

Рисунок 3.17 представляет вычисленную нами зависимость  $G(T_e)$  для Pd в сравнении с другими расчётами. Насколько известно, для палладия отсутствуют экспериментальные оценки величины  $G$ . Как можно увидеть, определённая нами зависимость коэффициента электрон-фононного обмена Pd от  $T_e$  заметно отличается от таковой для Cu, Ag и Au. Значение  $G$  палладия при низких температурах заметно больше, чем у рассмотренных ранее

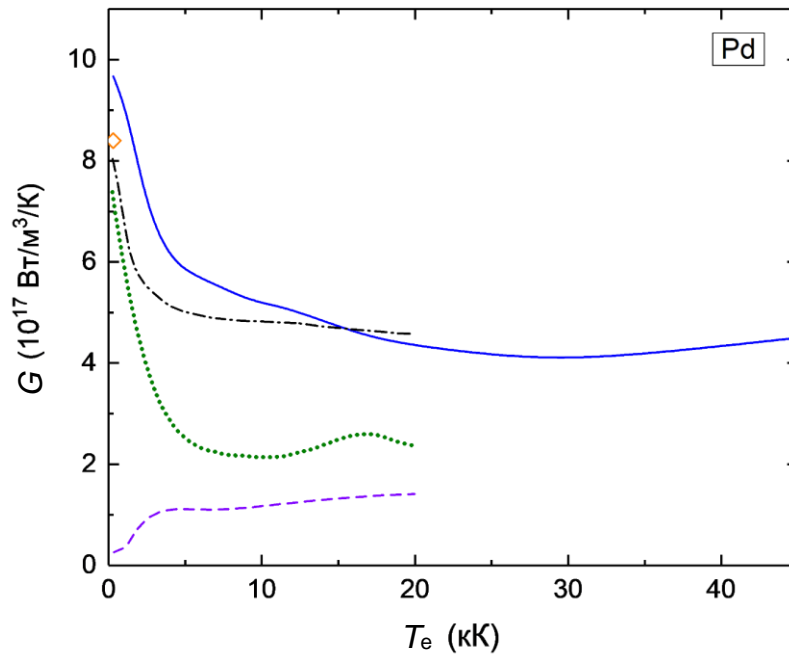


Рис. 3.17 – Изменение коэффициента электрон-фононного обмена палладия в зависимости от электронной температуры ( $V/V_0=1$ ). Сплошная линия - наш расчёт. Другие расчёты: штрих-пунктирная линия - [405]; точечная кривая - [428]; штриховая линия - [409]; ромб - [429].

металлов, поскольку он обладает значительно более высокой плотностью состояний электронов на уровне Ферми (см. формулу (1.5.11)). Однако уже при небольшом нагреве химический потенциал Pd возрастает и попадает в область, где функция  $N(E)$  значительно снижается (рис. 3.13). Вместе с этим, и ступенька распределения Ферми также смещается от максимума плотности состояний блока  $d$ -электронов, что приводит к спаду функции  $G(T_e)$ . Наиболее резкий участок падения величины  $G$  при относительно небольших температурах ( $T_e < 10$  кК, см. рис. 3.17) связан, прежде всего, со смещением  $\mu_e$  из области с высокой плотностью состояний в область с малой  $N$  при пока ещё довольно слабом размытии функции Ферми. Однако дальнейшее повышение  $T_e$  приводит к увеличению размытия и росту теплового возбуждения электронов из  $d$ -блока, что постепенно замедляет падение  $G$ . При температурах выше 30 кК убывание этой величины прекращается и сменяется небольшим ростом.

Обратимся далее к сравнению результатов наших расчётов с другими вычислениями. Отметим, что расчёты [428] выполнены по приближённой формуле (1.5.1), а значение  $\lambda_{ep} \langle \omega^2 \rangle$  в этой формуле определялось из первых принципов. Характерное уменьшение функции  $G(T_e)$  Pd при увеличении температуры подтверждается расчётами [405,428]. Только вычисления [409] методом сильной связи дают возрастание коэффициента  $G$  при повышении  $T_e$ , а сама величина коэффициента заметно отличается от результатов других расчётов. Ход кривой  $G(T_e)$  из работы [409] для палладия схож с

аналогичной зависимостью для серебра (рис. 3.7), то есть, разница в электронных структурах Pd и Ag слабо отражается на продемонстрированных зависимостях  $G(T_e)$  из [409]. Однако наши расчёты, наоборот, указывают на сильное влияние особенностей электронной структуры вещества на данный коэффициент.

Как видно из рис. 3.17, в отличие от золота, для Pd имеется некоторое отклонение результатов наших расчётов и вычислений [405] в случае  $T_e < 5$  кК. Здесь стоит отметить, что при низких температурах, когда значение  $\mu_e$  приходится на пик плотности состояний электронов (см. рис. 3.13), точность определения величины  $G$  очень чувствительна к выбору параметров расчёта. Достаточно сильное влияние на результат будут оказывать такие параметры, как число  $\vec{k}$ - и  $\vec{q}$ -точек при интегрировании в обратном пространстве. Имеются и некоторые ограничения, связанные с конкретной реализацией расчётов по формуле (1.5.11) методом псевдопотенциала (подробнее см. статью [405]). Однако, как видно из рис. 3.17, в случае более высоких температур ( $> 5$  кК) влияние этих факторов ослабевает, и результаты наших вычислений и работы [405] существенно сближаются.

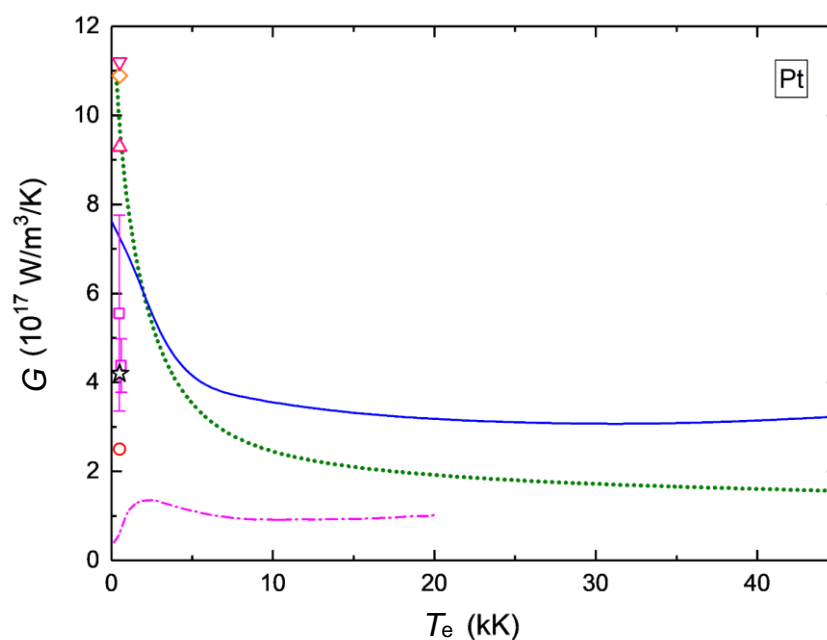


Рис. 3.18 – Изменение коэффициента электрон-фононного обмена платины в зависимости от электронной температуры ( $V/V_0=1$ ). Сплошная линия - наш расчёт. Другие расчёты: точечная кривая - [76]; штрих-пунктирная - [409]. Символы - оценка  $G$  из экспериментов: кружок - [415]; квадраты - [430]; звезда - [431]; треугольники - [432]; ромб - [433].

Рис. 3.18 демонстрирует зависимость коэффициента электрон-фононного обмена от  $T_e$  для платины. Обращает на себя внимание, что различные экспериментальные данные вблизи комнатной температуры дают большой разброс величины коэффициента  $G$ . Значения колеблются от  $2.5 \times 10^{17}$  до  $11.2 \times 10^{17}$  Вт/м<sup>3</sup>/К. Эксперименты выполнены разными методами измерения, но даже использование одинаковых методов не приводит к

сближению результатов (см., например, оптические измерения [415,432,433]). То есть для данного металла явно имеет место большая погрешность измерений значения  $G$ , по крайней мере, при температурах, близких к комнатной.

На рис. 3.18 вместе с нашими расчётными данными представлены результаты вычислений  $G(T_e)$  для Pt по приближённой формуле (1.5.1) [76], а также методом сильной связи [409]. Как можно заметить, на двух из приведённых расчётных кривых (нашей и [76]) виден достаточно резкий спад значения  $G$  при  $T_e < 10$  кК. Далее уменьшение коэффициента замедляется ( $T_e > 10$  кК), и его величина начинает изменяться достаточно слабо. Убыль коэффициента относительно первоначального значения при  $T_e = 0.3$  кК составляет примерно 2.5 раза. В целом, зависимость  $G(T_e)$  для платины похожа на таковую для палладия, что связано с заметной схожестью их электронных структур (рис. 3.13). Поэтому объяснение особенностей поведения функций  $G(T_e)$  Pt и Pd будет похожим (см. стр. 214-215). Здесь мы также наблюдаем, что результаты [409] демонстрируют тенденцию, отличную от других кривых. Вначале виден заметный рост  $G(T_e)$ , а затем слабое снижение [409]. При этом при низких  $T_e$  (меньше 1 кК) значение коэффициента сильно недооценивается ( $G \approx 0.4 \times 10^{17}$  Вт/м<sup>3</sup>/К) даже по сравнению с минимальным экспериментальным значением. В свою очередь, наши вычисления дают  $G$  при комнатной температуре  $7.6 \times 10^{17}$  Вт/м<sup>3</sup>/К. Таким образом, мы попадаем практически в середину экспериментального интервала  $G \approx 2.5 \div 11.2 \times 10^{17}$  Вт/м<sup>3</sup>/К.

### 3.3 Родий и иридий

На рис. 3.19 продемонстрированы электронные плотности состояний родия и иридия. В данном случае мы имеем дело с металлами, в которых внешние атомные  $d$ -оболочки заполнены более, чем наполовину, но некоторая заметная часть  $d$ -состояний остаётся свободной. Как видно из рис. 3.19, при  $T_e = 0$  энергия Ферми у Rh и Ir находится вблизи одного из локальных минимумов функции  $N(E)$ , который относится к  $d$ -зонам. Плотность состояний на уровне Ферми при  $T_e = 0$  не такая большая, как в случае Pd и Pt, но значительно выше, чем у Cu, Ag и Au. Как показывают наши расчёты, с ростом  $T_e$  химические потенциалы Rh и Ir постепенно возрастают и при высоких температурах ( $T_e > 20$  кК) попадают в область с низкими значениями плотности состояний ( $< 5$  сост./Рид/атом, рис. 3.19). Заметим, что в данном случае смещение  $d$ -зон по энергии является очень слабым как для родия, так и для иридия. При этом химический потенциал изменяется достаточно сильно.

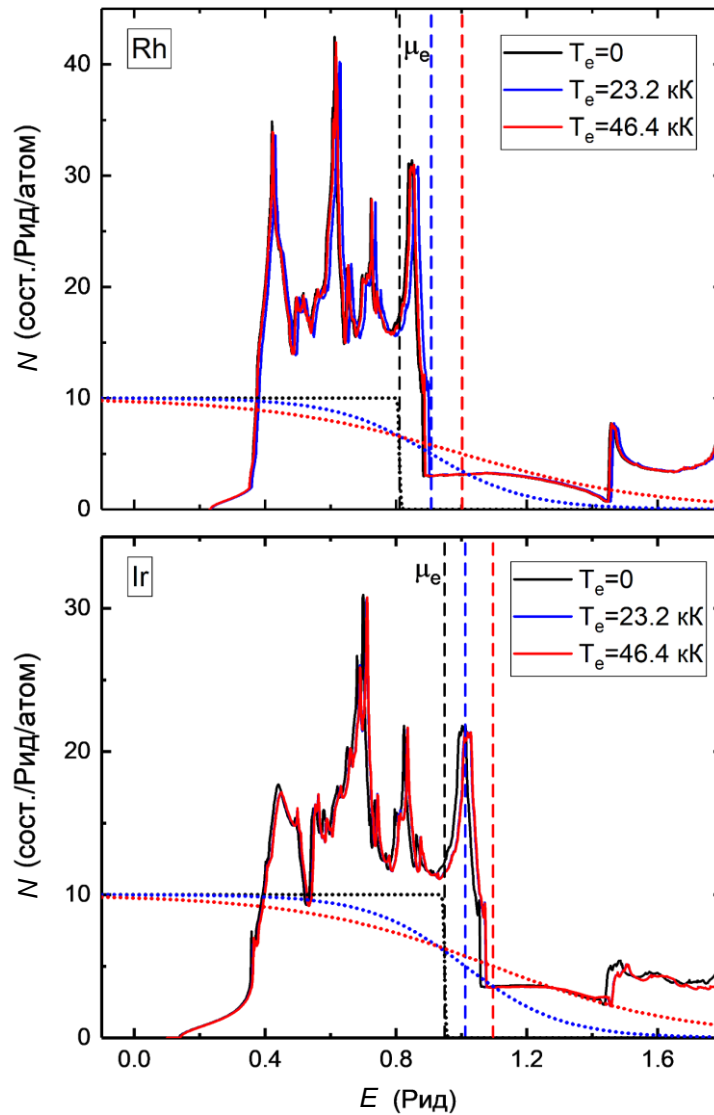


Рис. 3.19 – Плотность состояний электронов гцк кристаллов Rh и Ir для нескольких  $T_e$ . Штриховые линии – положения химических потенциалов  $\mu_e$ . При  $T_e=23.2$  и  $T_e=46.4$  кК функции  $N(E)$  для Ir очень близки друг к другу и отличия на рисунке не видны. Точечные линии – функции Ферми-Дирака (масштабированы на 20).

Рассмотрим далее, как изменяется количество  $d$ -электронов в валентной зоне родия и иридия с ростом температуры электронов. Рисунок 3.20 представляет результаты выполненных расчётов. Как видно из графика, для обоих металлов имеет место первоначальный рост  $\Delta Z_d$  при относительно невысоких  $T_e$ , который далее сменяется уменьшением количества  $d$ -электронов. Такое поведение обусловлено тем, что у этих металлов имеется существенная незаполненная часть блока  $d$ -зон, которая, однако, ограничена сверху энергиями немного выше энергии Ферми (см. рис. 3.19,  $T_e=0$ ). При этом на начальном этапе нагрева возбуждённые электроны из гибридных  $s$ - и  $p$ -состояний, в основном, заполняют незанятые  $d$ -состояния выше  $E_F$ , однако дальнейшее увеличение  $T_e$  приводит к возбуждению электронов в зоны, которые находятся по энергии выше указанных  $d$ -зон, что вызывает постепенное убывание  $\Delta Z_d$ .

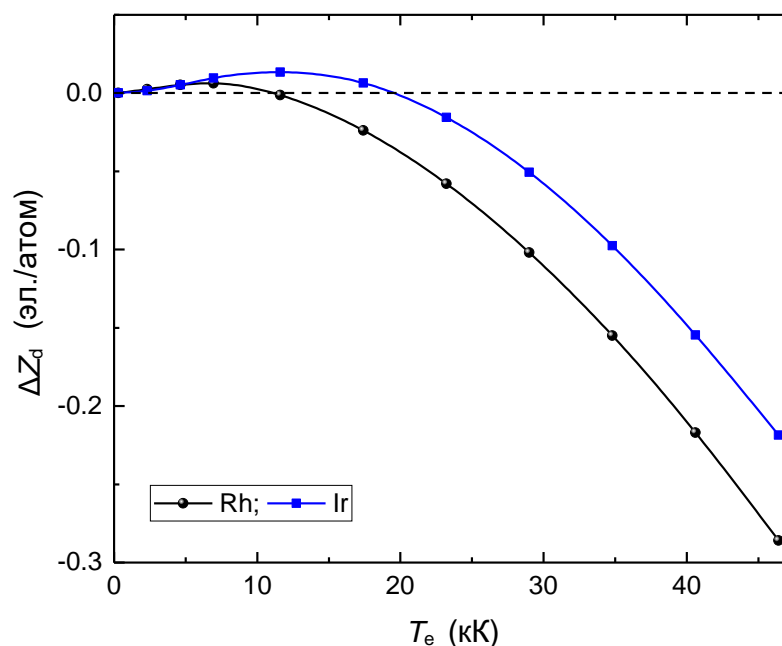


Рис. 3.20 – Относительное изменение числа  $d$ -электронов в валентной зоне от температуры  $T_e$  для Rh и Ir.

Особенности электронной структуры родия и иридия приводят к тому, что динамика их кристаллических решёток при нагреве электронной подсистемы заметно отличается от рассмотренных ранее металлов. Рисунок 3.21 показывает кривые плотностей состояний фононов Rh и Ir для нескольких характерных  $T_e$  ( $T_i=0$ ). В случае обоих металлов характерно, что высокочастотная часть колебательного спектра постепенно смещается в сторону более высоких частот при повышении температуры. Низкочастотная же часть спектра ведёт себя более сложно. Сначала при  $T_e < 12$  кК видно явное смягчение этих фононных мод, а при более высоких температурах возникает обратная тенденция, и данные частоты начинают возрастать. Смягчение кристаллической решётки возникает на определённом ограниченном интервале  $T_e$ . Более подробно это можно увидеть на рис. 3.22, где показана зависимость функции  $\Theta(T_e)$  Rh и Ir. Как видно из этого рисунка, кристаллическая решётка родия испытывает определённое смягчение в интервале температур от комнатной до примерно 11 кК. Более высокий нагрев электронной подсистемы вызывает обратный процесс, то есть упрочнение кристалла. Значение  $\Theta$  у Rh при  $T_e=11$  кК примерно на 6% ниже величины  $\Theta$  при комнатной температуре. Рост характеристической температуры для более высоких  $T_e$  относительно небольшой и составляет около 14%. В случае иридия спад  $\Theta$  длится несколько дольше (рис. 3.22), примерно до 18 кК. Величина  $\Theta$  при этом уменьшается не более, чем на 11% относительно первоначального значения. Дальнейшее увеличение величины  $\Theta$  для Ir при росте  $T_e$  до 46 кК также относительно небольшое.

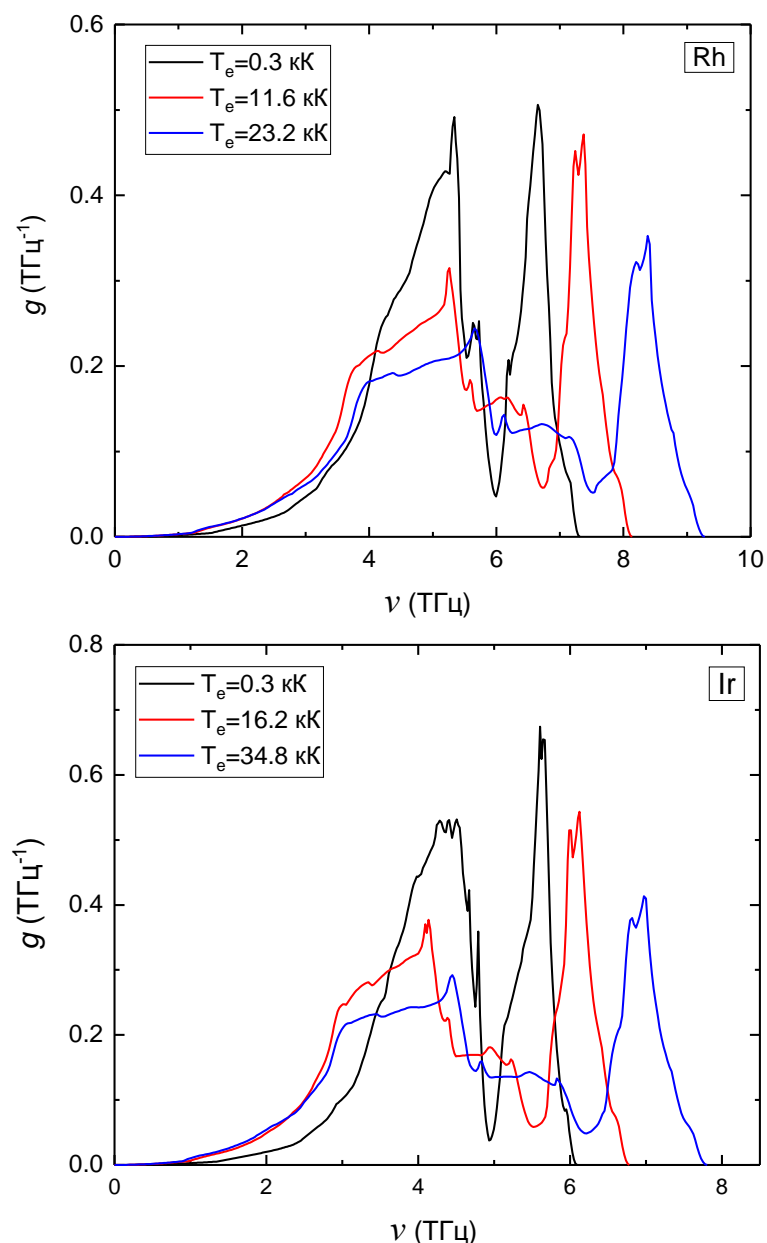


Рис. 3.21 – Плотность состояний фононов гцк Rh и Ir при различных значениях электронных температур.

Если обратиться к рис. 3.20, то хорошо видно, что первоначальный нагрев электронной подсистемы Rh и Ir сопровождается приростом числа  $d$ -электронов, что увеличивает экранировку кулоновского потенциала ядер и ослабляет эффективный электрон-ионный потенциал притяжения. Это возможно, поскольку  $(n-1)d$ -электроны являются более локализованными в пространстве, чем электроны  $ns$  и  $np$  (здесь  $n$  – главное квантовое число) [107]. В результате оба металла испытывают заметное смягчение кристаллической решётки при относительно низких  $T_e$  (рис. 3.22). Однако ширина блока  $d$ -зон Rh и Ir резко ограничена по энергии сверху (рис. 3.19) и при дальнейшем нагреве происходит постепенное уменьшение количества  $d$ -электронов (рис. 3.20), поскольку

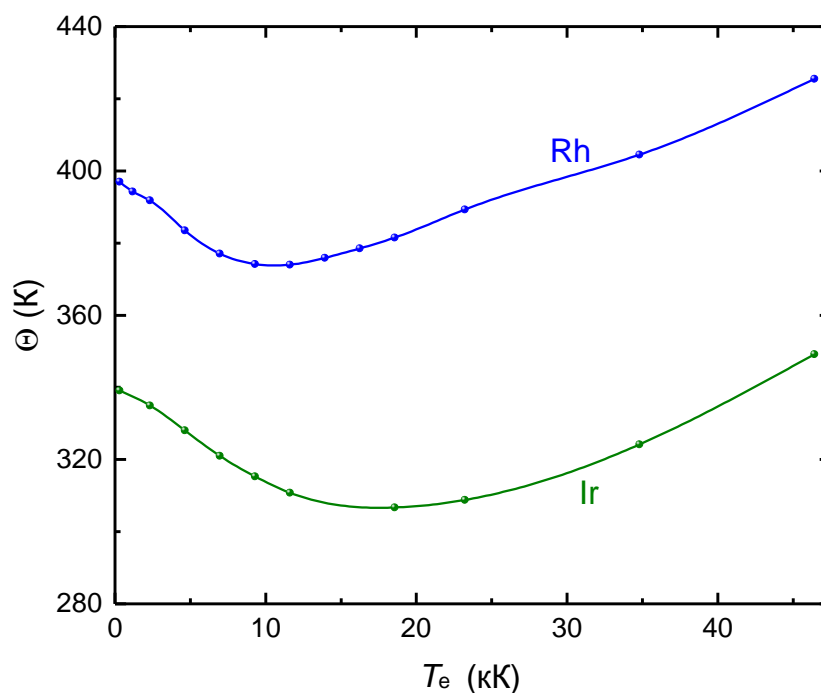


Рис. 3.22 – Зависимость характеристической температуры  $\Theta$  от величины электронной температуры для Rh и Ir.

начинают заполняться другие зоны, которые лежат выше. Это приводит к уменьшению электронной экранировки и, как следствие, упрочнению кристаллической решётки данных металлов (рис. 3.22).

Как видно из рис. 3.4, 3.16 и 3.22, нагрев электронной подсистемы у рассмотренных гцк металлов приводит к различному характеру изменений динамики кристаллической решётки при относительно невысоких температурах ( $T_e < 20$  кК). Поведение функции  $\Theta(T_e)$  здесь может значительно варьироваться. У металлов с неполностью заполненными при  $T_e=0$   $d$ -зонами проявляется тенденция к небольшому смягчению решётки на начальном этапе нагрева электронов. При более высоких  $T_e$  (выше 20 кК) основной является тенденция к упрочнению кристаллической решётки, связанная с нарастающим обеднением внешних  $d$ -зон с ростом температуры и падением экранировки кулоновского потенциала ядер. Наиболее сильно эффект упрочнения проявляется у серебра, золота и палладия.

Обратимся далее к зависимости коэффициента электрон-фононного обмена Rh и Ir от температуры электронов. Каких-либо экспериментальных оценок коэффициента  $G$  для этих металлов неизвестно, однако имеется ряд расчётов. На рис. 3.23 показаны вычисленные значения  $G(T_e)$  для родия. Как видно, результаты, полученные в нашей работе, а также в [428,429,434] достаточно хорошо согласуются между собой. Небольшое расхождение может быть связано с несколько отличающимися параметрами расчёта, такими как выбранный обменно-корреляционный функционал и плотность сеток при

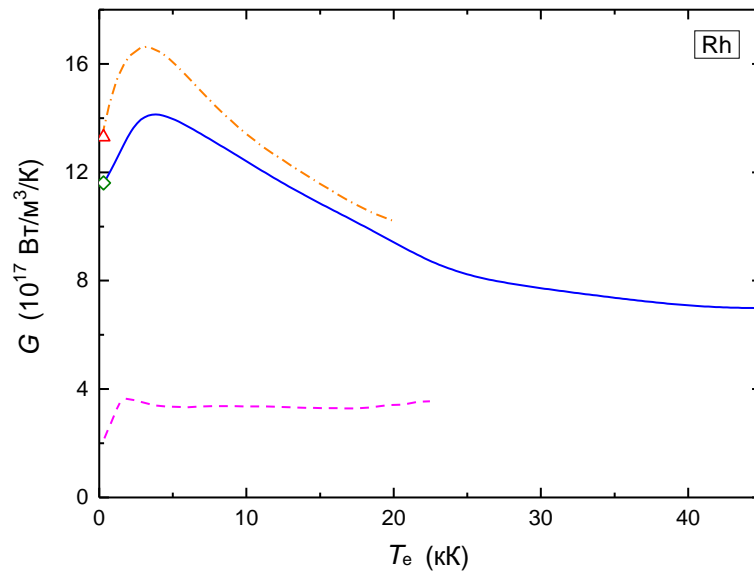


Рис. 3.23 – Изменение коэффициента электрон-фононного обмена родия в зависимости от электронной температуры ( $V/V_0=1$ ). Сплошная линия - наш расчёт. Другие расчёты: штрих-пунктирная кривая - [428]; штриховая линия - [409]; треугольник - [434]; ромб - [429].

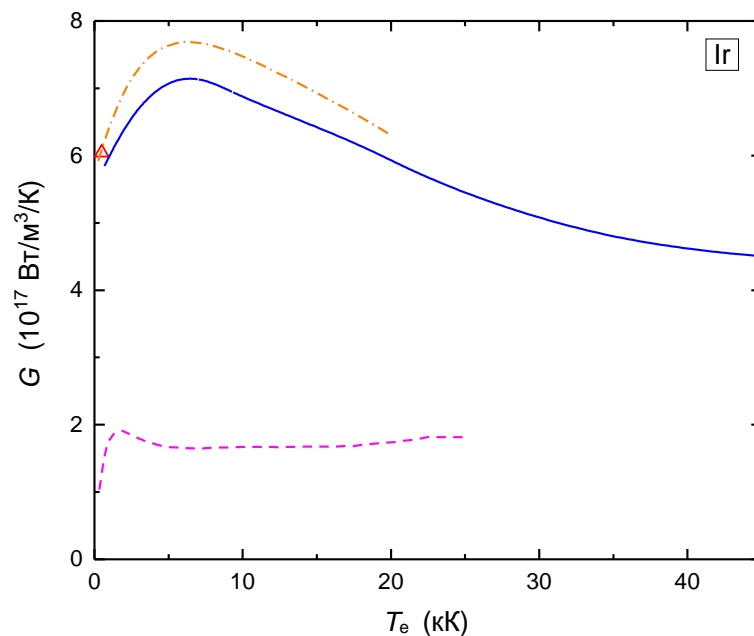


Рис. 3.24 – Изменение коэффициента электрон-фононного обмена иридия в зависимости от электронной температуры ( $V/V_0=1$ ). Сплошная линия - наш расчёт. Другие расчёты: штрих-пунктирная кривая - [428]; штриховая линия - [409]; треугольник - [434].

интегрировании в обратном пространстве. Расчёты показывают, что кривая  $G(T_e)$  Rh сначала немного возрастает, а при  $T_e > 4$  кК постепенно убывает. Относительное уменьшение  $G$  от максимального значения составляет примерно 70% при  $T_e = 30$  кК. Напомним, что вычисления [428] были выполнены по приближённой формуле (1.5.1). Отличие результатов наших расчётов от данных [428] не превышает 16% в исследованном интервале  $T_e$ , что значительно меньше отклонений, зафиксированных для металлов, рассмотренных выше, где они могут достигать двух и более раз. Данные, полученные в

работе [409], значительно занижают величину  $G$  по сравнению с другими расчётами. Недооценка коэффициента достигает 3 раз и более в приведённом на рис. 3.23 интервале электронных температур.

На рис. 3.24 показаны результаты расчётов коэффициента  $G$  для иридия. Как и для родия, здесь имеется сильная недооценка величины коэффициента электрон-фононного обмена в работе [409] по сравнению с нашими и другими данными. Все остальные расчёты хорошо согласуются друг с другом. Отклонения даже меньше, чем в случае Rh, и не превышают 10%. Функция  $G(T_e)$  сначала немного растёт, а при температурах выше 7 кК постепенно убывает. На рассмотренном интервале  $T_e$  масштаб изменений коэффициента относительно мал и не превышает 50%. В целом, величина  $G(T_e)$  для Rh и Ir претерпевает заметно меньшие изменения с ростом температуры электронов, чем у исследованных выше металлов (Cu, Ag, Au, Pd и Pt).

Отметим, что схожесть электронных структур Rh и Ir здесь также проявляет себя в поведении  $G(T_e)$ , как и ранее для других кристаллов. Оба металла имеют похожий ход кривых  $G(T_e)$ , хотя сами коэффициенты заметно отличаются по величине. Это вполне объяснимо, поскольку между Rh и Ir имеются явные отличия в значении плотности состояний  $N$  вблизи уровня Ферми (см. рис. 3.19,  $T_e=0$ ), а также заметные различия в частотах фононного спектра. Возникновение максимума  $G(T_e)$  при  $T_e < 10$  кК можно объяснить характерными особенностями электронной структуры двух металлов. Наличие высокой плотности состояний электронов ниже уровня Ферми, а также существование значительного числа пустых  $d$ -состояний немного выше энергии Ферми при первоначальном росте температуры приводят к увеличению коэффициента  $G$ . Однако при дальнейшем нарастании  $T_e$  химический потенциал Rh и Ir всё ближе смещается к области с низкой  $N(E)$  (см. рис. 3.19), что приводит к смене тенденции и спаду функции  $G(T_e)$ .

### 3.4 Тантал и вольфрам

Рассмотрим электронную структуру вольфрама и тантала. Рисунок 3.25 показывает плотности состояний электронов вольфрама и тантала. В отличие от уже рассмотренных ранее металлов, Ta и W являются металлами с оцк кристаллической структурой. Их внешние атомные  $d$ -оболочки заполнены менее, чем наполовину, а электронная плотность состояний значительно отличается от всех рассмотренных ранее металлов. Расчёты показывают, что вершина блока  $d$ -электронов Ta и W находится по энергии заметно выше  $E_F$  (примерно при 1.4 Рид.). Как видно из рис. 3.25 ( $T_e=0$ ), энергия Ферми у вольфрама расположена практически в одном из минимумов функции  $N(E)$ . При этом значение

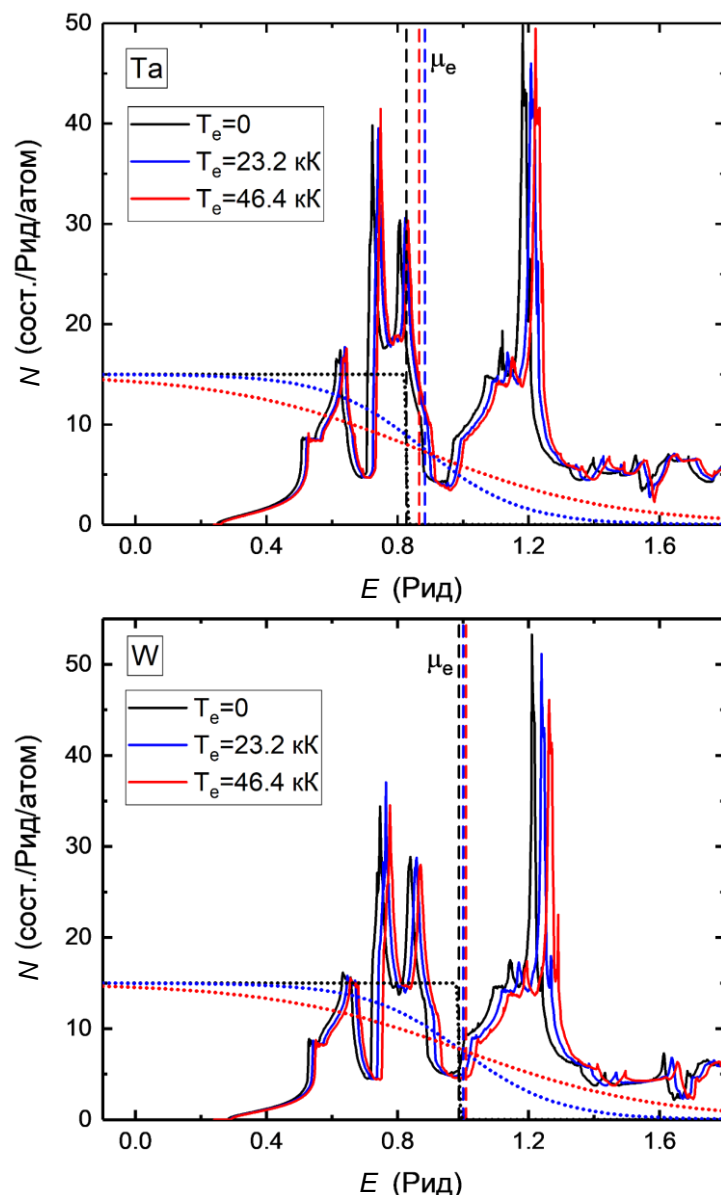


Рис. 3.25 – Плотность состояний электронов гцк кристаллов Ta и W для нескольких  $T_e$ . Штриховые линии – положения химических потенциалов  $\mu_e$ . Точечные линии – функции Ферми-Дирака (масштабированы на 20).

плотности состояний на уровне Ферми небольшое ( $\sim 5$  сост./Рид/атом). В свою очередь, у Ta уровень Ферми смещён от минимума  $N(E)$ , так что плотность состояний на нем оказывается заметно выше. Расчёты показывают, что с ростом  $T_e$  до  $\sim 46$  кК химический потенциал W слабо меняет своё положение и всё время находится вблизи соответствующего минимума  $N(E)$  (рис. 3.25). У тантала рост  $T_e$  вызывает небольшое увеличение  $\mu_e$ , что приводит к уменьшению плотности состояний при  $E=\mu_e$ . Повышение температуры электронов до 46 кК вызывает слабое смещение кривых  $N(E)$  в область более высоких энергий как у Ta, так и W.

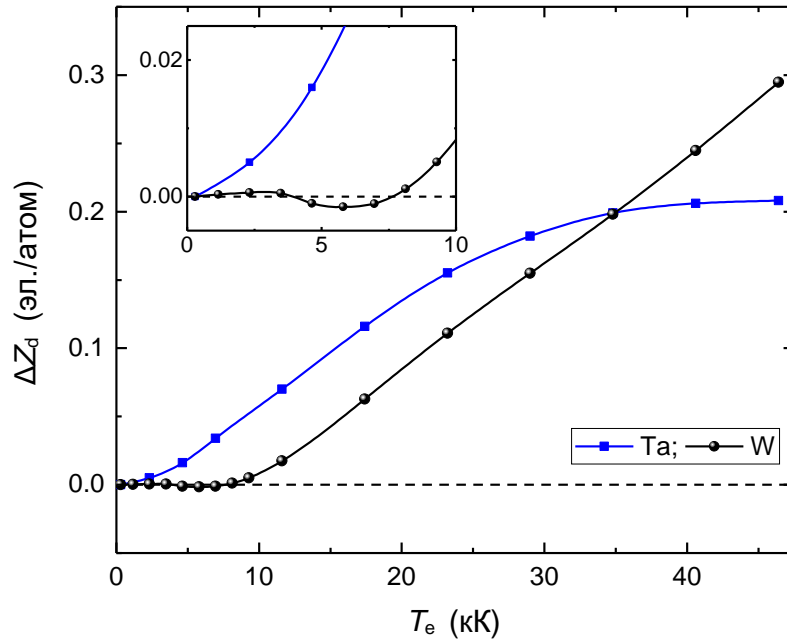


Рис. 3.26 – Относительное изменение числа  $d$ -электронов в валентной зоне от температуры  $T_e$  для Ta и W.

Рассмотрим далее изменение числа  $d$ -электронов от температуры (см. рис. 3.26). Для вольфрама значение  $\Delta Z_d$  с ростом  $T_e$  увеличивается, поскольку  $6s$ - и  $5d$ -электроны, находящиеся ниже  $E_F$ , возбуждаясь, заполняют в основном пустые  $d$ -состояния, расположенные по энергии заметно выше уровня Ферми. Для тантала изменение числа  $d$ -электронов несколько отличается от случая вольфрама. В целом, функция  $\Delta Z_d(T_e)$  здесь также возрастает, однако при относительно низких температурах существует небольшая область  $T_e$  от  $\sim 2.5$  до  $7$  кК, где число  $d$ -электронов немного уменьшается (см. вставку к рис. 3.26). Как показывают наши вычисления, в этой области температур заметно возрастает доля  $p$ -электронов Ta (рис. 3.27(A)), тогда как число  $s$ -электронов растёт очень слабо. Данный эффект очень небольшой, но вполне хорошо различимый. Указанное отличие Ta от W можно объяснить определённой разницей в электронной структуре металлов. Как видно из рис. 3.25, уровень Ферми W расположен в одном из больших локальных минимумов плотности состояний, выше данного уровня плотность состояний (в основном  $d$ -электронов) резко возрастает. В тантале значение  $E_F$  смещено из локального минимума  $N(E)$  в область более низких энергий, а плотность состояний выше уровня Ферми достаточно резко снижается. Это снижение в наибольшей степени относится к  $d$ -состояниям электронов (рис. 3.27(B)). В результате на определённой стадии невысокого уровня нагрева электроны охотнее заполняют свободные  $p$ -состояния. Однако, как только термическое возбуждение электронов тантала усиливается (при  $T_e > 7$  кК) и начинается заполнение  $d$ -состояний выше указанного локального минимума  $N(E)$ , где плотность  $N$  резко возрастает, то снижение числа  $d$ -электронов прекращается.

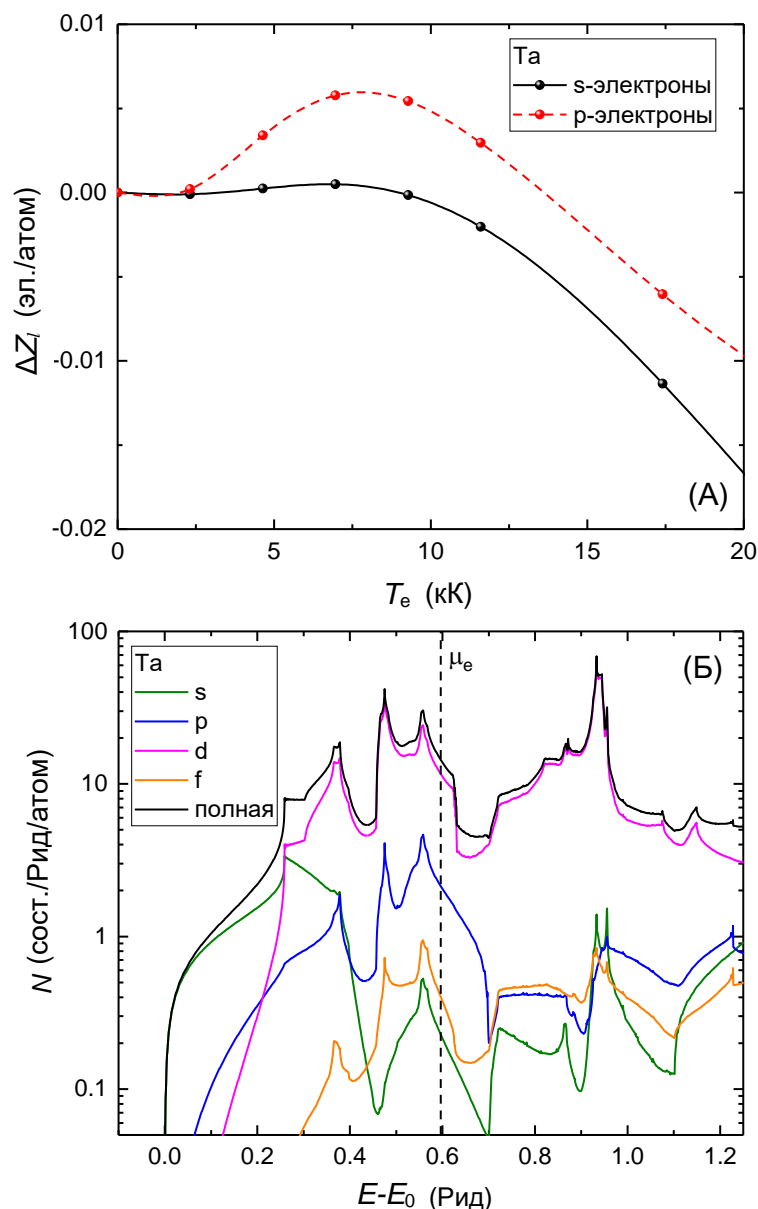


Рис. 3.27 – (А) Изменение числа  $s$ - и  $p$ -электронов в валентной зоне Та от температуры  $T_e$ . (Б) Парциальные и полная плотность состояний Та при  $T_e = 5.8$  кК.

Перейдём далее к рассмотрению характерных особенностей структурной устойчивости оцк фаз вольфрама и тантала при различных значениях  $T_e$ . Наши расчёты показали, что при увеличении температуры электронов кристаллическая структура оцк теряет динамическую стабильность как в случае W, так и Та. В свою очередь решётка гцк, динамически неустойчивая при низких  $T_e$ , приобретает стабильность с ростом температуры электронов. При этом энергия гцк структуры становится ниже, чем у оцк. Переход из оцк в гцк фазу соответствует механизму Байна. На рисунке 3.28 показаны траектории Байна, полученные для Та и W в случае различных  $T_e$ . Как видно из рисунка, при низких электронных температурах гцк структура динамически неустойчива. Возрастание

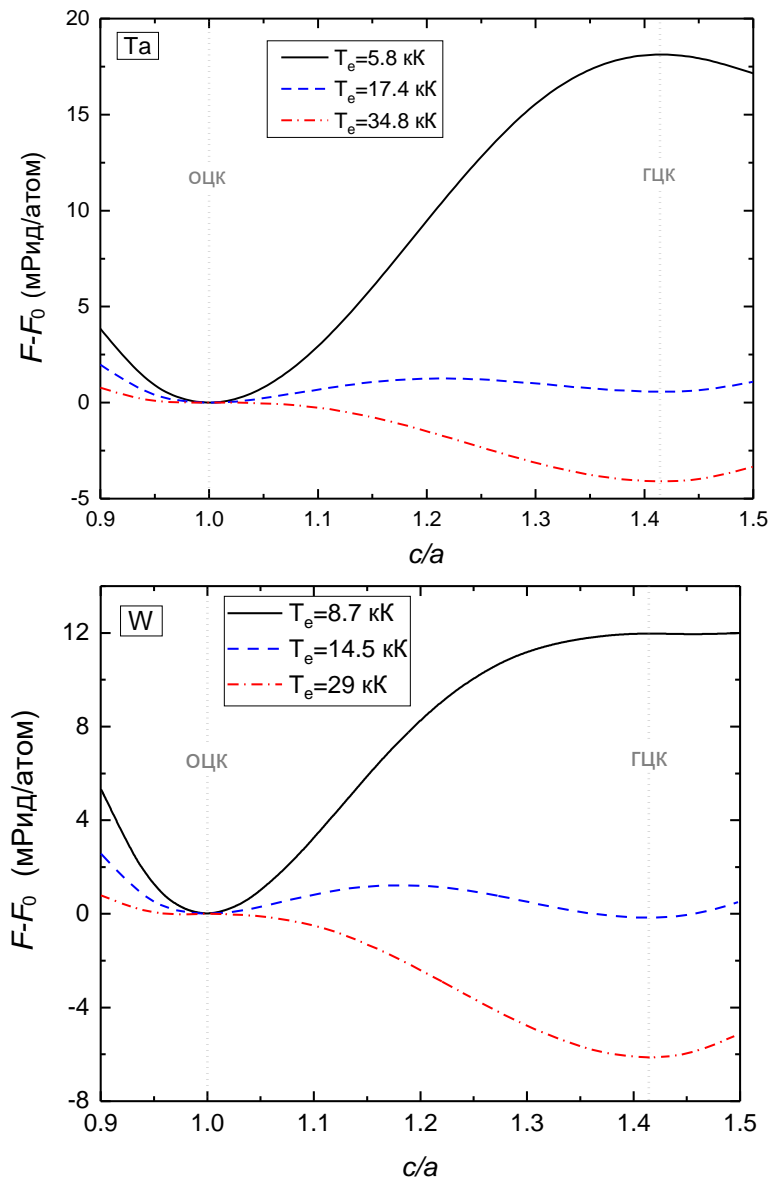


Рис. 3.28 – Зависимость свободной энергии электронов от параметра  $c/a$  при различных температурах для тантала и вольфрама ( $V=V_0$ ). Вертикальными линиями показаны значения  $c/a$ , соответствующие структурам оцк и гцк.

температуры постепенно стабилизирует гцк фазу, а при  $T_e > 14$  кК она становится термодинамически более выгодной, чем оцк. Как мы видим, тантал и вольфрам ведут себя похожим образом, только у Та для стабилизации гцк структуры необходимы немного более высокие температуры. Указанные изменения могли бы привести к структурному переходу оцк→гцк при нагреве электронной подсистемы двух рассмотренных металлов. Для вольфрама описанный выше эффект был ранее выявлен в первопринципных расчётах [108,435]. Однако в серии молекулярно-динамических вычислений авторы [435] показали, что из-за высокой скорости обмена энергией между разогретыми электронами и кристаллической решёткой более вероятен вариант быстрого плавления W, а не оцк→гцк переход. Тем не менее, результаты наших вычислений для этого металла хорошо

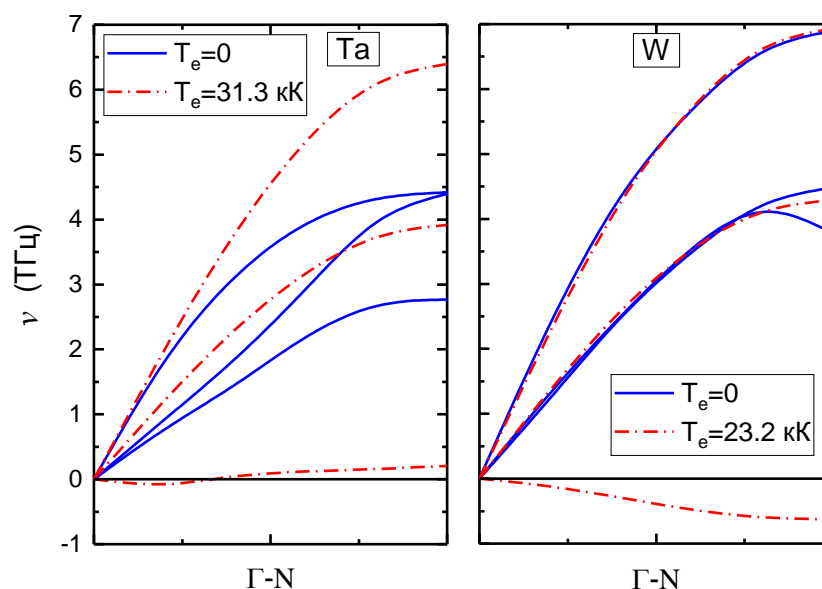


Рис. 3.29 – Фононные частоты Ta и W в направлении  $\Gamma$ -N зоны Бриллюэна при различных температурах электронной подсистемы.

согласуются с данными работ [108,435]. Отметим, что показанный здесь эффект потери динамической стабильности оцк фазы тантала и возможность оцк $\rightarrow$ гцк перехода с ростом  $T_e$  были предсказаны нами ранее в работе [406].

Более ясно факт потери динамической стабильности оцк структур Ta и W при высоких  $T_e$  можно увидеть на рис. 3.29, где показаны фононные частоты этих металлов в направлении  $\Gamma$ -N зоны Бриллюэна при различных температурах электронов. Из данного рисунка видно, что одна их поперечных фононных мод с ростом  $T_e$  становится отрицательной, что свидетельствует о потере динамической устойчивости оцк структур тантала и вольфрама.

На рис. 3.30 представлены рассчитанные нами плотности фононных состояний Ta и W для ряда характерных значений  $T_e$  ( $T_i=0$ ). Данный рисунок показывает, что при нагреве электронов примерно до 12 кК происходит постепенное смягчение фононного спектра вольфрама, причём снижение фононных частот относится как к поперечным низкочастотным модам, так и к высокочастотным продольным. Однако дальнейший нагрев электронной подсистемы вызывает смену тенденции для высокочастотной части спектра, приводя к росту частоты этих колебаний. Тем не менее, в результате последовательного смягчения одной из поперечных фононных мод оцк фаза W теряет динамическую устойчивость при  $T_e$  выше 20 кК. Для тантала ситуация более сложная. Существует определённый интервал температур при относительно небольших  $T_e$  (см. Та рис. 3.30, кривые  $T_e=0$  и 5.8 кК), где структура оцк Ta в целом упрочняется. В вольфраме такой особенности нет. Фононные частоты тантала сначала возрастают при увеличении  $T_e$  примерно до 6.8 кК. Далее происходит изменение тенденции, высокочастотная часть

спектра продолжает упрочняться, а низкочастотная начинает смягчаться, понижая свои частоты (см. Та рис. 3.30,  $T_e > 5.8$  кК). Увеличение температуры  $T_e$  выше 29 кК приводит к потере динамической устойчивости оцк структуры Та. Тем не менее, наши расчёты показывают, что оцк фаза тантала снова приобретает динамическую устойчивость при  $T_e > 35$  кК. У вольфрама это происходит, если температура  $T_e$  поднимается выше 55 кК.

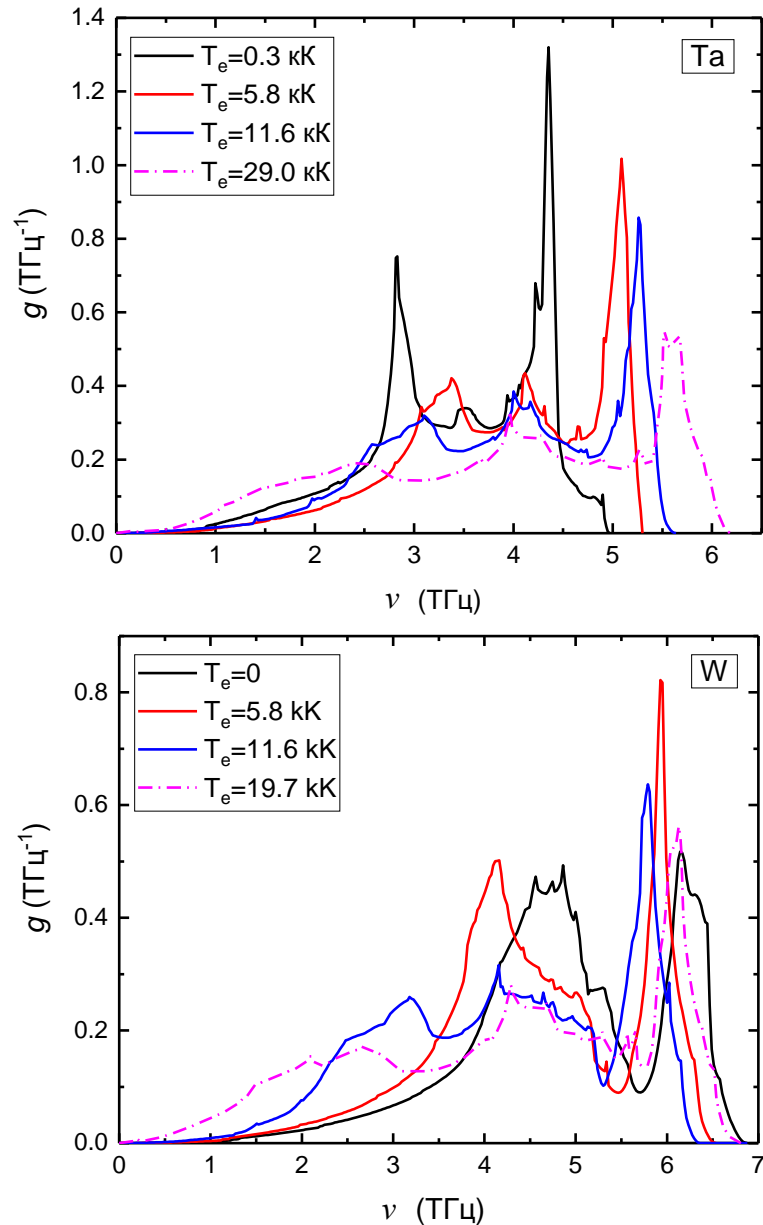


Рис. 3.30 – Плотность состояний фононов гцк Та и W при различных значениях электронных температур.

Рисунок 3.31 демонстрирует поведение функции  $\Theta(T_e)$  для тантала и вольфрама. В случае тантала указанная кривая имеет куполообразную форму с максимумом, расположенным примерно при температуре 6.8 кК. Рост значения  $\Theta$  в максимуме составляет около 14% от начальной величины при комнатной температуре. Затем кривая  $\Theta(T_e)$  постепенно спадает, пока кристаллическая решётка не потеряет динамическую

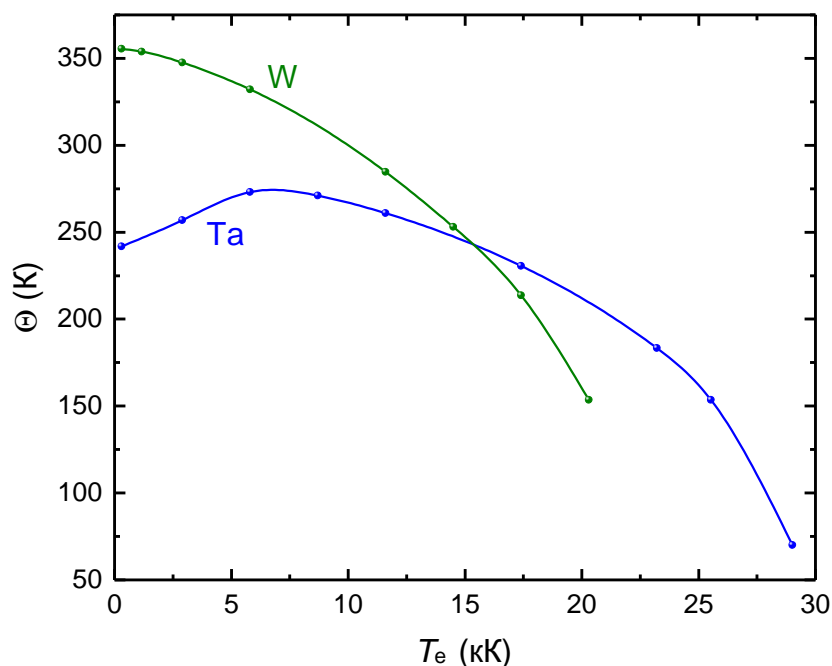


Рис. 3.31 – Зависимость характеристической температуры  $\Theta$  от величины электронной температуры для Ta и W.

устойчивость при  $T_e > 29$  кК. Из рис. 3.31 видно, что кривая  $\Theta(T_e)$  для W не имеет максимума, в отличие от Ta. Функция  $\Theta(T_e)$  вольфрама плавно спадает на интервале температур примерно до 20 кК. Далее оцк решётки становится динамически неустойчивой.

Как видно из рисунков 3.26 и 3.31, для вольфрама последовательное уменьшение величины  $\Theta(T_e)$  связано с повышением количества  $d$ -электронов, а значит с увеличением экранировки кулоновского потенциала ядер, что приводит к постепенному возрастанию сил отталкивания между атомами и, в конце концов, потере динамической устойчивости оцк структуры. Как уже было отмечено ранее, для Ta ситуация несколько более сложная. На зависимости  $\Theta(T_e)$  имеется максимум при небольших  $T_e$  (рис. 3.31). Из наших расчётов известно, что в области  $T_e$  от  $\sim 2.5$  до 7 кК количество  $d$ -электронов Ta немного падает (см. вставку рис. 3.26), в то время как число электронов с  $s$ - и  $p$ -поляризацией растёт. Указанное перераспределение электронов и приводит к небольшому понижению экранировки потенциала ядер и упрочнению кристаллической решётки Ta при температурах ниже 7 кК. Дальнейшее изменение взаимодействия в системе при более высоких  $T_e$  ведёт к смене тенденции так, что возникает рост числа  $d$ -электронов, а количество  $s$ - и  $p$ -электронов уменьшается (рис. 3.27(A)). В результате, как и в случае с вольфрамом, электронная экранировка увеличивается, потенциал отталкивания между атомами Ta возрастает, что при определённом уровне нагрева приводит к потере динамической устойчивости оцк фазы.

Ранее в работе [109] было выдвинуто предположение, что металлы, имеющие более рыхлую кристаллическую упаковку, чем плотноупакованные кристаллы, теряют динамическую устойчивость решётки при повышении электронной температуры. Так, металлы с оцк структурой (W, Na, K и Li) испытывают динамическую неустойчивость при относительно небольшом повышении  $T_e$ , тогда как гцк и гпу металлы (Al, Au, Mg) имеют тенденцию к упрочнению при нагреве электронной подсистемы [109]. Наши расчёты в целом подтверждают указанное выше предположение. Хотя в процессе нагрева электронов рассмотренные нами гцк металлы могут испытывать небольшое смягчение решётки, однако это смягчение достаточно кратковременное и всегда сменяется последующим упрочнением кристалла. Результаты нашей работы и работ [109], а также [71] (где рассматривались Al, Cu, Ni) вполне отчётливо подтверждают данную тенденцию. В проведённых исследованиях не зафиксировано потери динамической стабильности гцк металлов при повышении  $T_e$ . С

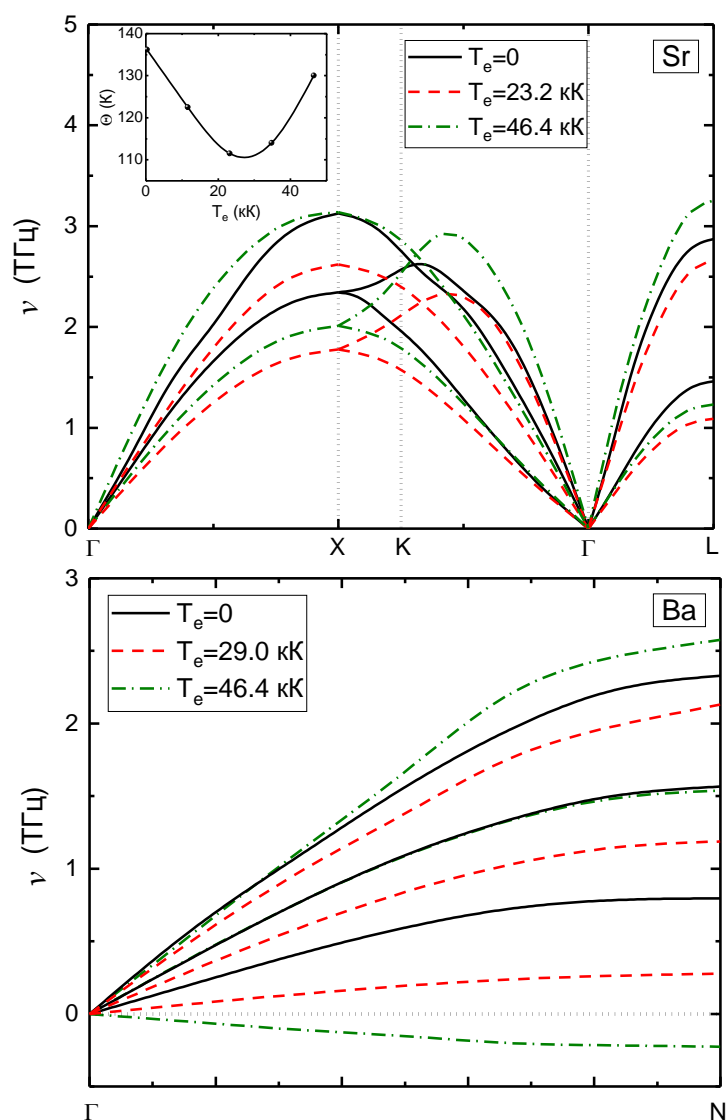


Рис. 3.32 – Верхний рисунок: фоновые частоты гцк Sr при различных температурах электронной подсистемы. Во вставке продемонстрирована зависимость  $\Theta$  от  $T_e$ . Нижний рисунок: фоновые частоты оцк Ba в направлении  $\Gamma$ -N зоны Бриллюэна при различных  $T_e$ .

другой стороны, наши вычисления подтверждают факт, что металлы с более рыхлой оцк структурой испытывают сильное смягчение фононных частот с ростом  $T_e$ , вплоть до потери динамической устойчивости.

Для более точного подтверждения этого факта мы дополнительно рассмотрели изменение динамики решётки стронция и бария при нагреве электронов. Стронций при нормальных условиях имеет кристаллическую структуру гцк, а барий – оцк. На рис. 3.32 приведены результаты расчётов фононных спектров этих металлов для разных температур  $T_e$ . Проведённые вычисления показали, что гцк Sr, хотя и испытывает небольшое смягчение фононных мод при нагреве электронов до 28 кК, но при более высоких температурах наступает отчётливое упрочнение кристаллической решётки (см. вставку рис. 3.32). В свою очередь, повышение  $T_e$  в случае оцк Ва приводит к последовательному смягчению его кристаллической решётки, так что при температурах выше 40 кК она теряет динамическую устойчивость.

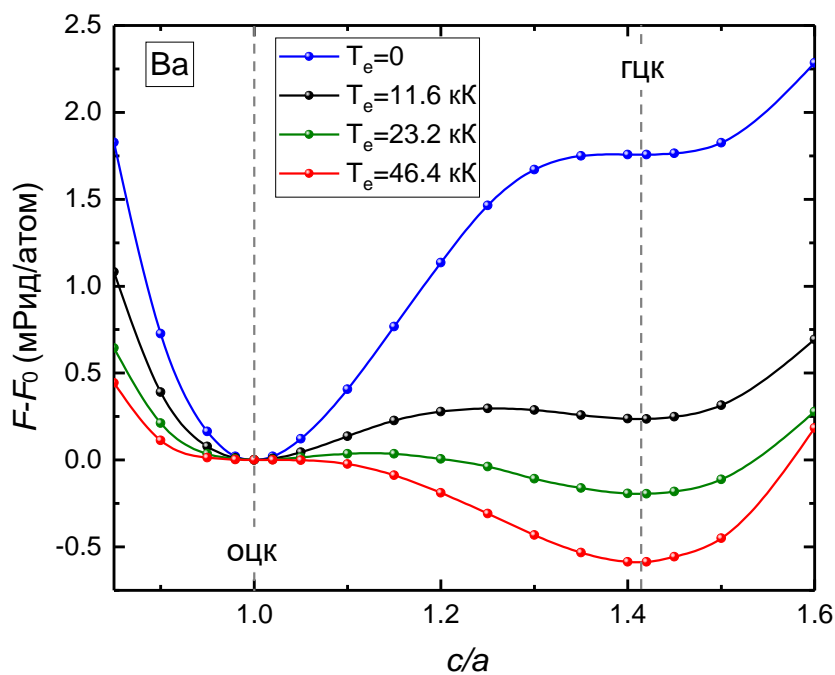


Рис. 3.33 – Зависимость свободной энергии электронов Ва от параметра  $c/a$  при различных температурах  $T_e$ .

Таким образом, проведённые исследования указывают на то, что все оцк металлы, по всей вероятности, будут испытывать потерю динамической устойчивости решётки при нагреве электронной подсистемы до температур  $\sim 10^4$  К, тогда как металлы с гцк решёткой сохраняют свою устойчивость с ростом  $T_e$  и при определённом нагреве электронов даже упрочняются. Этот эффект не зависит от степени заполнения электронных оболочек металлов. Более того, повышение температуры электронной подсистемы приводит к стабилизации гцк фазы у металлов, имевших при нормальных условиях оцк структуру. Этот

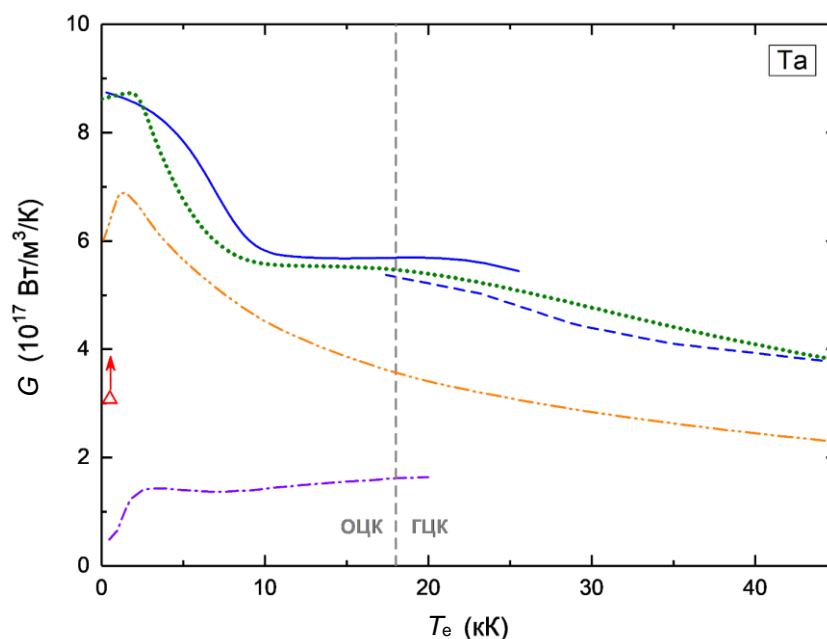


Рис. 3.34 – Изменение коэффициента электрон-фононного обмена тантала в зависимости от электронной температуры. Сплошная и штриховая синие линии - наш расчёт для оцк и гцк фаз, соответственно; точечная линия - наш расчёт для оцк Ta по формуле (1.5.1); штрих-пунктирная линия - расчёт [409]; двойная штрих-пунктирная линия - расчёт [436] по формуле (1.5.1); треугольник - нижняя граница значения  $G$  по данным эксперимента [436]. Вертикальная линия указывает примерную температуру, выше которой гцк фаза энергетически более выгодна, чем оцк.

факт продемонстрирован для W и Ta на рис. 3.28. Как показали наши расчёты, аналогичное поведение наблюдается и у бария, что можно увидеть на рис. 3.33.

Рассмотрим далее зависимость  $G(T_e)$  для тантала. Рис. 3.34 показывает рассчитанный в представленной работе коэффициент электрон-фононного обмена Ta в зависимости от температуры электронов. Поскольку с ростом  $T_e$  оцк фаза Ta становится динамически неустойчивой, а гцк структура наоборот стабилизируется, на рис. 3.34 мы приводим две кривые  $G(T_e)$ , относящиеся к оцк и гцк фазам в областях их динамической устойчивости. Из рисунка видно, что коэффициент  $G$  тантала уменьшается примерно в 2 раза относительно начального значения в интервале температур от комнатной до 46 кК. При этом на участке  $T_e < 10$  кК происходит наиболее сильное изменение  $G$ . Также из рис. 3.34 видно, что значения параметра  $G$  для двух рассмотренных кристаллических структур не сильно отличаются друг от друга в интервале  $T_e$ , где обе фазы одновременно динамически устойчивы.

На рис. 3.34 также приведена экспериментальная оценка нижней границы значения  $G$  и результаты расчётов, выполненных по приближённой формуле (1.5.1) [436]. Величина определённого нами коэффициента  $G$  не противоречит экспериментальной оценке. В работе Хартли и др. [436] при расчёте функции  $G(T_e)$  не производилось вычисление

параметра  $\lambda_{ep} \langle \omega^2 \rangle$ , а использовалась эмпирическая оценка его значения из работы [437]. Мы воспользовались формулой (1.5.1) и рассчитали дополнительно зависимость  $G(T_e)$ , определив значение  $\lambda_{ep} \langle \omega^2 \rangle$  из первых принципов (точечная линия на рис. 3.34). Кривая, полученная в работе [436], проходит несколько ниже нашей кривой. Это отклонение, прежде всего, связано с разной величиной параметра  $\lambda_{ep}$ . Так, в расчётах [436] использовалось значение  $\lambda_{ep}=0.65$  [437], тогда как наши первопринципные вычисления дают величину  $\lambda_{ep}=0.88$ . Отметим, что для вольфрама нет такого заметного различия в величине эмпирического [437] и рассчитанного  $\lambda_{ep}$ , они совпадают с точностью  $\sim 3\%$ .

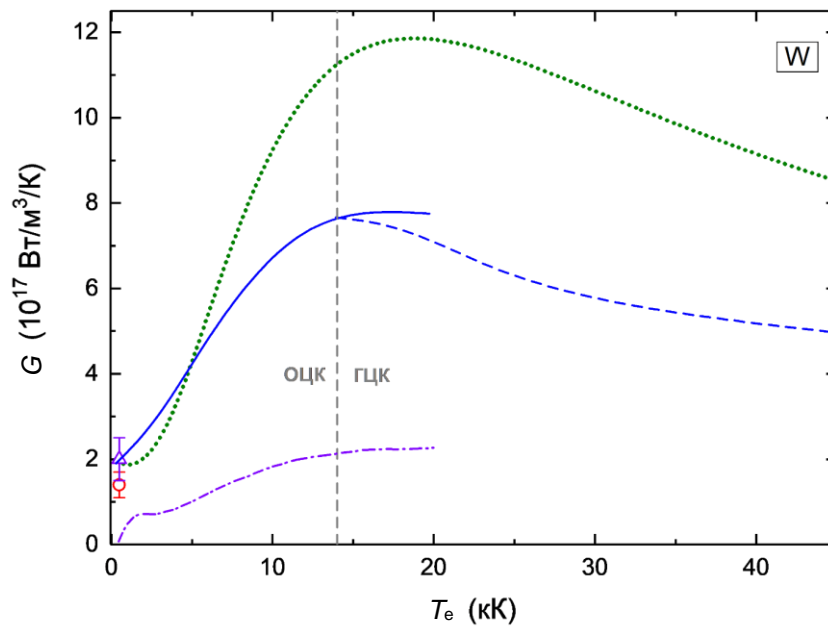


Рис. 3.35 – Изменение коэффициента электрон-фононного обмена вольфрама в зависимости от электронной температуры. Сплошная и штриховая линии - наш расчёт для оцк и гцк фаз, соответственно; точечная линия - расчёт [76]; штрих-пунктирная линия - расчёт [409]; кружок и треугольник - оценка  $G$  из экспериментов [82] и [438], соответственно. Вертикальная линия указывает примерное значение  $T_e$  выше, которого гцк фаза энергетически более выгодна, чем оцк.

Также стоит отметить, что наши результаты расчётов  $G(T_e)$  по формулам (1.5.1) и (1.5.11) хорошо согласуются друг с другом. Это ещё один пример (наряду с Rh и Ir), когда обе формулы дают близкие результаты. Из рис. 3.34 видно, что данные вычислений [409] коэффициента  $G$  лежат значительно ниже относительно других расчётов и экспериментальной оценки. При этом в наших вычислениях имеет место уменьшение величины коэффициента электрон-фононного обмена с ростом  $T_e$ , тогда как в [409] он практически везде возрастает.

На рис. 3.35 показан определённый в данной работе коэффициент электрон-фононного обмена вольфрама, а также данные экспериментов и других расчётов. Здесь, как

и в случае с Ta, приведены две кривые, относящиеся к оцк и гцк фазам W в областях их динамической устойчивости. Для двух рассмотренных кристаллических структур значения  $G$  также слабо отличаются друг от друга в интервале  $T_e$ , где обе фазы одновременно динамически устойчивы.

Наши результаты и данные расчётов [76], полученные для W при низких электронных температурах, вполне хорошо согласуются с имеющимися измерениями [82,438] (рис. 3.35). Однако с ростом  $T_e$  кривая [76] даёт более высокие значения  $G$ . Отличия достигают 80% при  $T_e=30$  кК. С другой стороны, данные теоретической работы [409] достаточно сильно недооценивают коэффициент  $G$  относительно других расчётов даже при температурах, близких к комнатной. Как видно из рис. 3.35, согласно нашим вычислениям, функция  $G(T_e)$  вольфрама возрастает примерно в 4 раза в интервале температур от комнатной до 15 кК, а затем постепенно убывает (при  $T_e =46$  кК примерно на 50 % от максимальной величины).

Несмотря на кажущееся сходство электронных структур Ta и W (рис. 3.25), поведение функций  $G(T_e)$  оцк фаз на начальном этапе нагрева электронов ( $T_e < 15$  кК) у этих металлов принципиально отличается друг от друга. Как уже было отмечено ранее, величина плотности состояний электронов Ta на уровне Ферми значительно выше (близка к одному из максимумов  $N(E)$ ), чем у W. В результате значение  $G$  Ta при комнатной температуре существенно больше величины этого коэффициента для W. Кроме того, у тантала немного выше  $E_F$  располагается глубокий локальный минимум  $N(E)$ , что ограничивает приток возбуждённых электронов в новые состояния. Таким образом, с ростом  $T_e$  функция  $G(T_e)$  тантала убывает из-за ослабленного прироста возбуждённых электронов. В свою очередь, в зависимости  $N(E)$  вольфрама ниже энергии Ферми имеется область с высокой плотностью заполненных состояний (рис. 3.25), возбуждение электронов из которых приводит к увеличению коэффициента  $G$  при росте температуры примерно до 15 кК.

Обсудим теперь точность проведённых расчётов  $G$  в сравнении с некоторыми другими имеющимися результатами экспериментов. В работе [438] была измерена эволюция интенсивности кристаллического дифракционного пика (211) после облучения тонкой плёнки вольфрама фемтосекундным лазерным импульсом (длина волны 400 нм) длительностью 130 фс. Плёнка толщиной 30 нм была нанесена на подложку из нитрида кремния. Плотность поглощённой лазерной энергии  $Q_a$  составляла примерно 0.8 МДж/кг. На рис. 3.36 показано сравнение экспериментальных данных и расчётов, выполненных нами для пары различных вариантов вычислений. В дополнении к нашему расчёту с использованием выражения (1.5.11), для коэффициента  $G$ , также показаны вычисления с постоянным экспериментальным значением  $G=2 \times 10^{17}$  Вт/м<sup>3</sup>/К [438]. Как видно из рис. 3.36,

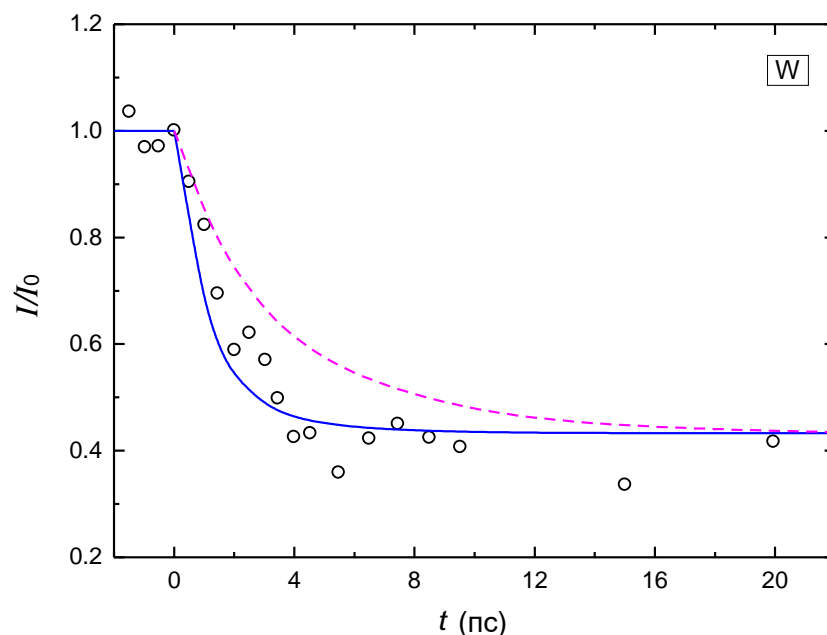


Рис. 3.36 – Зависимость интенсивности кристаллического дифракционного пика (211) вольфрама от времени для поглощённой плотности лазерной энергии 0.8 МДж/кг. Кружки - результаты измерений [438]. Сплошные линии - результаты нашего расчёта, штриховая линия - расчёты с постоянным значением  $G$  из работы [438].

результаты нашей работы вполне неплохо согласуются с экспериментом. Расчёты с постоянным значением  $G$  недооценивают изменение интенсивности дифракционного пика на временах менее 12 пс. Как следует из наших вычислений, максимальная электронная температура при поглощённой плотности энергии 0.8 МДж/кг достигает значений примерно 11 кК. То есть для лучшего описания указанного эксперимента в области  $t < 12$  пс необходимо, чтобы величина коэффициента  $G$  увеличивалась с ростом  $T_e$ , а не оставалась постоянной. Также очевидно, что зависимость  $G(T_e)$  из работы [409] будет ещё хуже описывать имеющийся эксперимент, поскольку значение их коэффициента ниже  $2 \times 10^{17}$  Вт/м<sup>3</sup>/К при  $T_e < 11$  кК (см. рис. 3.30).

В работе [438] была дана оценка пороговой плотности поглощённой лазерной энергии, необходимой для достижения полного плавления исследованного образца вольфрама. Она составила примерно 0.9 МДж/кг. Наши расчёты дают значение 0.91 МДж/кг (с учётом удельной теплоты плавления [427]), что очень близко к оценке [438]. Как показывают проведённые исследования, смягчение кристаллической решётки с увеличением  $T_e$  и высокое значение коэффициента  $G$  у W (рис. 3.26 и 3.30) должны приводить к сверхбыстрому (за время  $< 1$  пс) плавлению кристалла при достаточно высоком уровне поглощённой лазерной энергии ( $> 2.2$  МДж/кг). Теоретическим подтверждением этому выводу служит проведённое в работе [435] молекулярно-динамическое моделирование. Как показали МД расчёты, в неравновесно нагретом образце оцк вольфрама появляются маленькие зародыши гцк структуры, однако процесс плавления

происходит быстрее, чем переход всего материала в новую кристаллическую фазу. В результате металл полностью плавится за время менее 1 пс.

В заключение данной главы отметим, что, благодаря предложенному в представленной работе усовершенствованному подходу для расчёта коэффициента электрон-фононного обмена, нам удалось с достаточно высокой точностью описать ряд имеющихся экспериментов по взаимодействию ультракороткого лазерного излучения с тонкими фольгами разных металлов. Проведённые исследования показывают, что величина коэффициента  $G$  и ход зависимости  $G(T_e)$  в значительной мере зависит от электронной структуры рассматриваемого кристалла. Значения данного коэффициента для разных металлов могут отличаться в десятки раз при относительно невысоких температурах. Так, наибольшее значение  $G$  при комнатной температуре имеет Rh, а наименьшее – Au. Отличие между коэффициентами для Rh и Au в данных условиях составляет около 50 раз. Однако с ростом  $T_e$  это отличие значительно уменьшается и при 45 кК оно составляет примерно 3.5 раза. То есть при высоких  $T_e$  влияние электронной структуры рассмотренных металлов на величину  $G$  постепенно ослабевает.

Проведённые нами исследования демонстрируют, что эволюция динамики кристаллической решётки достаточно хорошо коррелирует с изменением степени заполнения внешних  $d$ -оболочек рассмотренных металлов при увеличении  $T_e$ . Уменьшение числа  $d$ -электронов приводит к упрочнению кристалла из-за падения экранировки кулоновского потенциала ядер, а рост количества этих электронов приводит к усилению электронной экранировки и смягчению кристаллической решётки. Таким образом, об эволюции динамики решётки в целом можно достаточно надёжно судить, основываясь на вариации степени заполнения  $d$ -состояний при нагреве электронной подсистемы.

Исследования также показали, что приближённая формула для расчёта коэффициента электрон-фононного обмена из работ [75,76] может как значительно переоценивать величину  $G$  с ростом  $T_e$ , так и недооценивать её в зависимости от типа рассматриваемого металла. Тем не менее, существуют металлы (например, Rh, Ir, Ta), где упрощённый подход [75,76] даёт довольно близкие к точным результаты  $G(T_e)$  (отклонение менее 16%). Также проведённые расчёты указывают на то, что оцк металлы будут испытывать потерю динамической устойчивости решётки при нагреве их электронной подсистемы до температур  $\sim 10^4$  К, тогда как металлы с гцк решёткой сохраняют динамическую устойчивость с увеличением  $T_e$  и даже могут существенно упрочняться при достаточно высоких значениях температуры электронов.

#### 4. Электросопротивление, статическая электропроводность и электронная теплопроводность при равновесном и неравновесном нагреве металлов

В данной главе будут рассмотрены результаты первопринципных расчётов некоторых транспортных свойств металлов в рамках подхода, предложенного в главе 1.6. Как уже отмечалось ранее, наш подход является альтернативным по отношению к методу, использующему формулу Кубо-Гринвуда для вычисления некоторых транспортных коэффициентов металлов в кристаллическом состоянии. Далее мы рассмотрим случай как равновесного нагрева кристаллов, так и неравновесного и проведём сравнение с имеющимися экспериментами. Отметим одну особенность вычислений, выполненных в этом разделе. К сожалению, в рамках теории функционала плотности не всегда с одним и тем же обменно-корреляционным функционалом удаётся рассчитать с одинаково высокой точностью широкий набор разных свойств кристаллов. Это один из недостатков данной теории. Поэтому в представленной работе для вычислений транспортных свойств Rh, Ir, Pd и Pt использовались другие ОК функционалы, нежели при расчёте термодинамических функций. В случае Rh, Ir и Pd это был ОК функционал Гуннарсона-Лундквиста [206] с градиентными поправками [207], для Pt - PBE [41]. Такая замена позволила наиболее точно воспроизвести транспортные коэффициенты рассмотренных металлов. При этом с новым ОК функционалом равновесный удельный объём Rh и Ir переоценивается на 1% по сравнению с экспериментом, для Pd - на 2 %, а для Pt - на 4 %. Основные результаты проведённых нами исследований изложены в работе [22,27].

##### 4.1 Медь, серебро, золото

Рассмотрим сначала результаты расчётов для кристаллов Cu, Ag, Au в однотемпературном случае. Для того, чтобы сравнить различные уровни приближений при определении транспортных коэффициентов (1.6.27)-(1.6.29), описанных в главе 1.6, мы выполнили несколько типов вычислений. Далее для разных вариантов расчётов введены следующие обозначения. Расчёты по наиболее точным формулам для определения оператора рассеяния (1.6.31)-(1.6.36) будем обозначать ТФ, вычисления в квазиупругом приближении (1.6.37)-(1.6.39) обозначаются как КУФ, а результаты, полученные по приближённым формулам (1.6.43)-(1.6.44), отмечены ПФ. На рисунках 4.1-4.3 показаны зависимости удельного электросопротивления и теплопроводности Cu, Au, Ag от температуры, вычисленные в представленной работе с помощью различных приближений, в сравнении с имеющимися экспериментальными данными.

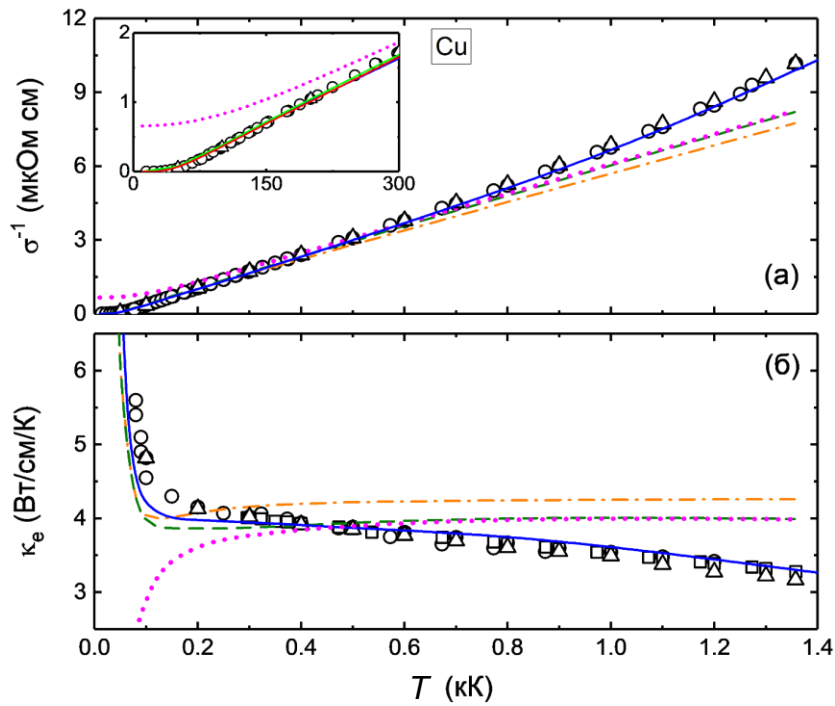


Рис. 4.1 – Удельные электросопротивление (а) и теплопроводность (б) меди как функция температуры. Эксперимент: кружки - [381,382]; треугольники - [439]; квадраты - [440]. Сплошные линии - расчёт по ТФ с учётом изменения объёма с ростом  $T$ . Остальные линии - расчёты на изохоре  $V=V_0$ : штриховая, точечная и штрих-пунктирная линии - вычисления тремя способами ТФ, КУФ и ПФ соответственно (см. текст). На вставке показана область низких  $T$ .

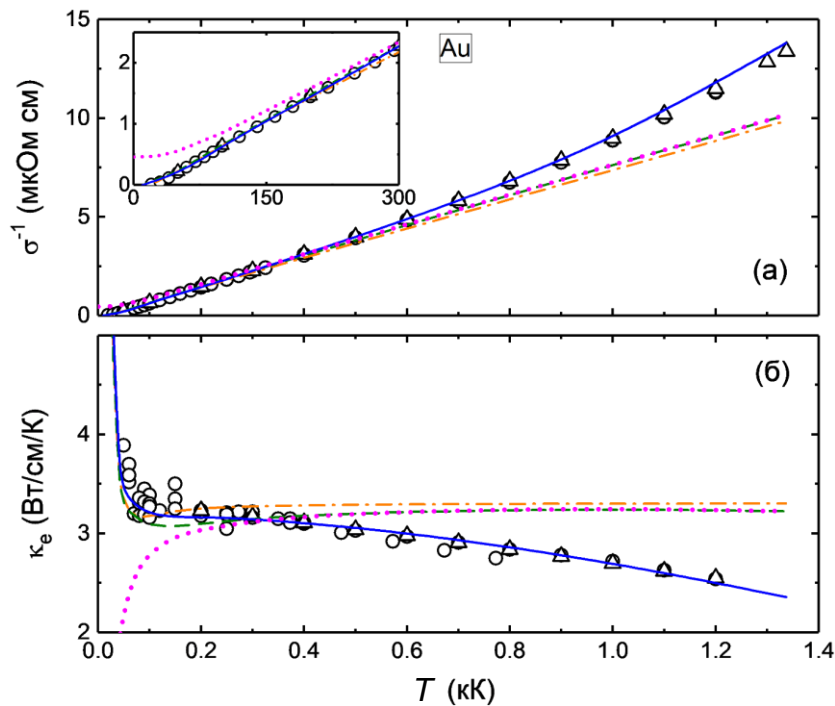


Рис. 4.2 – Удельные электросопротивление (а) и теплопроводность (б) золота как функция температуры. Эксперимент: кружки - [381,382]; треугольники - [439]. Сплошные линии - расчёт по ТФ с учётом изменения объёма с ростом  $T$ . Остальные линии - расчёты на изохоре  $V=V_0$ : штриховая, точечная и штрих-пунктирная линии - вычисления тремя способами ТФ, КУФ и ПФ, соответственно (см. текст). На вставке показана область низких  $T$ .

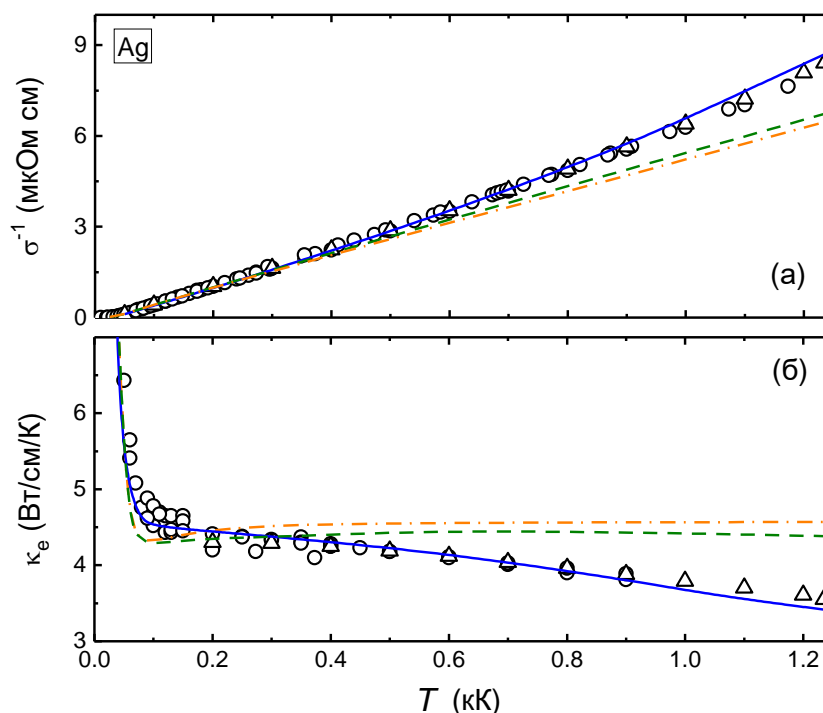


Рис. 4.3 – Удельные электросопротивление (а) и теплопроводность (б) серебра как функция температуры. Эксперимент: кружки - [381,382]; треугольники - [439]. Сплошные линии - расчёт по ТФ с учётом изменения объёма с ростом  $T$ . Остальные линии - расчёты на изохоре  $V=V_0$ : штриховая и штрих-пунктирная линии - вычисления ТФ и ПФ, соответственно (см. текст).

Поскольку измеряемые в эксперименте величины определяются при изобарическом нагреве, а не изохорическом, мы провели расчёты не только на изохоре  $V=V_0$  ( $V_0$  - объём при комнатной  $T$ ), но и с учётом изменения объёма, возникающего при изменении температуры (сплошная линия на рисунках). Это было сделано в простой форме с использованием зависимостей  $V(T)$  из соответствующих прецизионных уравнений состояния [441] рассмотренных металлов. Расчёты зонной структуры и транспортных коэффициентов были выполнены для каждого удельного объёма вещества, определённого по данным УРС.

Как видно из рис. 4.1-4.3, использование наиболее аккуратного способа вычислений ТФ с учётом изменения объёма кристалла позволяет правильно воспроизвести ход кривых  $\sigma^{-1}(T)$  и  $\kappa_e(T)$  и получить результаты, которые хорошо согласуются с экспериментом в широком интервале температур вплоть до плавления исследованных металлов. Если сравнить кривые, полученные при изохорическом нагреве, то видно, что приближённые расчёты ПФ достаточно хорошо согласуются с результатами ТФ (штриховая и штрихпунктирная линии). То есть учёт фермиевского размытия и энергетической зависимости функции  $\alpha_{\text{тг}}^2 g$  (1.6.24) в точной формуле в случае рассмотренных здесь металлов даёт малый эффект (<5%). Из рис. 4.1, 4.2 также видно, что при  $T$  выше

температуры Дебая (для Cu  $\Theta_D \approx 340$  K, для Au  $\Theta_D \approx 180$  K) квазиупругое приближение (КУФ) даёт хорошее согласие с расчётами по формулам ТФ и, начиная с этих температур, можно уверенно пользоваться выражениями (1.6.37)-(1.6.39) для вычислений  $\sigma^{-1}$  и  $\kappa_e$ . Также видно, что при низких  $T$  точность квазиупругого приближения резко падает, и результаты значительно отличаются как от расчётов ТФ, так и ПФ. Учёт неупругого рассеяния здесь критически важен.

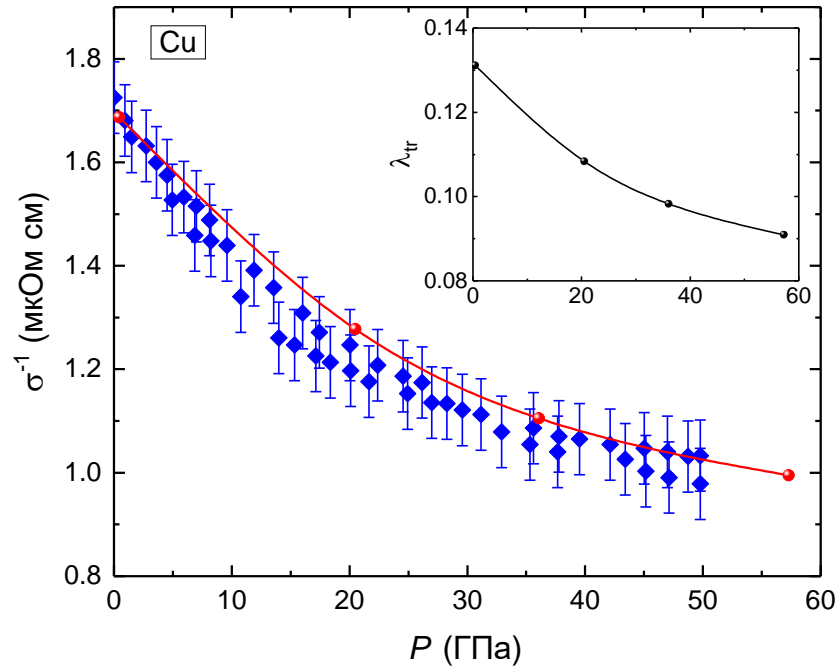


Рис. 4.4 – Удельное электросопротивление меди при комнатной температуре как функция от давления. Ромбы - экспериментальные данные [442]. Кружки, соединённые линией - наш расчёт по ТФ. На вставке показаны результаты наших вычислений транспортного параметра электрон-фононного взаимодействия [87,88].

На рис. 4.4 представлено сравнение экспериментальной и рассчитанной зависимостей удельного электросопротивления Cu от давления при  $T=300$  K. Наши расчёты хорошо согласуются с проведёнными измерениями на всём исследованном интервале давлений. Как видно из рис. 4.4, рост давления вызывает существенное уменьшение значения  $\sigma^{-1}$  (падение составляет примерно 70% при сжатии до 50 ГПа). Однако с увеличением  $P$  спад  $\sigma^{-1}$  постепенно замедляется. Такой ход кривой обусловлен уменьшением интенсивности взаимодействия электронов с кристаллической решёткой при увеличении сжатия металла. Рост давления в кристалле приводит к возрастанию колебательных частот фононного спектра, а, вместе с тем, и к изменению транспортной спектральной функции электрон-фононного взаимодействия. Для того, чтобы это проиллюстрировать, на вставке к рис. 4.4 показана вычисленная зависимость от  $P$  транспортного параметра электрон-фононного взаимодействия  $\lambda_{tr} = 2 \int_0^\infty \alpha_{tr}^2 g(\omega) d\omega / \omega$

[87]. Спад этого параметра указывает на уменьшение интенсивности взаимодействия электронов и кристаллической решётки под действием давления, что приводит к падению сопротивления, поскольку  $\sigma^{-1} \sim \lambda_{tr}$  [87,88].

Перейдём теперь к рассмотрению двухтемпературного режима нагрева исследуемых нами металлов. В этом случае наиболее изученным веществом является золото. Совсем недавно был проведён эксперимент [443], позволивший напрямую измерить статическую электропроводность золота в условиях облучения тонкой фольги данного металла фемтосекундным лазерным излучением длительностью  $\tau_p=150$  фс. Это было достигнуто с помощью быстродействующего терагерцового сканирующего импульса. Характеристики медленно меняющегося во времени, по сравнению со временем электрон-ионного взаимодействия, терагерцового импульса подобраны так, чтобы иметь возможность измерить статическую электропроводность после взаимодействия Au с лазерным излучением. Авторы [443] измерили эволюцию во времени величины  $\sigma$  для свободно висящей золотой фольги толщиной 30 нм. Поскольку по оценкам достигнутые в указанном эксперименте температуры заметно меньше температуры Ферми, ожидается, что распределение возбуждённых электронов достаточно быстро (за время порядка  $\tau_p$ ) примет вид распределения Ферми-Дирака [443].

На рис. 4.5 показана рассчитанная функция  $\sigma(t)$  для нескольких вариантов зависимостей  $G(T_e)$  в сравнении с экспериментальными данными. Зависимость коэффициента  $G(T_e)$  входит в уравнения двухтемпературной модели (1.7.3)–(1.7.4) и определяет величину температуры электронов, а также решётки на заданный момент времени, что отражается на результатах  $\sigma(t)$ . Плотность поглощённой лазерной энергии в эксперименте [443] соответствовала  $0.89 \pm 0.18$  МДж/кг. Здесь мы ограничились временем моделирования  $\sim 20$  пс, поскольку эксперименты [83,443] показывают, что фольгу, поглотившую указанное количество энергии, можно считать полностью расплавленной спустя данный промежуток времени. При этом, как показывают расчёты, на момент времени 20 пс температуры электронов и решётки всё ещё заметно отличаются (примерно на 60%), так что система продолжает оставаться в двухтемпературном режиме нагрева вещества. Из рис. 4.5 видно, что значение  $\sigma$  резко меняется со временем, её величина значительно убывает. Рассчитанная нами зависимость  $\sigma(t)$  с использованием функции  $G(T_e)$  из данной работы (сплошная линия) вполне неплохо согласуется с экспериментальным поведением электропроводности, причём с ростом времени это согласие заметно улучшается. На начальном отрезке времени от 0 до 4 пс наблюдается наиболее сильная убыль электропроводности, после чего падение существенно замедляется. Вполне

возможно, что для лучшего совпадения результатов расчётов и экспериментов при  $t < 4$  пс необходим учёт электрон-электронного рассеяния, как это отмечается в работах [443,444], поскольку для таких времён температура электронов достаточно высока ( $\sim 12$  кК), а температура ионов существенно более низкая (порядка комнатной). Для получения более точного результата здесь необходимо учитывать возможность дополнительного механизма рассеяния, связанного с электрон-электронными взаимодействиями.

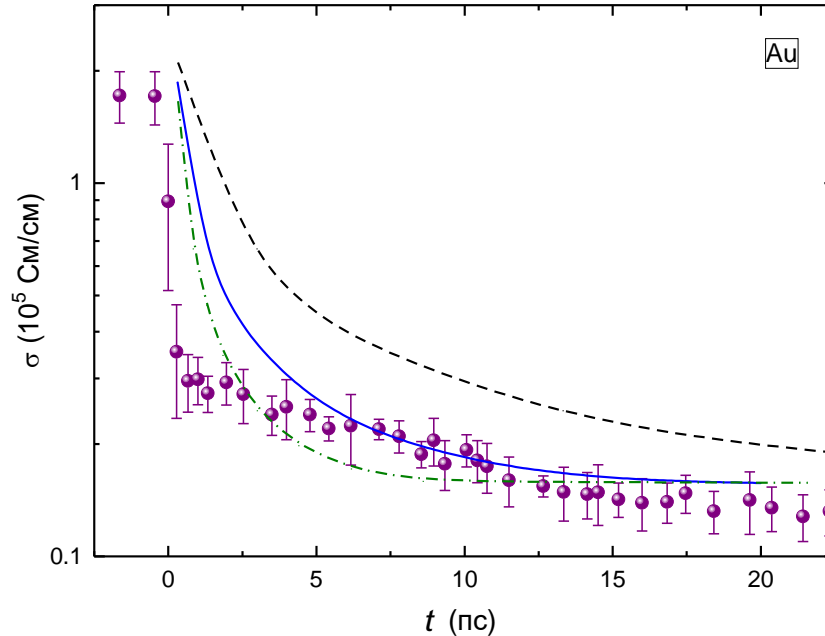


Рис. 4.5 – Зависимость удельной статической электропроводности золота от времени после облучения лазерными импульсами длительностью 150 фс. Плотность поглощённой лазерной энергии 0.89 МДж/кг. Кружками обозначены экспериментальные данные [443]. Расчёты: сплошная линия -  $G(T_e)$  из данной работы; штриховая линия -  $G(T_e)$  из работы [409]; штрих-пунктирная линия -  $G(T_e)$  из работы [76].

На рис. 4.5 нанесены ещё две кривые, показывающие результаты расчётов  $\sigma(t)$  с использованием зависимостей  $G(T_e)$  из других работ [76,409]. Все остальные параметры вычислений сохранялись одинаковыми, изменения касались исключительно  $G(T_e)$ . Как видно, кривая  $\sigma(t)$ , полученная с использованием данных [76], также неплохо соответствуют эксперименту. Она имеет несколько более резкий ход при  $t < 5$  пс, чем наша зависимость, и выходит на почти постоянное значение при меньших временах. В свою очередь, кривая  $\sigma(t)$ , которая использует данные для  $G(T_e)$  из [409], заметно переоценивает величину электросопротивления на всём рассмотренном интервале времён, что вызывает сомнения в точности рассчитанного в этой работе коэффициента электрон-фононного обмена.

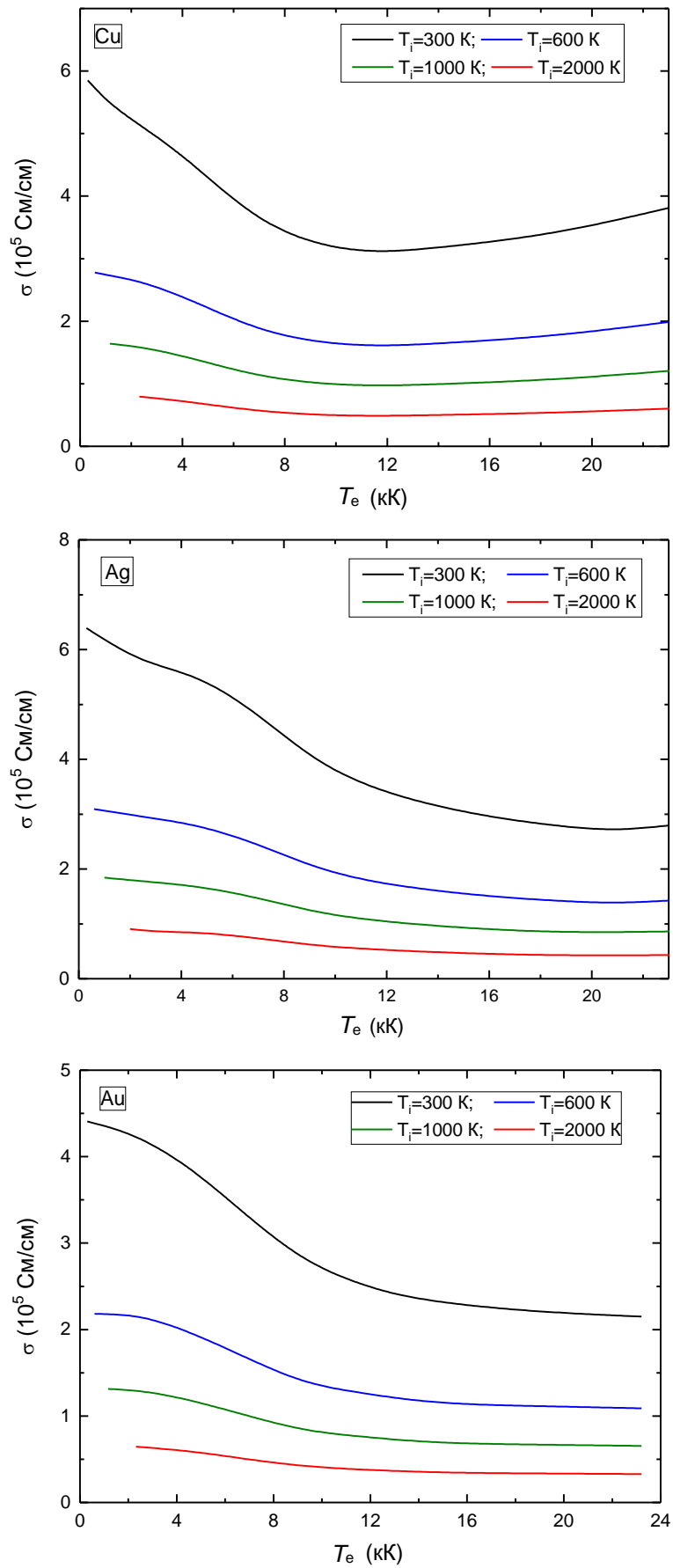


Рис. 4.6 – Вычисленные зависимости удельной статической электропроводности ( $V=V_0$ ) Cu, Ag и Au от  $T_e$  для различных температур решётки  $T_i$  (расчёт по ТФ).

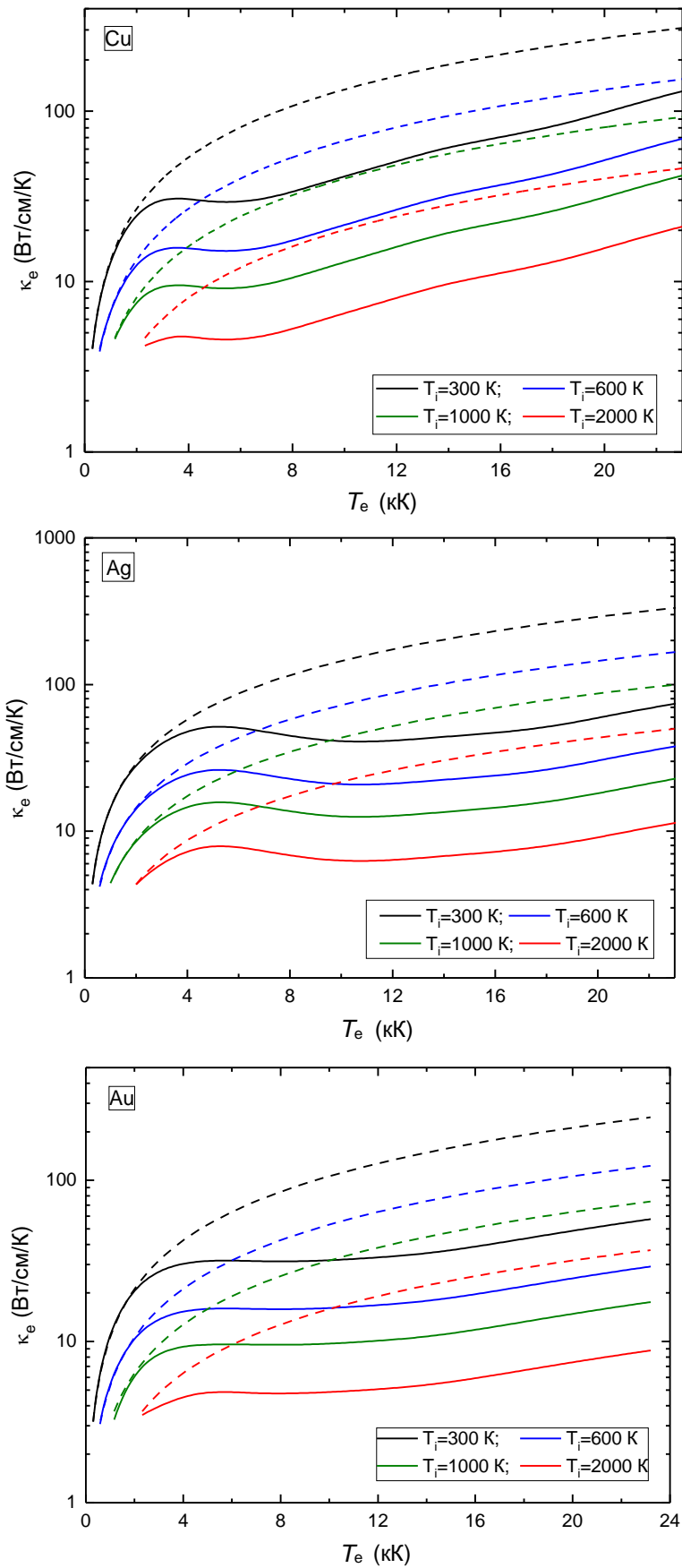


Рис. 4.7 – Вычисленные зависимости удельной теплопроводности ( $V=V_0$ ) Cu, Ag и Au от  $T_e$  для различных температур решётки  $T_i$  (расчёт по ТФ). Штриховые линии - вычисления  $\kappa_e$  по полуэмпирической формуле (4.1.1).

Рассмотрим далее, как изменяются электропроводность в зависимости от температуры электронов для разных температур кристаллической решётки  $T_i$ . Вычисления выполнены по точным формулам (вариант ТФ). Заметим, что для рассматриваемых нами далее значений  $T_i$  расчёты КУФ дают результаты, хорошо согласующиеся с ТФ. Поэтому вычисления КУФ не будут представлены ниже на графиках  $\sigma(T_e)$  и  $\kappa_e(T_e)$ .

На рисунке 4.6 представлены полученные результаты для Cu, Ag и Au. Расчёты транспортных функций были выполнены для объёма, соответствующего экспериментальному удельному объёму при нормальных условиях. Отметим, что расчёты при температуре решётки  $T_i=2000$  К, которая выше известной температуры плавления этих металлов, имеют смысл, поскольку в различных работах [404,445,446] указывается на возможность значительного её перегрева за счёт изменения потенциала межатомного взаимодействия после разогрева электронной подсистемы. Например, эксперименты [404] демонстрируют упрочнение неравновесно нагретого кристалла Au, а первопринципные расчёты [446] показывают, что энтальпия образования вакансии в кристаллической решётке золота возрастает более чем в 3 раза при  $T_e=23$  кК. Всё это, безусловно, должно сказываться на температуре плавления вещества.

Как видно из рис. 4.6, статическая электропроводность Cu, Ag и Au для заданной температуры  $T_i$  сначала падает с ростом  $T_e$ , а потом начинает немного расти. У меди в исследованном интервале электронных температур рост  $\sigma$  больше и начинается при более низких  $T_e$ . У золота увеличение электропроводности происходит при температурах выше 23 кК. С ростом  $T_i$  значение  $\sigma$  резко падает для всех трёх металлов вне зависимости от значения  $T_e$ . Также из рис. 4.6 видно, что увеличение температуры кристаллической решётки приводит к возникновению значительно более пологой зависимости  $\sigma(T_e)$ , что наблюдается и для других металлов [447]. Как показано в работе [447], при достаточно высоких  $T_i$  можно пренебречь зависимостью электропроводности от температуры электронов, оставив только зависимость от  $T_i$ .

Перейдём теперь к рассмотрению теплопроводности в случае неравновесного нагрева. На рисунке 4.7 представлены результаты наших расчётов значений  $\kappa_e$  для различных  $T_e$  и  $T_i$ . Дополнительно штриховыми линиями показаны результаты вычислений по часто используемой в двухтемпературных расчётах полуэмпирической формуле [101,448]

$$\kappa_e = K_0 \frac{T_e}{T_i}, \quad (4.1.1)$$

где  $K_0$  - константа, подбираемая из сравнения с низкотемпературным экспериментом при  $T_e=T_i$ . Выражение (4.1.1) получено с использованием модели Друде [51,448] и учитывает

только электрон-фононное рассеяние. Как указано в ряде исследований [101,447,448,449], эта зависимость хорошо работает в случае достаточно низких температур. Однако определить рамки её применимости из общих соображений для конкретного химического элемента достаточно затруднительно.

Кроме формулы (4.1.1), в литературе известна более общая широкодиапазонная формула [101]

$$\kappa_e = C \cdot \frac{(\theta^2 + 0.16)^{5/4} (\theta^2 + 0.44) \cdot \theta}{(\theta^2 + 0.092)^{1/2} (\theta^2 + b \cdot \theta_i)}, \quad (4.1.2)$$

где  $\theta = k_B T_e / E_F$ ,  $\theta_i = k_B T_i / E_F$ ,  $C$  и  $b$  - подбираемые константы. Выражение (4.1.2), в отличие от (4.1.1), выходит на зависимость, характерную для невырожденной плазмы,  $\kappa_e \sim T_e^{5/2}$  в пределе высоких  $T_e$ . В пределе же низких температур её функциональная форма совпадает с формулой (4.1.1). Мы будем рассматривать здесь достаточно низкие температуры  $k_B T_e \ll E_F$ , поэтому оставляем выражение (4.1.2) вне рамок нашего исследования. Константа  $K_0$  в формуле (4.1.1) подбиралась так, чтобы теплопроводность при комнатной температуре совпадала с соответствующим экспериментальным значением [382].

Из рис. 4.7 видно, что изменение теплопроводности, рассчитанной по ТФ, с ростом электронной температуры имеет немонотонный характер. После первоначального достаточно резкого увеличения  $\kappa_e$  существует небольшой интервал температур, где теплопроводность немного уменьшается, а затем плавно возрастает. Повышение  $T_i$ , как в случае с электропроводностью, сильно уменьшает величину теплопроводности. Если сравнивать результаты вычислений ТФ с выражением (4.1.1), то для рассмотренных нами металлов видна явная тенденция к переоценке величины  $\kappa_e$  в полуэмпирическом подходе при температурах выше примерно 2÷3 кК. Ниже этих температур результаты обоих вычислений очень хорошо согласуются между собой. При  $T_e = 10$  кК отличие в двух приведённых типах расчётов составляет более трёх раз. Зависимость  $\kappa_e(T_e)$ , вычисленная с помощью предложенного нами подхода, заметно отклоняется от линейной с ростом  $T_e$ . Как показывают выполненные расчёты, в данном случае снижение величины теплопроводности относительно результатов (4.1.1) вызвано учётом влияния зависимости транспортной функции  $\alpha_{\text{т}}^2 g$  от энергии при высоких температурах. Проведённые вычисления указывают на то, что для Cu, Ag и Au в рассмотренном интервале  $T_e$  влияние термоэлектрического эффекта на значение  $\kappa_e$  не превышает 10 %.

## 4.2 Палладий и платина

Обратимся теперь к исследованию металлов, которые заметно отличаются по электронной структуре от Cu, Ag и Au, а именно палладию и платине. На рис. 4.8 и 4.9 показаны результаты расчётов удельных электросопротивления и электронной теплопроводности этих металлов при равновесном нагреве в сравнении с экспериментальными данными. В случае Pt дополнительно показаны результаты первопринципных вычислений [96], выполненных с помощью формулы Кубо-Гринвуда. Изменение объёма при нагреве кристаллов Pd и Pt учитывалось в наших расчётах в соответствии с имеющимися прецизионными кристаллографическими данными из работ [455,456].

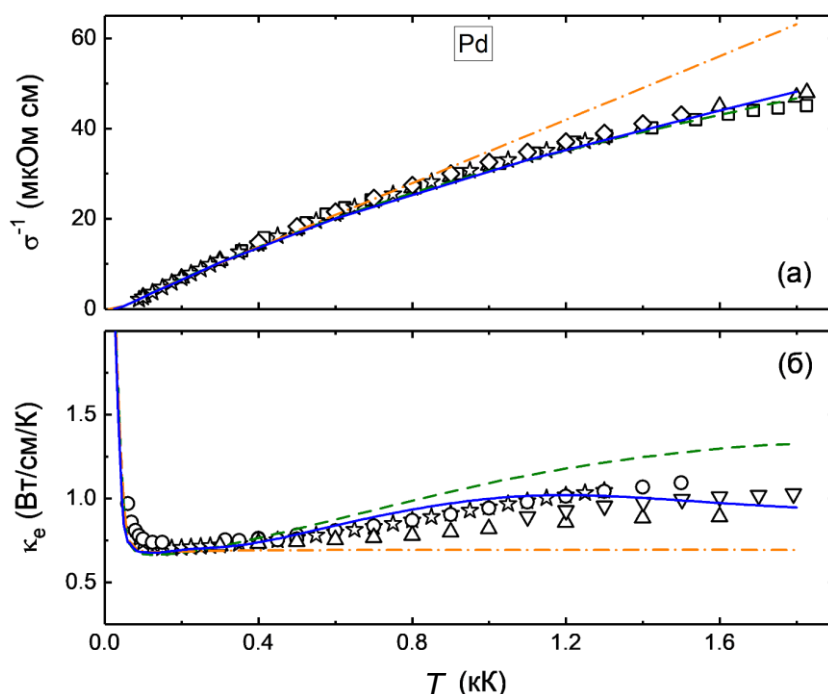


Рис. 4.8 – Удельные электросопротивление (а) и теплопроводность (б) палладия как функция температуры. Эксперимент: кружки - [382]; треугольники - [439]; ромбы - [450]; квадраты - [451]; звёзды - [452]; перевёрнутые треугольники - [453]. Сплошные линии - расчёт по ТФ с учётом изменения объёма с ростом  $T$ . Остальные линии - расчёты на изохоре  $V=V_0$ : штриховая и штрихпунктирная линии - вычисления по ТФ и ПФ, соответственно (см. текст раздела 4.1).

Как видно из рис. 4.8 и 4.9, на экспериментальных зависимостях  $\sigma^{-1}$  и  $\kappa_e$  от  $T$  палладия и платины имеются некоторые особенности. Например, наблюдается постепенное замедление увеличения электросопротивления с ростом температуры. Для Pt этот эффект проявляется более слабо, чем у Pd. В случае теплопроводности на зависимости  $\kappa_e(T)$  существует минимум при температурах, близких к комнатной. Далее  $\kappa_e(T)$  растёт и, по-видимому, может иметь максимум перед плавлением.

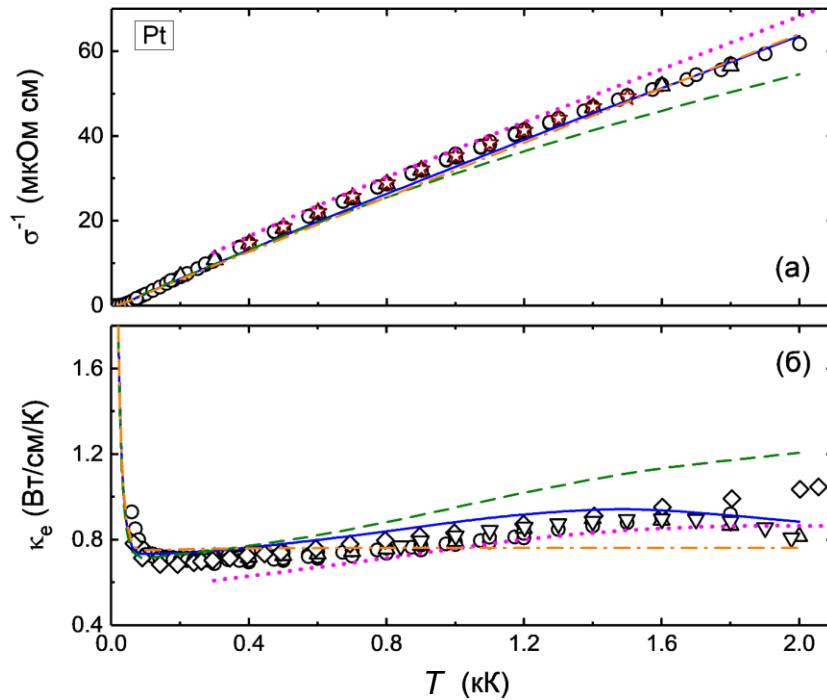


Рис. 4.9 – Удельные электросопротивление (а) и теплопроводность (б) платины как функция температуры. Эксперимент: кружки - [381,382]; треугольники - [439]; ромбы - [454]; звёзды - [450]; перевёрнутые треугольники - [453]. Сплошные линии - расчёт по ТФ с учётом изменения объёма с ростом  $T$ . Остальные линии - расчёты на изохоре  $V=V_0$ : штриховая и штрихпунктирная линии - вычисления по ТФ и ПФ, соответственно (см. текст раздела 4.1). Точечная линия - расчёты [96] по формуле Кубо-Гринвуда.

С помощью упрощённых выражений ПФ не удаётся воспроизвести замедление роста электросопротивления, как и увеличение  $\kappa_e$  при температурах выше комнатной, которые наблюдаются в экспериментах (рис. 4.8 и 4.9). В то же время расчёты по ТФ позволяют воспроизвести эти особенности поведения транспортных коэффициентов, а учёт зависимости  $V(T)$  - добиться хорошего согласия вычислений с экспериментальными данными. Также из рис. 4.8, 4.9 видно, что расчёты по формуле Кубо-Гринвуда [96] для платины дают схожие с нашими результаты. Авторы [96] использовали для вычислений зонной структуры кристалла метод функций Грина в приближении сферически симметричного потенциала.

Отличия в поведении рассчитанных  $\sigma^{-1}(T)$  и  $\kappa_e(T)$  у Pd и Pt от определённых для Cu, Ag и Au обусловлены значительной разницей в их электронной структуре (см. рис. 3.1 и 3.13). Высокая плотность состояний электронов на уровне Ферми в палладии и платине по сравнению с другими рассмотренными металлами вызывает более заметные изменения в свойствах этих кристаллов при варьировании внешних условий (объёма и температуры). Если увеличение удельного объёма у Pd и Pt при  $T=0$  вызывает небольшой рост плотности  $N(E_F)$ , то нагрев электронов этих металлов (даже не очень большой,  $\sim 10^3$  K) приводит к резкому уменьшению величины  $N$  в ближайшей окрестности  $E_F$  (см. рис. 3.13). В случае Cu,

Ag и Au таких изменений при варьировании  $V$  и  $T$  не происходит, поскольку здесь функция  $N(E)$  изменяется очень слабо в окрестности уровня Ферми (рис. 3.1). Правильный учёт указанных факторов совместно с учётом фермиевского размытия и энергетической зависимости электрон-фононной спектральной функции  $\alpha_{\text{TF}}^2 g$  помогает нам более точно воспроизвести изменения функций  $\sigma^{-1}$  и  $\kappa_e$  от температуры.

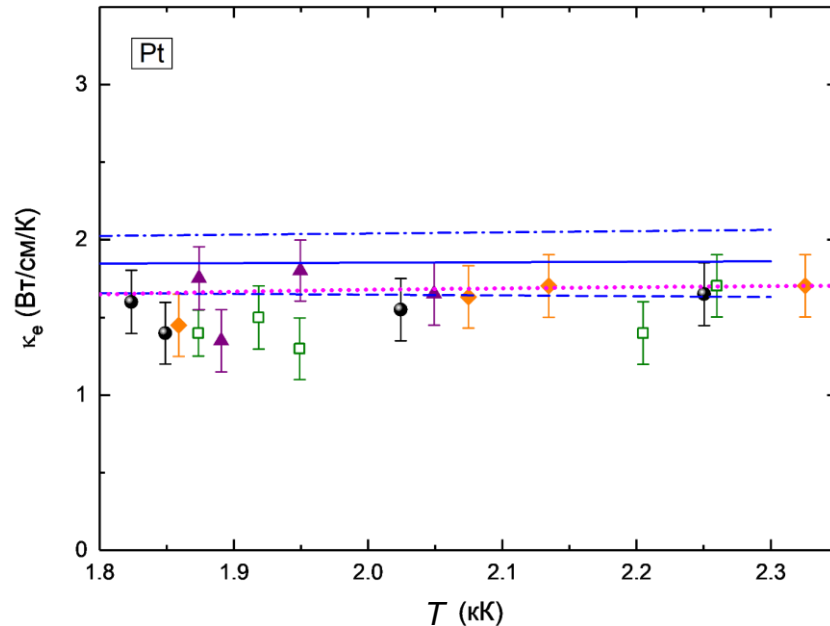


Рис. 4.10 – Удельная теплопроводность Pt при высоких давлениях как функция температуры. Штриховая, сплошная и штрихпунктирная линии - наш расчёт по ТФ при давлениях 35, 45 и 55 ГПа, соответственно. Символы эксперимент [457]: квадраты -  $P=35$  ГПа; кружки -  $P=48$  ГПа; ромбы -  $P=50$  ГПа; треугольники -  $P=55$  ГПа. Точечная линия - расчёты [96] по формуле Кубо-Гринвуда при  $P=50$  ГПа.

Для платины существуют измерения температурной зависимости теплопроводности этого металла при высоких давлениях [457]. Мы рассчитали величину  $\kappa_e$  для различных давлений, а также температур и сравнили полученные результаты с экспериментом. На рис. 4.10 приведены имеющиеся экспериментальные и расчётные данные. В результатах измерений заметен довольно сильный разброс значений  $\kappa_e$ . В результате невозможно чётко разделить зависимости  $\kappa_e(T)$  для различных давлений. Наши вычисления и расчёты [96] дают почти линейное изменение  $\kappa_e$  от  $T$  с очень маленьким ростом. При этом кривые  $\kappa_e(T)$  для различных давлений чётко отделены друг от друга. В среднем вычисленные нами значения теплопроводности имеют немного более высокие значения по сравнению с экспериментом [457] и расчётом [96]. Дополнительные измерения с повышенной точностью были бы здесь весьма полезны для более качественного анализа.

Перейдём теперь к рассмотрению двухтемпературного режима нагрева Pd и Pt. На рис. 4.11 показаны вычисленные зависимости электропроводности от температур  $T_e$  и  $T_i$

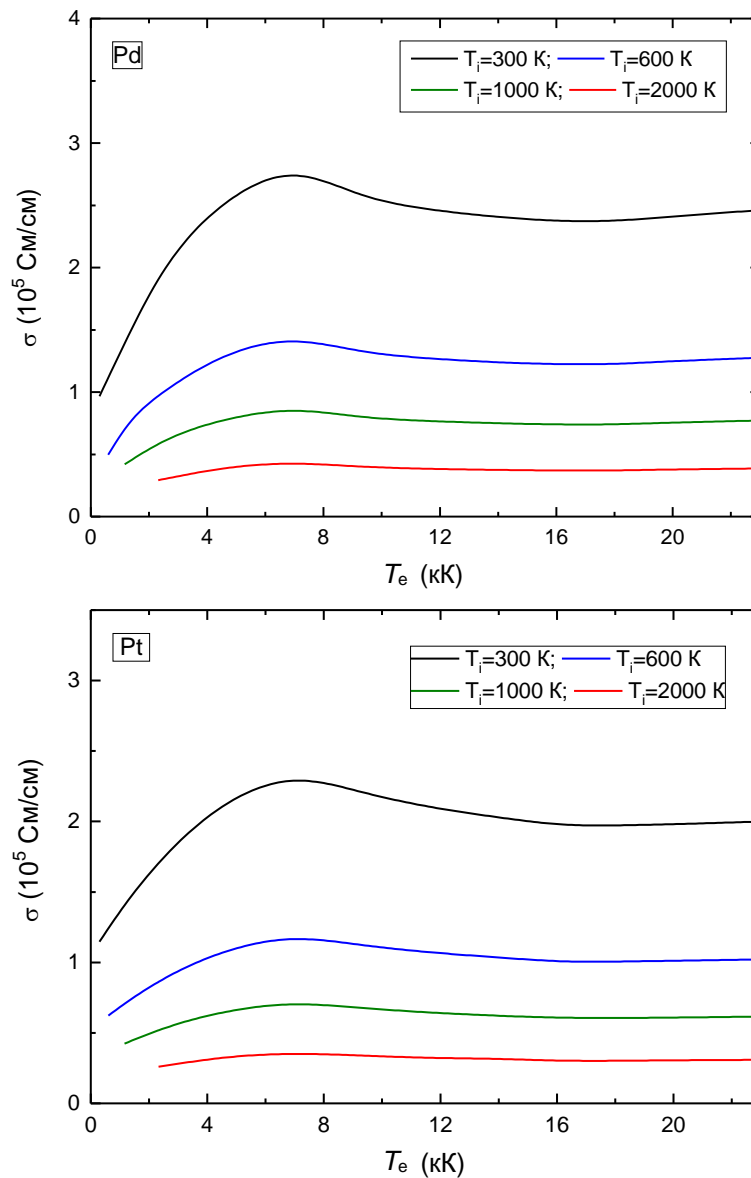


Рис. 4.11 – Вычисленные зависимости удельной статической электропроводности ( $V=V_0$ ) Pd и Pt от  $T_e$  для различных температур решётки  $T_i$  (расчёт по ТФ).

двух исследованных металлов. Расчёты выполнены для  $V=V_0$ , соответствующего экспериментальному удельному объёму при нормальных условиях. Как видно, поведение кривых  $\sigma(T_e)$  заметно отличается от таковых для Cu, Ag и Au. При заданной температуре  $T_i$  сначала наблюдается увеличение  $\sigma(T_e)$  при температурах ниже 8 кК, а затем небольшое снижение с последующим слабым ростом. Указанные функции в интервале температур от комнатной до 23 кК имеют не только минимум, но и максимум. Такое поведение обусловлено продемонстрированной ранее особенностью электронной структуры этих металлов, имеющих пик плотности состояний электронов на уровне Ферми. Повышение  $T_e$  в Pd и Pt сразу приводит к массовому возбуждению электронов, находившихся ниже уровня Ферми, и тем самым значительно увеличивает количество электронов проводимости. При этом величина электрон-фононного рассеяния убывает (см. рис. 3.17 и 3.18) настолько, что

поток возбуждённых электронов позволяет увеличить электропроводность этих металлов на начальном этапе нагрева ( $T_e < 8$  кК). Однако при более высоких  $T_e$  значимость указанных выше факторов изменяется таким образом, что рост электропроводности прекращается. В случае Cu, Ag и Au относительно низкая плотность электронных состояний вблизи  $E_F$  (см. рис. 3.1) и довольно быстрое повышение электрон-фононного рассеяния с ростом  $T_e$  (см. рис. 3.5, 3.7 и 3.8) делает невозможным увеличение  $\sigma$  при относительно небольших  $T_e$ . Из рис. 4.11 также видно, что рост температуры решётки  $T_i$  сильно уменьшает электропроводность, делая зависимость  $\sigma(T_e)$  значительно более пологой.

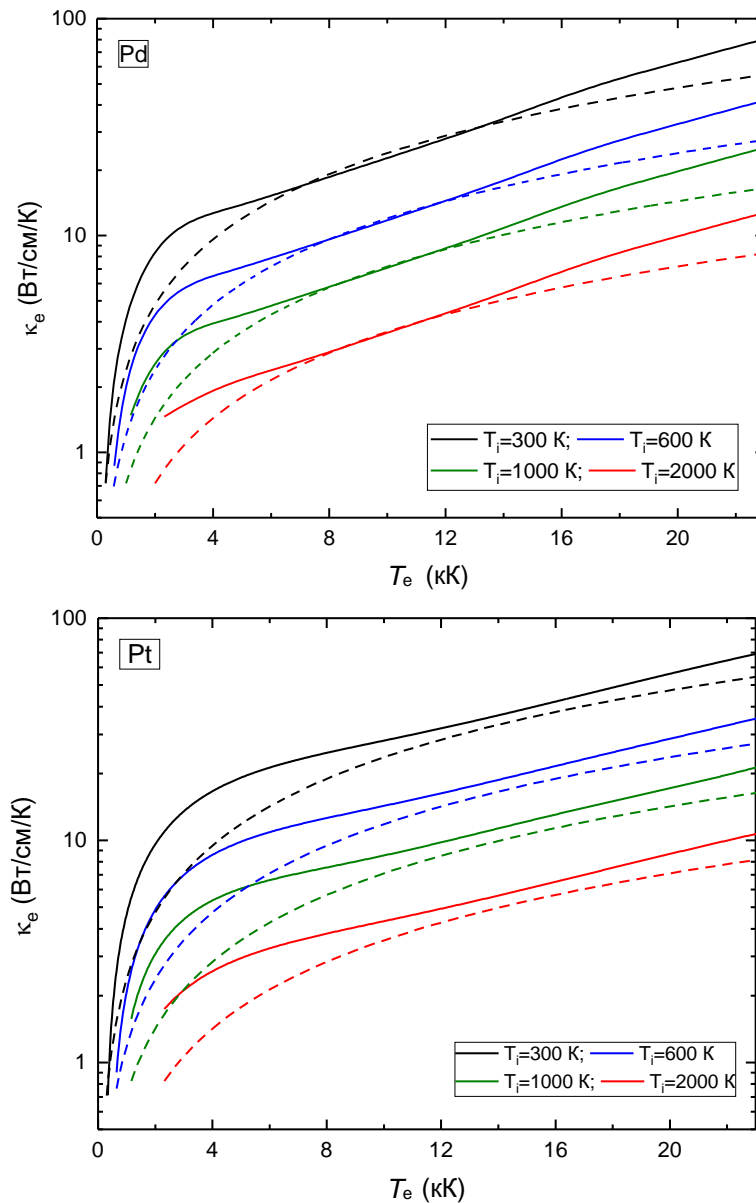


Рис. 4.12 – Вычисленные зависимости удельной теплопроводности ( $V=V_0$ ) Pd и Pt от  $T_e$  для различных температур решётки  $T_i$  (расчёт по ТФ). Штриховые линии - вычисления  $\kappa_e$  по полуэмпирической формуле (4.1.1).

Рассмотрим изменение теплопроводности Pd и Pt для различных температур  $T_e$  и  $T_i$ . На рис. 4.12 показаны полученные нами результаты вычислений  $\kappa_e$ . Здесь мы видим, что при фиксированном значении  $T_i$  теплопроводность показанных металлов растёт на всем исследованном интервале электронных температур. Повышение температуры кристаллической решётки сильно уменьшает значение  $\kappa_e$ , как это происходит и с электропроводностью. Полуэмпирическая формула (4.1.1), в основном, недооценивает теплопроводность по сравнению с более точными расчётами. Только для палладия существует ограниченный отрезок  $T_e$  примерно от 8 до 13 кК, в котором результаты двух типов вычислений близки. Даже при относительно низких температурах там, где  $T_e$  и  $T_i$  равны или близки друг к другу, результаты, полученные по двум представленным типам расчётов, заметно отличаются, особенно для  $T_i > 600$  К. Это обусловлено тем, что зависимость теплопроводности  $\kappa_e(T)$  палладия и платины на изохоре (при  $T_e = T_i$ ) не выходит на константу с ростом температуры, а возрастает (см. рис. 4.8, 4.9), что, естественно, не учитывается формулой (4.1.1). Данная формула будет недостаточно точно работать для всех металлов, у которых имеется подобное увеличение  $\kappa_e$ . Соответственно, при моделировании взаимодействия подобных металлов с лазерным излучением будет происходить недооценка оттока тепла вглубь облучённой мишени. Отметим, что для Pd и Pt заметно большее влияние на значение теплопроводности оказывает термоэлектрический эффект. Поправка от него при  $T_e > 10$  кК может достигать 50%.

### 4.3 Родий и иридий

Перейдём к рассмотрению транспортных свойств родия и иридия. Рисунки 4.13 и 4.14 демонстрируют поведение электропроводности и теплопроводности данных металлов в случае их равновесного нагрева. Изменение объёма при росте температуры кристалла учтено с использованием кристаллографических данных [460,461]. Здесь мы так же, как и ранее можем констатировать, что расчёты ТФ с изменением объёма вещества при нагреве хорошо согласуются с имеющимися экспериментами в случае обоих исследованных физических величин. Учёт фермиевского размытия и энергетической зависимости функции  $\alpha_{\text{tr}}^2 g$  (см. штриховые и штрих-пунктирные линии), в целом, оказывает здесь примерно такое же влияние на  $\kappa_e$  и  $\sigma^{-1}$ , как в случае с Cu, Ag и Au, но значительно более слабое по сравнению с Pd и Pt. Рассчитанные значения теплопроводности и электросопротивления Rh при разных  $P$  и  $T$  представлены в таблицах В.1-В.2 (см. Приложение В).

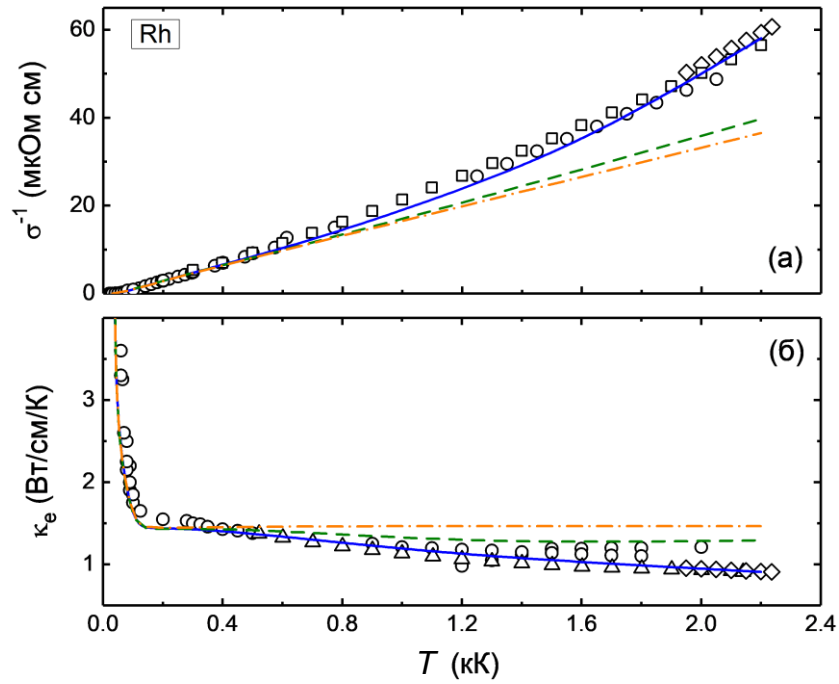


Рис. 4.13 – Удельные электросопротивление (а) и теплопроводность (б) родия как функция  $T$ . Эксперимент:  $\circ$  - [381,382];  $\Delta$  - [453];  $\diamond$  - [458];  $\square$  - [459]. Сплошные линии - расчёт по ТФ с учётом изменения объёма с ростом  $T$ . Остальные линии - расчёты на изохоре  $V=V_0$ : штриховая и штрихпунктирная линии - вычисления по ТФ и ПФ, соответственно (см. текст раздела 4.1).

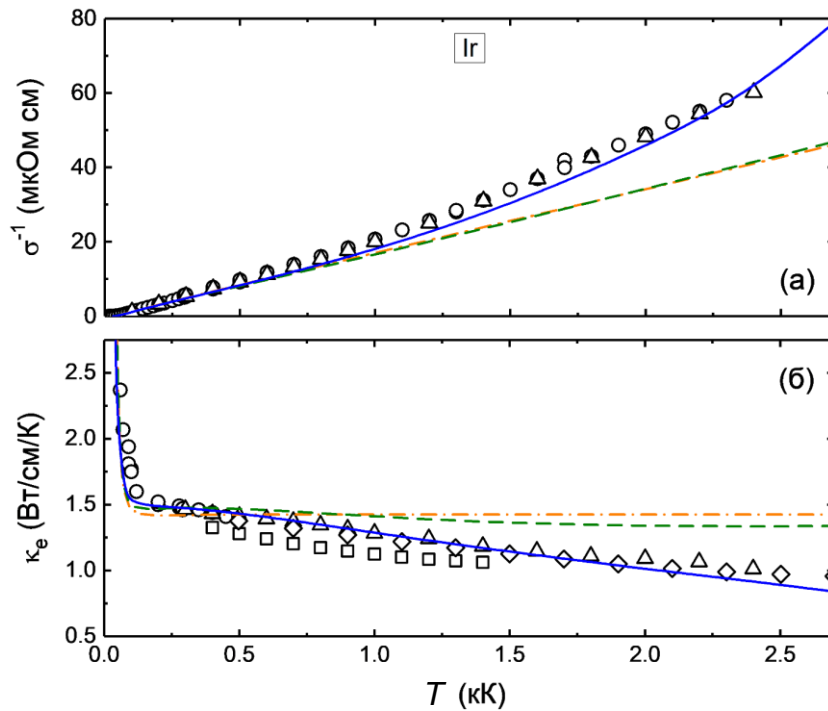


Рис. 4.14 – Удельные электросопротивление (а) и теплопроводность (б) иридия как функция  $T$ . Эксперимент:  $\circ$  - [381,382];  $\Delta$  - [439];  $\diamond$  - [453];  $\square$  - [450]. Сплошные линии - расчёт по ТФ с учётом изменения объёма с ростом  $T$ . Остальные линии - расчёты на изохоре  $V=V_0$ : штриховая и штрихпунктирная линии - вычисления по ТФ и ПФ, соответственно (см. текст раздела 4.1).

Напомним, что в электронной структуре Rh и Ir имеются заметные отличия от металлов, исследованных ранее в разделах 4.1 и 4.2. Внешние электронные  $d$ -оболочки Rh и Ir заполнены более, чем наполовину, а часть  $d$ -состояний остаётся свободной. Энергия  $E_F$  этих металлов находится вблизи одного из локальных минимумов кривой  $N(E)$ , а величина  $N(E_F)$  заметно выше, чем у Cu, Ag и Au (см. рис. 3.1 и 3.19). Тем не менее, общий ход кривых  $\kappa_e(T)$  и  $\sigma^{-1}(T)$  Rh и Ir похож на наблюдаемый у Cu, Ag и Au. Здесь мы не видим каких-либо особенностей, отмеченных нами ранее у палладия и платины (рис. 4.8, 4.9).

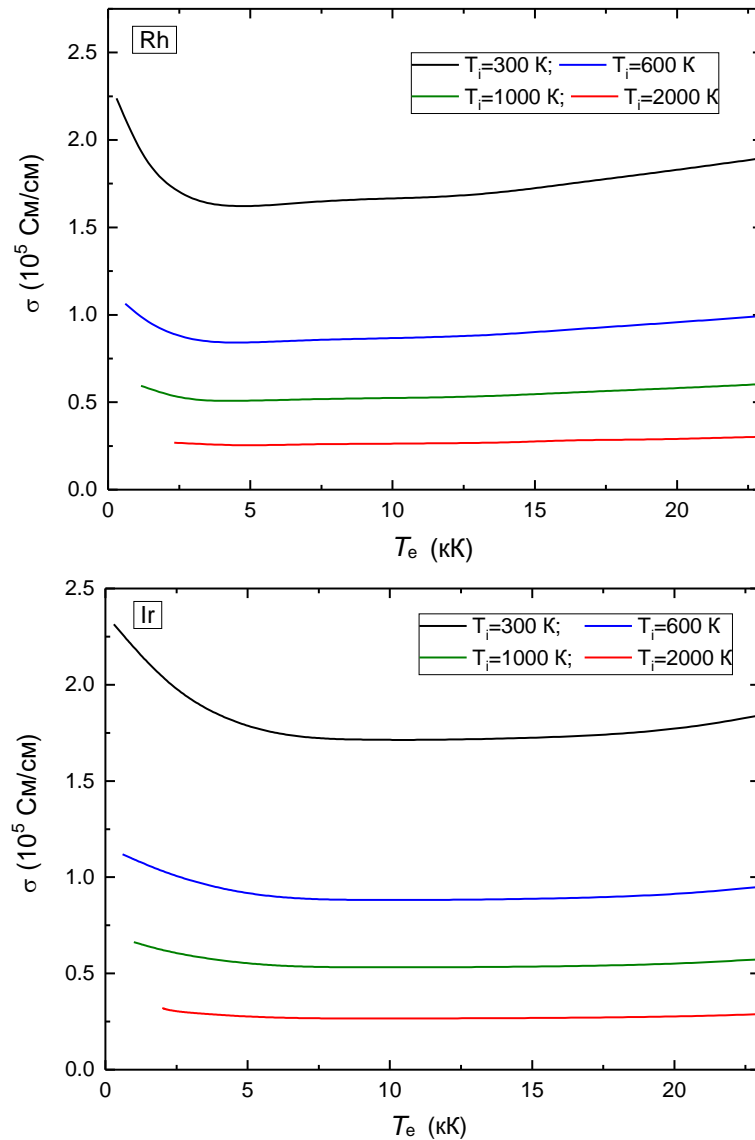


Рис. 4.15 – Вычисленные зависимости удельной статической электропроводности ( $V=V_0$ ) Rh и Ir от  $T_e$  для различных температур решётки  $T_i$  (расчёт по ТФ).

На рисунке 4.15 показаны результаты расчётов электропроводности Rh и Ir в случае двухтемпературного нагрева металлов. Как можно наблюдать, представленные зависимости  $\sigma(T_e)$  для фиксированного  $T_i$  имеют минимум и сначала убывают с ростом  $T_e$ , а затем слабо возрастают. Минимум для родия достигается при  $T_e \approx 5$  кК, а для иридия при

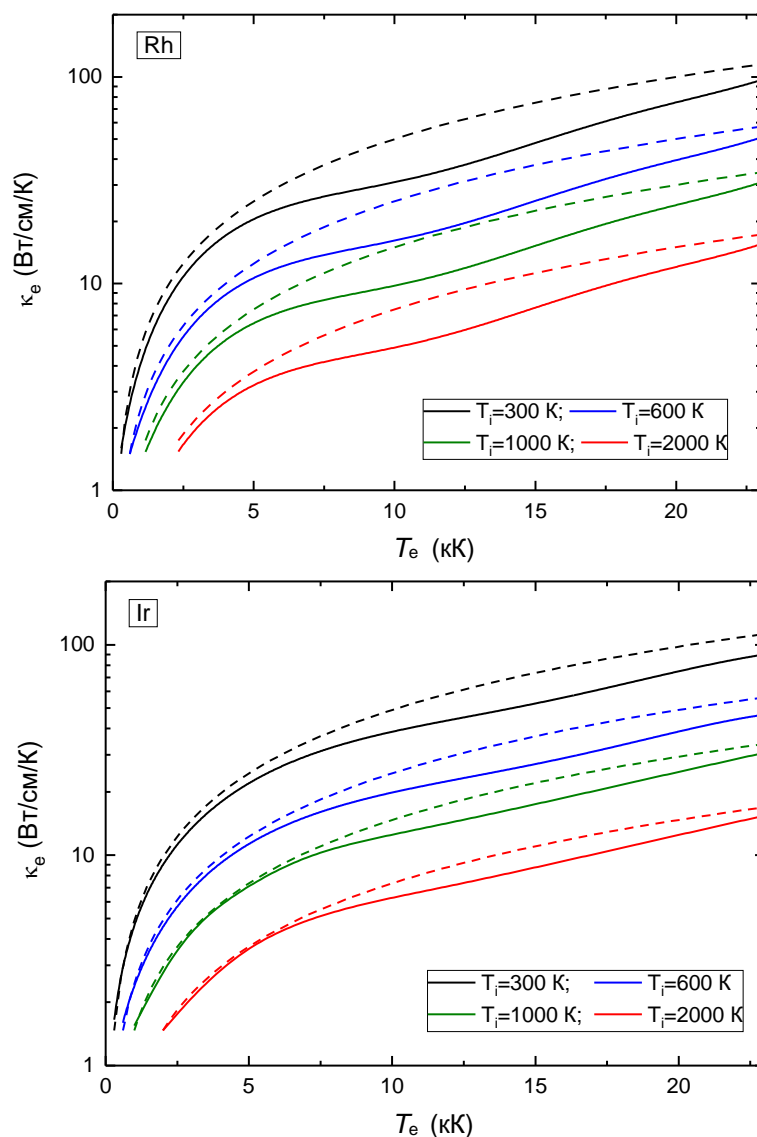


Рис. 4.16 – Вычисленные зависимости удельной теплопроводности ( $V=V_0$ ) Rh и Ir от  $T_e$  для различных температур решётки  $T_i$  (расчёт по ТФ). Штриховые линии - вычисления  $\kappa_e$  по полуэмпирической формуле (4.1.1).

$T_e \approx 15$  кК. Значительное смещение минимума  $\sigma$  по температуре с ростом заряда ядра наблюдается также у Cu, Ag и Au (см. рис. 4.6). Однако для родия и иридия степень уменьшения  $\sigma(T_e)$  до минимального значения при фиксированном  $T_i$  составляет примерно 35÷40%, тогда как для Cu, Ag и Au она доходит до 2 раз. При повышении  $T_e$  у Rh и Ir взаимное влияние возбуждения электронов, находящихся ниже уровня Ферми, с одной стороны, и вероятности электрон-фононного рассеяния - с другой приводит к относительно небольшому изменению электропроводности при нагреве электронов. Повышение  $T_i$  приводит к значительной убыли электропроводности и к постепенному сглаживанию кривой  $\sigma(T_e)$ , стремясь сделать эту зависимость близкой к константе. Такое поведение электропроводности наблюдается у всех рассмотренных нами металлов.

На рисунке 4.16 показаны рассчитанные нами зависимости теплопроводности  $R_h$  и  $I_g$  от температуры электронов для разных значений температур кристаллической решётки. Здесь, так же, как для Pd и Pt, наблюдается непрерывный рост кривых  $\kappa_e(T_e)$  при фиксированном значении  $T_i$ . Отклонение результатов расчётов для вариантов вычислений ТФ и по полуэмпирической формуле (4.1.1) при  $T_e < 3$  кК относительно небольшое и не превышает 12%. Дальнейшее увеличение температуры электронов приводит к возрастанию отклонения, которое может достигать 65%. Отметим, что для Rh и Ir полуэмпирическая формула (4.1.1) позволяет получить результаты, которые, по сравнению с другими исследованными металлами, наименее всего отличаются от точных. Повышение  $T_i$  здесь также значительно уменьшает величину теплопроводности. Степень падения  $\kappa_e$  с ростом  $T_i$  слабо отличается у разных типов рассмотренных нами металлов.

В заключение отметим следующее. В данной главе мы продемонстрировали возможности предложенного в настоящей диссертации подхода к расчёту некоторых транспортных свойств металлов как при неравновесном, так и при равновесном нагреве. В результате проведённых вычислений были определены температурные зависимости удельных электросопротивления и электронной теплопроводности семи металлов при  $T_e \neq T_i$ , а также в случае равенства указанных температур. Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Было показано, что область применимости часто используемой полуэмпирической зависимости  $\kappa_e \sim T_e/T_i$  ограничена относительно небольшими температурами  $T_e$  (около 2÷3 кК), а в более высокой области температур ошибка этой формулы может достигать 2 и более раз в зависимости от типа рассматриваемого металла. Ряд преимуществ представленного здесь подхода (относительно небольшое время счёта и высокая точность) по расчёту транспортных свойств кристаллов позволяет надеяться на более интенсивное его применение в различных теоретических исследованиях в будущем. Рассчитанные значения теплопроводности Cu, Ag, Au, Ir, Rh, Pd, Pt для разных  $T_e$  и  $T_i$  представлены в таблицах Г.1-Г.4 (смотри Приложение Г).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе были рассчитаны упругие, термодинамические и транспортные свойства ряда металлов при высоких давлениях и температурах из первых принципов. Для повышения точности расчётов электронной структуры кристаллов и улучшения прогностической способности проведено усовершенствование алгоритма реализации использованного метода расчёта FP-LMTO. В ходе реализации поставленных целей автором диссертации был получен ряд значимых методических и физических результатов:

1. Отработана и верифицирована методика расчётов различных свойств кристаллов под давлением. В частности, новый алгоритм подбора внутренних параметров метода FP-LMTO позволил добиться точности воспроизведения давлений структурных переходов сжатых металлов около 15% в сравнении с имеющимися экспериментальными данными, тогда как использование старого алгоритма приводило к ошибке, которая могла достигать 70%. В случае расчёта упругих констант была достигнута точность около 10% при сравнении с имеющимися измерениями.
2. Исследования показали, что использование квазигармонического приближения и вычисленных при  $T=0$  фононных спектров для определения теплового вклада в свободную энергию от колебаний кристаллической решётки позволяет рассчитать ударные адиабаты рассмотренных металлов, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными вплоть до плавления.
3. В работе также показано, что использование модели Дебая, с привлечением рассчитанных при нулевой температуре упругих констант для определения теплового вклада в свободную энергию от колебаний решётки, не во всех случаях позволяет с высокой точностью воспроизвести ударные адиабаты. Например, кривые однократного ударного сжатия бериллия, магния и алюминия демонстрируют систематическую недооценку давления (до 10%) при приближении к точке плавления этих металлов по сравнению с экспериментальными данными. Данный факт подчёркивает необходимость использования более точных подходов для первопринципных расчётов термодинамических свойств кристаллов при приближении к точке плавления вещества.
4. Рассчитанные в работе при  $T=0$  зависимости упругих констант  $C_{\alpha\beta}$  исследованных металлов от давления позволяют определить продольную и объёмную скорости звука при ударно-волновом сжатии в основном с точностью около 5% и выше в сравнении с экспериментом. Однако для некоторых металлов (Be, Mg, Mo) существует небольшой интервал давлений вблизи точки плавления, где ошибка при определении скоростей

звука заметно возрастает (до 10÷20%) из-за влияния тепловых эффектов на значения  $C_{\alpha\beta}$ , которое в данной работе не учитывалось.

5. Проведённые нами вычисления из первых принципов позволили определить структурную фазовую стабильность 16 металлов в широком интервале давлений (до 1 ТПа и выше) и температурах вплоть до плавления вещества. С помощью выполненных расчётов удалось воспроизвести ряд существующих структурных изменений в Be, Mg, Al, Cu, Ag, Au, Sn и Pb. В работе также было предсказано, что в золоте, никеле и палладии при высоких давлениях ( $>100$  ГПа) и температурах ( $>4$  кК) существует структурный переход гцк→оцк, который может быть обнаружен при ударно-волновом сжатии этих металлов. В случае Au данный переход был позже обнаружен экспериментально. Возможность структурного изменения гцк→оцк в Pd при высоких  $P$  и  $T$  была недавно независимо подтверждена в расчётах с использованием метода первопринципной молекулярной динамики.
6. Расчёты кривых плавления с помощью критерия Линдемана и вычисленных при нулевой температуре фононных спектров 16-и металлов показали, что для большинства рассмотренных элементов этот критерий позволяет воспроизвести кривую плавления с точностью выше 10% в интервале давлений от 0 до 200 ГПа в сравнении с имеющимися измерениями, надёжность результатов которых была подтверждена. Для более высоких давлений объём экспериментальных данных слишком мал, чтобы судить о качестве критерия Линдемана. Таким образом, критерий Линдемана может быть использован для достаточно надёжной оценки кривой плавления металлов при разработке многофазных уравнений состояния, по крайней мере, для давлений ниже 200 ГПа.
7. На примере свинца в работе была показана важность учёта спин-орбитального взаимодействия электронов в случае расчётов колебательного спектра кристаллической решётки и транспортных свойств металлов с высоким атомным номером. Так, учёт СО взаимодействия достаточно сильно (до 40%) изменяет величины электросопротивления и электронной теплопроводности Pb и значительно улучшает согласие полученных значений с экспериментальными данными. Сжатие этого металла до высоких давлений ( $>100$  ГПа) приводит к сильному уменьшению влияния спин-орбитальных эффектов на рассмотренные свойства, что позволяет ограничиться более простыми скалярно-релятивистскими расчётами. Стоит отметить, что вычисления с учётом СО взаимодействия являются примерно на порядок более затратными по времени, чем скалярно-релятивистские расчёты, поэтому предварительно следует тщательно изучить вопрос о необходимости их проведения.

8. В работе продемонстрировано значительное разнообразие в поведении динамики кристаллической решётки при неравновесном нагреве рассмотренных металлов. Проведённые исследования указывают на то, что оцк металлы будут испытывать потерю динамической устойчивости решётки при нагреве их электронной подсистемы до температур  $\sim 10^4$  К, тогда как металлы с гцк решёткой сохраняют динамическую устойчивость с увеличением  $T_e$  и даже могут существенно упрочняться при повышении температуры электронной подсистемы. Этот эффект не зависит от степени заполнения электронных оболочек и, по всей вероятности, связан только с кристаллической структурой металла.
9. Благодаря предложенному в представленной работе усовершенствованному подходу для расчёта коэффициента электрон-фононного обмена  $G$ , появилась возможность из первых принципов с хорошей точностью воспроизвести ряд результатов существующих экспериментов по взаимодействию ультракороткого лазерного излучения с тонкими фольгами меди, золота и вольфрама. Проведённые исследования показывают, что величина коэффициента и ход зависимости  $G(T_e)$  в значительной мере зависит от электронной структуры рассматриваемого кристалла. При этом значения коэффициента электрон-фононного обмена для разных металлов могут отличаться в десятки раз.
10. В результате проведённой работы по усовершенствованию способа расчёта электросопротивления и электронной теплопроводности при равновесном нагреве вещества до высоких температур для исследованных металлов были получены результаты, которые хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными как при нормальной плотности вещества, так и при сжатии. Таким образом, учёт в исходных формулах распределения электронов согласно функции Ферми-Дирака и зависимости матричного элемента электрон-фононного рассеяния от энергии электронов позволил существенно расширить область применимости существующего подхода для вычислений транспортных свойств кристаллов.
11. В результате выполненных вычислений впервые из первых принципов были определены температурные зависимости статической электропроводности и электронной теплопроводности семи металлов (Cu, Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ir) в случае неравенства температур электронов и кристаллической решётки. Показано хорошее согласие расчётов с имеющимися на данное время измерениями. В работе также продемонстрировано, что область применимости, часто используемой в расчётах полуэмпирической зависимости теплопроводности  $\kappa_e \sim T_e/T_i$  ограничена относительно небольшими температурами  $T_e$  (около  $2\div 3$  кК), а в более высокой области температур

отклонение от точной формулы может достигать 2 и более раз в зависимости от типа исследуемого металла.

Отметим, что результаты представленной работы используются на практике для построения широкодиапазонных уравнений состояния металлов, а также для совершенствования моделей упругопластики. Информация о транспортных свойствах металлов при неравновесном нагреве используется различными исследователями для теоретической интерпретации экспериментов по взаимодействию лазерного излучения с веществом. Реализация в других программных комплексах продемонстрированных в данной работе подходов к расчёту транспортных свойств кристаллов позволит исследователям расширить их функционал и проводить расчёты с достаточно высокой точностью за относительно небольшое время.

Тем не менее, существует ряд нерассмотренных в представленной работе проблем, которые требуют дальнейшего исследования и разработки для улучшения возможностей по более полному и правильному описанию свойств веществ из первых принципов. Например, для повышения точности определения электронной теплопроводности металлов при неравновесном нагреве в случае высоких электронных температур ( $>10^4$  К) важен учёт электрон-электронного взаимодействия. Пока существуют только полуэмпирические подходы для определения электрон-электронного вклада, точность которых находится под вопросом. Следует уделить также дополнительное внимание изучению вопроса о необходимости внедрения обменно-корреляционных функционалов с явной зависимостью от температуры. Кроме того, стоит обратить внимание на реализацию более последовательного подхода по сравнению с имеющимися к учёту релятивистских эффектов для повышения точности расчётов в случае исследования лантаноидов и актиноидов в программах, реализующих расчёты методом функционала плотности. Все эти проблемы обладают высокой степенью сложности, однако нынешние достижения в области первопринципных расчётов позволяют надеяться, что поставленные задачи будут успешно решены в будущем.

### Список литературы

1. Duffy T. S., Smith R. F. Ultra-High Pressure Dynamic Compression of Geological Materials // *Frontiers in Earth Science*. – 2019. – V. 7. – P. 23.
2. Measuring the melting curve of iron at super-Earth core conditions / R. G. Kraus, R. J. Hemley, S. J. Ali et al // *Science*. – 2022. – V. 375, № 6577. – P. 202-205.

3. Solids, liquids, and gases under high pressure / H.-K. Mao, X.-J. Chen, Y. Ding, B. Li, L. Wang // *Rev. Mod. Phys.* – 2018. – V. 90, № 1. – P. 015007.
4. Direct measurement of thermal conductivity in solid iron at planetary core conditions / Z. Konôpkova, R. S. McWilliams, N. Gómez-Pérez, A. F. Goncharov // *Nature*. – 2016. – V. 534. – P. 99-101.
5. Mo M., Chen Z., Glenzer S. Ultrafast visualization of phase transitions in nonequilibrium warm dense matter // *MRS Bulletin* – 2021. – V. 46. – P. 694.
6. 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. – V. 110, № 13. – P. 135001.
7. Savrasov S. Yu., Savrasov D. Yu. Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces // *Phys. Rev. B.* – 1992. – V. 46, № 19. – P. 12181-12195.
8. Саврасов С.Ю., Максимов Е. Г. Расчёты динамики решётки кристаллов из первых принципов // *УФН* – 1995. – т. 165, № 7. – с. 773-797.
9. Savrasov S. Y. Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54, № 23. – P. 16470-16486.
10. Smirnov N. A. Ab initio calculations of the elastic and thermodynamic properties of gold under pressure // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2017. – V. 29, № 10. – P. 105402.
11. Синько Г. В., Смирнов Н. А. Расчёт из первых принципов уравнения состояния и упругих констант алюминия в области отрицательных давлений // *Письма в ЖЭТФ.* – 2002. – т. 75, № 4. – с. 217-219.
12. Sin'ko G. V., Smirnov N. A. Ab initio calculations of elastic constants and thermodynamic properties of bcc, fcc, and hcp Al crystals under pressure // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2002. – V. 14, № 29. – P. 6989-7005.
13. Sin'ko G. V., Smirnov N. A. On elasticity under pressure // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – V. 16, № 45. – P. 8101-8104.
14. Синько Г. В., Смирнов Н. А. Аномальное поведение нулевой изотермы  $\alpha$ -железа в области отрицательных давлений // *Письма в ЖЭТФ.* – 2004. – т. 79, № 11. – с. 665-669.
15. Sin'ko G. V., Smirnov N. A. Relative stability and elastic properties of hcp, bcc, and fcc beryllium under pressure // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71, № 21. – P. 214108.
16. 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. – V. 17, № 3. – P. 559-569.

17. Sin'ko G. V., Smirnov N. A. Structural transitions in indium under high pressure: Ab initio electronic structure calculations // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74, № 13. – P. 134113.
18. Sin'ko G. V., Smirnov N. A. Ab initio calculations for the elastic properties of magnesium under pressure // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 80, № 10. – P. 104113.
19. 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 // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2010. – V. 22, № 50. – P. 505501.
20. 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 Phys.* – 2011. – V. 7, № 1. – P. 361-370.
21. 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 Phys.* – 2013. – V. 9, № 2. – P. 309-314.
22. Smirnov N. A. Effect of spin-orbit interactions on the structural stability, thermodynamic properties, and transport properties of lead under pressure // *Phys. Rev. B.* – 2018. – V. 97, № 9. – P. 094114.
23. Smirnov N. A. Copper, gold, and platinum under femtosecond irradiation: Results of first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V. 101, № 9. – P. 094103.
24. A wide-range multiphase equation of state for platinum / V. M. Elkin, V. N. Mikhaylov, A. A. Ovechkin, N. A. Smirnov // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2020. – V. 32, № 43. – P. 435403.
25. Smirnov N. A. Ab initio calculations of the phase diagrams of tin and lead under pressures up to a few TPa // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2021. – V. 33, № 3. – P. 035402.
26. Smirnov N. A. Relative stability of Cu, Ag, and Pt at high pressures and temperatures from ab initio calculations // *Phys. Rev. B.* – 2021. – V. 103, № 6. – P. 064107.
27. Smirnov N. A. Ab initio calculations for the transport properties of metals within Boltzmann transport theory: From equilibrium to nonequilibrium heating regime // *Phys. Rev. B.* – 2022. – V. 106, № 2. – P. 024109.
28. Smirnov N. A. Ab initio calculations of structural stability, thermodynamic and elastic properties of Ni, Pd, Rh, and Ir at high pressures // *J. Appl. Phys.* – 2023. – V. 134, № 2. – P. 025901.

29. Smirnov N. A. Comparative Analysis for the Behavior of Beryllium and Magnesium Crystals at Ultrahigh Pressures // *Phys. Status Solidi B* – 2024. – V. 261, № 8. – P. 2300551.
30. Smirnov N. A. Electronic structure, lattice dynamics, and electron-phonon coupling factor of metals under nonequilibrium heating // *Phys. Rev. B*. – 2025. – V. 111, № 1. – P. 014107.
31. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решёток / М.: ИЛ, 1958. – с. 193.
32. Синько Г. В. Расчёты из первых принципов упругих и термодинамических свойств веществ под давлением. Диссертация д.ф.-м.н. – Снежинск, 2005, с.11.
33. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, № 3B. – P. B864-871.
34. Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals // *Reviews of Modern Physics* – 1999. – V. 71, № 5. – P. 1253-1266.
35. Rajagopal A. K., Callaway J. Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. B*. – 1973. – V. 7, № 5. – P. 1912-1919.
36. Kohn W. and Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140, № 4A. – P. A1133-1138.
37. Mermin N. D. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 137, № 5A. – P. A1441-A1443.
38. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B*. – 1992. – V. 45, № 23. – P. 13244-13249.
39. Лудквист С., Марч Н. Теория неоднородного электронного газа / М.: Мир, 1987.
40. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids / G. I. Csonka, J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, P. H. T. Philipsen, S. Lebegue, J. Paier, O. A. Vydrov, J. G. Angyan // *Phys. Rev. B*. – 2009. – V. 79, № 15. – P. 155107.
41. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 77, № 18. – P. 3865-3868.
42. 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. – V. 355. – P. aah5975.
43. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces / J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100, № 13. – P. 136406.

44. Exact Conditions in Finite-Temperature Density-Functional Theory / S. Pittalis, C. R. Proetto, A. Floris, A. Sanna, C. Bersier, K. Burke, E. K. U. Gross // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107, № 16. – P. 163001.
45. Accurate Homogeneous Electron Gas Exchange-Correlation Free Energy for Local Spin-Density Calculations/ V. V. Karasiev, T. Sjostrom, J. Dufty, S. B. Trickey // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 112, № 7. – P. 076403.
46. Karasiev V. V., Dufty J. W., Trickey S. B. Nonempirical Semilocal Free-Energy Density Functional for Matter under Extreme Conditions // *Phys. Rev. Lett.* – 2018. – V. 120, № 7. – P. 076401.
47. Karasiev V. V., Mihaylov D. I., Hu S. X. Meta-GGA exchange-correlation free energy density functional to increase the accuracy of warm dense matter simulations // *Phys. Rev. B.* – 2022. – V. 105, № 8. – P. L081109.
48. Ab Initio Quantum Monte Carlo Simulation of the Warm Dense Electron Gas in the Thermodynamic Limit / T. Dornheim, S. Groth, T. Sjostrom, F. D. Malone, W. M. C. Foulkes, M. Bonitz // *Phys. Rev. Lett.* – 2016. – V. 117, № 15. – P. 156403.
49. Karasiev V. V., Calderin L., Trickey S. B. Importance of finite-temperature exchange correlation for warm dense matter calculations // *Phys. Rev. E* – 2016. – V. 93, № 6. – P. 063207.
50. Смирнов Н. А. Модули упругости, термодинамические свойства и относительная устойчивость различных кристаллических структур Na, K, Be и Al. Результаты первопринципных расчётов. Диссертация к.ф.-м.н., Снежинск, 2007.
51. Sólyom J. *Fundamentals of the Physics of Solids* / Berlin: Springer-Verlag, 2007.
52. Blöchl P., Jepsen O., Andersen O. K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, № 23. – P. 16223-16233.
53. Sin'ko G. V., Smirnov N. A. Ab initio calculation of cold curves for fcc, bcc and hcp nickel to ultrahigh pressures // *AIP Conf. Proc.* – 2006. – V. 849. – P. 375-379.
54. Noblest of All Metals Is Structurally Unstable at High Pressure / L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, W. A. Crichton, A. S. Mikhaylushkin, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, J. S. de Almeida, R. Ahuja, W. Luo, B. Johansson // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 98, № 4. – P. 045503.
55. Pressure-induced stacking sequence variations in gold from first principles / T. Ishikawa, K. Kato, M. Nomura, N. Suzuki, H. Nagara, K. Shimizu // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 88, № 21. – P. 214110.
56. Singh D. J., Nordstrom L. *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method* / Springer, 2006, 2nd Ed.

57. Ahuja R., Rekhi S., Johansson B. Theoretical prediction of a phase transition in gold // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63, № 21. – P. 212101.
58. Лифшиц И.М. Об аномалиях электронных характеристик металла в области больших давлений // *ЖЭТФ.* – 1960. – Т. 38, № 5. – с. 1569-1576.
59. Sin'ko G. V. Ab initio calculations of the second-order elastic constants of crystals under arbitrary isotropic pressure // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77, № 10. – P. 104118.
60. Кацнельсон М. И., Трефилов А. В. Динамика и термодинамика кристаллической решётки / М.: ИздАТ, 2002. – с. 155.
61. Voigt W. *Lehrbuch der Krystall Physik* / Teubner, Leipzig, 1928, P. 962.
62. Reuss A. Calculation of flow limits of mixed crystals on the basis of plasticity of single crystals // *Z. Angew. Math. u. Mech* – 1929. – V. 9. – P. 49-58.
63. Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate // *Proc. Phys. Soc. Lond. A* – 1952. – V. 65. – P. 349-354.
64. Preston D. L., Wallace D. C. A model of the shear modulus // *Proc. Phys. Soc. Lond. A* – 1992. – V. 81. – P. 277-281.
65. Beryllium's monocrystal and polycrystal elastic constants / A. Migliori, H. Ledbetter, D. J. Thoma, T. W. Darling // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95, № 5. – P. 2436-2440.
66. Parsafar G., Mason E. A. Universal equation of state for compressed solids // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 49, № 5. – P. 3049-3060.
67. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твёрдого тела / М.: Мир, 1979. Т. 2. – с. 83-86.
68. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела / М.: Наука, 1978. – с. 226.
69. Lindemann F. A. The calculation of molecular vibration frequencies // *Phys. Z.* – 1910. – V. 11. – P. 609.
70. Лепешкин С. В., Магницкая М. В., Максимов Е. Г. Динамика решётки и особенности плавления щелочных металлов Li и Na // *Письма в ЖЭТФ.* – 2009. – Т. 89, № 11. – с. 688-693.
71. Minakov D. V., Levashov P. R. Melting curves of metals with excited electrons in the quasiharmonic approximation // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92, № 22. – P. 224102.
72. Каганов М. И., Лифшиц И.М., Танатаров Л. В. Релаксация между электронами и решёткой // *ЖЭТФ.* – 1956. – Т. 31, № 2. – с. 232-237.
73. Анисимов С. И., Капелиович Б. Л., Перельман Т. Л. Электронная эмиссия с поверхности металлов под действием ультракоротких лазерных импульсов // *ЖЭТФ.* – 1974. – Т. 66, № 2. – с. 776-781.
74. Allen P. B. Theory of thermal relaxation of electrons in metals // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 59, № 13. – P. 1460-1463.

75. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission / X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee, M. C. Dower // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50, № 11. – P. 8016-8019.
76. 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. – V. 77, № 7. – P. 075133.
77. Effect of Intense Laser Irradiation on the Lattice Stability of Semiconductors and Metals / V. Recoules, J. Clerouin, G. Zerah, P. M. Anglade, S. Mazevet // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96, № 5. – P. 055503.
78. Силько Г. В., Смирнов Н. А. Фазовая диаграмма алюминия на основе модифицированной модели Дебая и данных первопринципных расчетов энергии электронной подсистемы // *ФММ.* – 1999. – т. 87, № 5. – с. 12-15.
79. McMillan W. L. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors // *Phys. Rev.* – 1968. – V. 167, № 2. – P. 331-344.
80. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant  $\lambda$  in metallic superconductors / S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 64, № 18. – P. 2172-2175.
81. Ab initio model of optical properties of two-temperature warm dense matter/ B. Holst, V. Recoules, S. Mazevet, M. Torrent, A. Ng, Z. Chen, S. E. Kirkwood, V. Sametoglu, M. Reid, Y. Y. Tsui // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90, № 3. – P. 035121.
82. Determination of the electron-phonon coupling constant in tungsten / S. L. Daraszewicz, Y. Giret, H. Tanimura, D. M. Duffy, A. L. Shluger, K. Tanimura // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – V. 105, № 2. – P. 023112.
83. Heterogeneous to homogeneous melting transition visualized with ultrafast electron diffraction/ M. Z. Mo, Z. Chen, R. K. Li, M. Dunning, B. B. L. Witte, J. K. Baldwin, L. B. Fletcher, J. B. Kim, A. Ng, R. Redmer, A. H. Reid, P. Shekhar, X. Z. Shen, M. Shen, K. Sokolowski-Tinten, Y. Y. Tsui, Y. Q. Wang, Q. Zheng, X. J. Wang, S. H. Glenzer // *Science.* – 2018. – V. 360. – P. 1451-1455.
84. Ab initio phonon coupling and optical response of hot electrons in plasmonic metals / A. M. Brown, R. Sundararaman, P. Narang, W. A. Goddard III, H. A. Atwater // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 94, № 7. – P. 075120.
85. Allen P. B. Fermi-surface harmonics: A general method for nonspherical problems. Application to Boltzmann and Eliashberg equations // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13, № 4. – P. 1416-1427.

86. Allen P. B. New method for solving Boltzmann's equation for electrons in metals // *Phys. Rev. B.* – 1978. – V. 17, № 10. – P. 3725-3734.
87. Pinski F. J., Allen P. B., Butler W. H. Calculated electrical and thermal resistivities of Nb and Pd // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 23, № 10. – P. 5080-5096.
88. Savrasov S. Y., Savrasov D. Y. Electron-phonon interactions and related physical properties of metals from linear-response theory // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54, № 23. – P. 16487-16501.
89. Electron-phonon coupling in the metallic elements Al, Au, Na, and Nb: A first-principles study / R. Bauer, A. Schmid, P. Pavone, D. Strauch // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, № 18. – P. 11276-11282.
90. Xu B., Verstraete M. J. First Principles Explanation of the Positive Seebeck Coefficient of Lithium // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 112, № 19. – P. 196603.
91. Xu B., Di Gennaro M., Verstraete M. J. Thermoelectric properties of elemental metals from first-principles electron-phonon coupling // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V. 102, № 15. – P. 155128.
92. Li W. Electrical transport limited by electron-phonon coupling from Boltzmann transport equation: An ab initio study of Si, Al, and MoS<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92, № 7. – P. 075405.
93. Poncé S., Li W., Reichardt S., Giustino F. First-principles calculations of charge carrier mobility and conductivity in bulk semiconductors and two-dimensional materials // *Rep. Prog. Phys.* – 2020. – V. 83. – P. 036501.
94. Thermal conductivity and Lorenz ratio of metals at intermediate temperatures with mode-level first-principles analysis / S. Li, Z. Tong, X. Zhang, H. Bao // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V. 102, № 17. – P. 174306.
95. Thermal and electrical conductivity of iron at Earth's core conditions / M. Pozzo, C. Davies, D. Gubbins, D. Alfè // *Nature.* – 2012. – V. 485. – P. 355-358.
96. Gomi H., Yoshino T. Resistivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity of platinum at high pressure and temperature // *Phys. Rev. B.* – 2019. – V. 100, № 21. – P. 214302.
97. 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. – V. 95, № 8. – P. 085002.

98. Atomistic Modelling and Simulation of Warm Dense Matter. Conductivity and Reflectivity / G. Norman, I. Saitov, V. Stegailov, P. Zhilyaev // *Contrib. Plasma Phys.* – 2013. – V. 53, № 4-5. – P. 300-310.
99. Knyazev D. V., Levashov P. R. Thermodynamic, transport, and optical properties of dense silver plasma calculated using the GreeKuP code // *Contrib. Plasma Phys.* – 2019. – V. 59. – P. 345-353.
100. Норман Г. Е., Стариков С. В., Стегайлов В. В. Атомистическое моделирование лазерной абляции золота: Эффект релаксации давления // *ЖЭТФ.* – 2012. – Т. 141, № 5. – с. 910-918.
101. Anisimov S. I., Rethfeld B. On the theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal // *Proc. SPIE* – 1997. – V. 3093. – P. 192-203.
102. 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. – V. 258. – P. 9480 -9483.
103. Петров Ю. В., Иногамов Н. А., Мигдал К. П. Теплопроводность и коэффициент электрон-ионного теплообмена в конденсированных средах с сильно возбуждённой электронной подсистемой // *Письма в ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 97, № 1. – с. 24-31.
104. Ovechkin A. A., Loboda P. A., Falkov A. L. Transport and dielectric properties of dense ionized matter from the average-atom RESEOS model // *High Energy Density Phys.* – 2016. – V. 20. – P. 38-54.
105. Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твёрдых телах / М.: ИЛ, 1962. – 244 с.
106. Allen P. B. Boltzmann Theory and Resistivity of Metals, in *Quantum Theory of Real Materials* / Boston: Kluwer, 1996. – chap. 17.
107. Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium: A first-principles study / E. Bévilion, J. P. Colombier, V. Recoules, R. Stoian // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89, № 11. – P. 115117.
108. 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. – V. 90, № 9. – P. 094103.
109. Different effects of electronic excitation on metals and semiconductors / G.-Q. Yan, X.-L. Cheng, H. Zhang, Z.-Y. Zhu, D.-H. Ren // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 93, № 21. – P. 214302.

110. Time-resolved thermorefectivity of thin gold films and its dependence on film thickness / J. Hohlfeld, J. G. Müller, S.-S. Wellershoff, E. Matthias // *Appl. Phys. B* – 1997. – V. 64. – P. 387-390.
111. Flux-Limited Nonequilibrium Electron Energy Transport in Warm Dense Gold / Z. Chen, V. Sametoglu, Y. Y. Tsui, T. Ao, A. Ng // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108, № 16. – P. 165001.
112. Electron Kinetics Induced by Ultrafast Photoexcitation of Warm Dense Matter in a 30-nm-Thick Foil / Z. Chen, Y. Y. Tsui, M. Z. Mo, R. Fedosejevs, T. Ozaki, V. Recoules, P. A. Sterne, A. Ng // *Phys. Rev. Lett.* – 2021. – V. 127, № 9. – P. 097403.
113. Structural dynamics of laser-irradiated gold nanofilms / S. L. Daraszewicz, Y. Giret, N. Naruse, Y. Murooka, J. Yang, D. M. Duffy, A. L. Shluger, K. Tanimura // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 88, № 18. – P. 184101.
114. First-principles calculations of heat capacities of ultrafastlaser-excited electrons in metals / E. Bévilion, J. P. Colombier, V. Recoules, R. Stoian // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V. 336. – P. 79-84.
115. Measurement of Electron-Ion Relaxation in Warm Dense Copper / B. I. Cho, T. Ogitsu, K. Engelhorn, A. A. Correa, Y. Ping, J. W. Lee, L. J. Bae, D. Prendergast, R. W. Falcone, P. A. Heimann // *Sci. Reports* – 2016. – V. 6. – P. 18843.
116. Blaha P., Schwarz K. A full-potential LAPW study of structural and electric properties of beryllium // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1987. – V. 17, № 4. – P. 899-911.
117. Chou M. Y., Lam P. K., Cohen M. L. Ab initio study of structural and electronic properties of beryllium // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 28, № 8. – P. 4179-4185.
118. Häussermann U., Simak S. I. Origin of the c/a variation in hexagonal close-packed divalent metals // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64, № 24. – P. 245114.
119. Martin A. J., Moore A. The structure of beryllium with particular reference to temperatures above 1200 °C // *J. Less-Common Met.* – 1959. – V. 1. – P. 85-93.
120. Высокотемпературный полиморфизм бериллия / В. М. Амоненко, В. Е. Иванов, Г. Ф. Тихинский, В. А. Финкель, И. В. Шпагин // *ФММ.* – 1961. – V. 12, № 6. – P. 865-872.
121. François M., Contre M. Proc. Proc. Conférence Internationale sur la Metallurgie du Beryllium / Paris: PUF, 1966, P. 201.
122. Robert G., Legrand P., Bernard S. Multiphase equation of state and elastic moduli of solid beryllium from first principles // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82, № 10. – P. 104118.

123. Premelting hcp to bcc Transition in Beryllium / Y. Lu, T. Sun, Ping Zhang, P. Zhang, D.-B. Zhang, R. M. Wentzcovitch // *Phys. Rev. Lett.* – 2017. – V. 118, № 14. – P. 145702.
124. High-pressure–temperature phase diagram and the equation of state of beryllium / A. Lazicki, A. Dewaele, P. Loubeyre, M. Mezouar // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86, № 17. – P. 174118.
125. Calculations of high-pressure properties of beryllium: Construction of a multiphase equation of state / L. X. Benedict, T. Ogitsu, A. Trave, C. J. Wu, P. A. Sterne, E. Schwegler // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79, № 6. – P. 064106.
126. 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. – V. 111, № 5. – P. 053503.
127. Effect of anharmonicity on the hcp to bcc transition in beryllium at high-pressure and high-temperature conditions / J.-W. Xian, J. Yan, H.-F. Liu, T. Sun, G.-M. Zhang, X.-Y. Gao, H.-F. Song // *Phys. Rev. B.* – 2019. – V. 99, № 6. – P. 064102.
128. Wu J., Gonzalez-Cataldo F., Militzer B. High-pressure phase diagram of beryllium from ab initio free-energy calculations // *Phys. Rev. B.* – 2021. – V. 104, № 1. – P. 014103.
129. McCoy C. A., Knudson M. D., Desjarlais M. P. Sound velocity, shear modulus, and shock melting of beryllium along the Hugoniot // *Phys. Rev. B.* – 2019. – V. 100, № 5. – P. 054107.
130. Experimental observation of open structures in elemental magnesium at terapascal pressures / M. G. Gorman, S. Elatresh, A. Lazicki, M. M. E. Cormier, S. A. Bonev, D. McGonegle, R. Briggs, A. L. Coleman, S. D. Rothman, L. Peacock, J. V. Bernier, F. Coppari, D. G. Braun, J. R. Rygg, D. E. Fratanduono, R. Hoffmann, G. W. Collins, J. S. Wark, R. F. Smith, J. H. Eggert, M. I. McMahon // *Nat. Phys.* – 2022. – V. 18. – P. 1307-1311.
131. Olijnyk H., Holzappel W. B. High-pressure structural phase transformation in Mg, // *Phys. Rev. B.* – 1985. – V. 31, № 7. – P. 4682-4683.
132. Equation of state and high-pressure/high-temperature phase diagram of magnesium / G. W. Stinton, S. G. MacLeod, H. Cynn, D. Errandonea, W. J. Evans, J. E. Proctor, Y. Meng, M. I. McMahon // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90, № 13. – P. 134105.
133. Crystal Structures and Exotic Behavior of Magnesium under Pressure / P. Li, G. Gao, Y. Wang, Y. Ma // *J. Phys. Chem. C* – 2010. – V. 114. – P. 21745-21749.

134. Yao Y., Klug D. D. Reconstructive structural phase transitions in dense Mg // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2012. – V. 24, № 26. – P. 265401.
135. Study of the phase transformations and equation of state of magnesium by synchrotron x-ray diffraction / D. Errandonea, Y. Meng, D. Häusserman, T. Uchida // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V. 15, № 8. – P. 1277-1289.
136. McMahan A. K., Moriarty J. A., Structural phase stability in third-period simple metals // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 27, № 6. – P. 3235-3251.
137. Theoretical Confirmation of the High Pressure Simple Cubic Phase in Calcium / R. Ahuja, O. Eriksson, J. M. Wills, B. Johansson // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – V. 75, № 19. – P. 3473-3476.
138. Pickard C. J., Needs R. J., Aluminium at terapascal pressures // *Nat. Mater.* – 2010. – V. 9. – P. 624-627.
139. Exotic behavior and crystal structures of calcium under pressure / A. R. Oganov, Y. Ma, Y. Xue, I. Errea, A. Bergara, A. O. Lyakhova // *PNAS* – 2010. – V. 107, № 17. – P. 7646-7651.
140. Weak coulomb correlations stabilize the electride high-pressure phase of elemental calcium / D. Novoselov, D. Korotin, A. Shorikov, A. Oganov, V. Anisimov // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2020. – V. 32, № 44. – P. 445501.
141. Madsen G. K. H., Blaha P., Schwarz K. On the existence of non-nuclear maxima in simple metals // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117, № 17. – P. 8030-8035.
142. Lam P. K., Cohen M. L. Calculation of high-pressure phases of Al // *Phys. Rev. B.* – 1983. – V. 27, № 10. – P. 5986-5991.
143. Boettger J. C., Trickey S. B. High-precision calculation of the equation of state and crystallographic phase stability for aluminum // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 53, № 6. – P. 3007-3012.
144. Динамика решётки и фазовая диаграмма алюминия при высоких давлениях / Ю. Б. Кудасов, О. М. Сурдин, А. С. Коршунов, В. Н. Павлов, Н. В. Фролова, Р. С. Кузин // *ЖЭТФ.* – 2013. – Т. 144, № 4. – с. 765-773.
145. Sjostrom T., Crockett S., Rudin S. Multiphase aluminum equations of state via density functional theory // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 94, № 14. – P. 144101.
146. 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. – V. 96, № 4. – P. 045505.

147. Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures / A. Dewaele, P. Loubeyre, F. Occelli, O. Marie, M. Mezouar // *Nat. Commun.* – 2018. – V. 9. – P. 2913.
148. Structural phase transitions in aluminium above 320 GPa / G. Fiquet, C. Narayana, C. Bellin, A. Shukla, I. Estève, A. L. Ruoff, G. Garbarino, M. Mezouar // *Comptes Rendus Geosci.* – 2019. – V. 351, №2-3. – P. 243-252.
149. Measurement of Body-Centered-Cubic Aluminum at 475 GPa / D. N. Polsin, D. E. Fratanduono, J. R. Rygg, A. Lazicki, R. F. Smith, J. H. Eggert, M. C. Gregor, B. H. Henderson, J. A. Delettrez, R. G. Kraus, P. M. Celliers, F. Coppari, D. C. Swift, C. A. McCoy, C. T. Seagle, J.-P. Davis, S. J. Burns, G.W. Collins, T. R. Boehly // *Phys. Rev. Lett.* – 2017. – V. 119, № 17. – P. 175702.
150. Hellwege K.-H., Madelung O. (Eds.) *Phonon States of Elements. Electron States and Fermi Surfaces of Alloys* / Berlin: Springer, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 13 Pt. a, 1981.
151. Somayazulu M., Häusermann D., Shen G., Prakapenka V. X-ray diffraction and Raman studies of beryllium: Static and elastic properties at high pressures / W. J. Evans, M. J. Lipp, H. Cynn, C. S. Yoo // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72, № 9. – P. 094113.
152. Transparent dense sodium / Y. Ma, M. Eremets, A. R. Oganov, Y. Xie, I. Trojan, S. Medvedev, A. O. Lyakhov, M. Valle, V. Prakapenka // *Nature.* – 2009. – V. 458. – P. 182-185.
153. Mutlu R. H. Calculated high-pressure-induced electronic and structural phase transitions in Sr and Yb up to 50 kbar // *Phys. Rev. B.* – 1996. – V. 54, № 23. – P. 16321-16324.
154. Максимов Е. Г., Магницкая М. В., Фортвов В. Е. Непростое поведение простых металлов при высоких давлениях // *УФН* – 2005. – Т. 175, № 8. – с. 793-813.
155. Olijnyk H., Comment on “Study of the phase transformations and equation of states of magnesium by synchrotron x-ray diffraction” // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – V. 16, № 47. – P. 8791-8793.
156. Christensen N. E., Novikov D. L. High-pressure phases of the light alkali metals // *Solid State Commun.* – 2001. – V. 119. – P. 477-490.
157. Beason M. T., Mandal A., Jensen B. J. Direct observation of the hcp-bcc phase transition and melting along the principal Hugoniot of Mg // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V. 101, № 2. – P. 024110.

158. Beason M. T., Jensen B. J., Crockett S. D. Shock melting and the hcp-bcc phase boundary of Mg under dynamic loading // *Phys. Rev. B.* – 2021. – V. 104, № 14. – P. 144106.
159. Marsh S. P. *LASL Shock Hugoniot Data* / Berkeley, CA: University of California Press, 1980.
160. Трунин Р. Ф. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ / Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006.
161. Dewaele A., Loubeyre P., Mezouar M. Equations of state of six metals above 94 GPa // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70, № 9. – P. 094112.
162. Mitchell A. C., Nellis W. J. Shock compression of aluminum, copper, and tantalum // *J. Appl. Phys.* – 1981. – V. 52, № 5. – P. 3363-3374.
163. Pressure and temperature dependence of shear modulus and yield strength for aluminum, copper, and tungsten under shock compression / J. Peng, F. Jing, D. Li, L. Wang // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98, № 1. – P. 013508.
164. Shaner J. W., Brown J. M., McQueen R. G. *High Pressure in Science and Technology* / North Holland, Amsterdam, 1984.
165. Beryllium's monocrystal and polycrystal elastic constants / A. Migliori, H. Ledbetter, D. J. Thoma, T. W. Darling // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95, № 5. – P. 2436-2440.
166. Slutsky L. J., Garland C. W. Elastic constants of magnesium from 4.2 K to 300 K // *Phys. Rev.* – 1957. – V. 107, № 4. – P. 972-976.
167. Kamm G. N., Alers G. A. Low-temperature elastic moduli of aluminum // *J. Appl. Phys.* – 1964. – V. 35, № 2. – P. 327-330.
168. Chhabildas L. C., Wise J. L., Asay J. R. Reshock and release behavior of beryllium // *AIP Conf. Proc.* – 1982. – V. 78. – P. 422-426.
169. Результаты измерений скорости звука и коэффициента Пуассона в бериллии на ударной адиабате / Д. В. Крючков, В. И. Скоков, А. Н. Малышев, Д. Н. Замотаев, В. В. Барабин, Е. В. Кошатова, А. Н. Катыхов // *Труды международной конференции XXI Харитоновские тематические научные чтения. Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны.* – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2019. – с. 344-350.
170. Knudson M. D. Megaamps, megagauss, and megabars: Using the Sandia Z Machine to perform extreme material dynamics experiments // *AIP Conf. Proc.* – 2012. – V. 1426. – P. 35-42.

171. Совмещение фотоэлектрической и лазерно-гетеродинной методик для измерения скоростей звука в ударно-сжатых металлах / Е. А. Козлов, Д. Г. Панкратов, Д. П. Кучко, А. К. Якунин, А. Г. Попцов, М. А. Ральников // Приборы и техника эксперимента – 2017. – № 1. – с. 95-103.
172. Duffy T. S., Ahrens T. J. Sound velocities at high pressure and temperature and their geophysical implications // J. Geophys. Res. – 1992. – V. 97, № B4. – P. 4503-4520.
173. Изозэнтропическая сжимаемость алюминия, меди, свинца и железа при высоких давлениях / Л. В. Альтшулер, С. Б. Кормер, М. И. Бражник, М. П. Сперанская, А. И. Фунтиков // ЖЭТФ. – 1960. – Т. 38, № 4. – с. 1061-1073.
174. Sound velocity and release behavior of shock-compressed LY12 Al / Y.-Y. Yu, H. Tan, C.-D. Dai, J.-B. Hu, D.-N. Chen // Chin. Phys. Lett. – 2005. – V. 22, № 7. – P. 1742-1745.
175. The phase diagrams of beryllium and magnesium oxide at megabar pressures / J. Wu, F. Gonzalez-Cataldo, F. Soubiran, B. Militzer // J. Phys.: Condens. Matter. – 2022. – V. 34, № 14. – P. 144003.
176. Cold melting of beryllium: Atomistic view on Z-machine experiments / V. V. Dremov, A. A. Rykounov, F. A. Sapozhnikov, A. V. Karavaev, S. V. Yakovlev, G. V. Ionov, M. V. Ryzhkov // J. Appl. Phys. – 2015. – V. 118, № 3. – P. 035901.
177. Coe J. D., Rudin S. P., Maiorov B. Multiphase Equation of State and Thermoelastic Data for Polycrystalline Beryllium // AIP Conf. Proc. – 2020. – V. 2272. – P. 070009.
178. Stabilization of body-centred cubic iron under inner-core conditions / A. B. Belonoshko, T. Lukinov, J. Fu, J. Zhao, S. Davis, S. I. Simak // Nat. Geosci. – 2017. – V. 10. – P. 312.
179. Mehta S., Price G. D., Alfè D. Ab initio thermodynamics and phase diagram of solid magnesium: A comparison of the LDA and GGA // J. Chem. Phys. – 2006. – V. 125. – P. 194507.
180. Moriarty J., Althoff J. D. First-principles temperature-pressure phase diagram of magnesium // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 51, № 9. – P. 5609-5616.
181. Urtiew P. A., Grover R. The Melting Temperature of Magnesium Under Shock Loading // J. Appl. Phys. – 1977. – V. 48, № 3. – P. 1122-1126.
182. Melting curve of magnesium up to 460 GPa from ab initio molecular dynamics simulations / C. Cui, J. Xian, H. Liu, F. Tian, X. Gao, H. Song // J. Appl. Phys. – 2022. – V. 131, № 19. – P. 195901.

183. Errandonea D., Boehler R., Ross M. Melting of the alkaline-earth metals to 80 GPa // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 65, № 1. – P. 012108.
184. Melting of Dense Sodium / E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. Somayazulu, R. J. Hemley, H.-K. Mao // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 94, № 18. – P. 185502.
185. Cold melting and solid structures of dense lithium / C. L. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M. I. McMahon, M. Hanfland, S. Evans, M. Guthrie, S. V. Sinogeikin, H.-K. Mao // *Nat. Phys.* – 2011. – V. 7. – P. 211-214.
186. 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. Yu. Khromov // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 61, № 21. – P. 14420-14424.
187. Errandonea D. The melting curve of ten metals up to 12 GPa and 1600 K // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108, № 3. – P. 033517.
188. Boehler R., Ross M. Melting curve of aluminum in a diamond cell to 0.8 Mbar: implications for iron // *Earth and Planet. Sci. Lett.* – 1997. – V. 153. – P. 223-227.
189. Hanstrom A., Lazor P. High pressure melting and equation of state of aluminum // *J. Alloys Comp.* – 2000. – V. 305. – P. 209-215.
190. Polymorphism of gold under laser-based ramp compression to 690 GPa / S. K. Han, R. F. Smith, D. Kim, J. K. Wicks, J. R. Rygg, A. Lazicki, J. H. Eggert, T. S. Duffy // *Phys. Rev. B.* – 2021. – V. 103, № 18. – P. 184109.
191. Extended X-ray absorption fine structure of dynamically-compressed copper up to 1 terapascal / H. Sio, A. Krygier, D. G. Braun, R. E. Rudd, S. A. Bonev, F. Coppari, M. Millot, D. E. Fratanduono, N. Bhandarkar, M. Bitter, D. K. Bradley, P. C. Efthimion, J. H. Eggert, L. Gao, K. W. Hill, R. Hood, W. Hsing, N. Izumi, G. Kemp, B. Koziowski, O. L. Landen, K. Le Galloudec, T. E. Lockard, A. Mackinnon, J. M. McNaney, N. Ose, H.-S. Park, B. A. Remington, M. B. Schneider, S. Stoupin, D. B. Thorn, S. Vonhof, C. J. Wu, Y. Ping // *Nat. Commun.* – 2023. – V. 14. – P. 7046.
192. Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar / H.-K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, D. J. Steinberg // *J. Appl. Phys.* – 1978. – V. 49, № 6. – P. 3276-3283.
193. Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations / A. Dewaele, M. Torrent, P. Loubeyre, M. Mezouar // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78, № 10. – P. 104102.
194. Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности / Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, И. П. Дудолоадов, Е. А. Дынин, Р. Ф. Трунин, Б. С. Чекин // *ПМТФ* – 1981. – № 2. – с. 3-34.

195. 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 // *AIP Conf. Proc.* – 2000. – V. 505. – P. 483-488.
196. Hugoniot measurement of gold at high pressures of up to 580 GPa / M. Yokoo, N. Kawai, K. G. Nakamura, K. Kondo // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92, № 5. – P. 051901.
197. Theoretical investigation of the Cu EOS standard / C. W. Greeff, J. C. Boettger, M. J. Graf, J. D. Johnson // *J. Phys. Chem. Solids* – 2006. – V. 67. – P. 2033-2040.
198. Boettger J. C. Theoretical Calculation of the Zero-Temperature Isotherm and Phase Stability of Silver up to 2 Gbar Using the Linear Combinations of Gaussian Type Orbitals Method // *Int. J. Quantum Chem.* – 2012. – V. 112. – P. 3822.
199. Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond / N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, N. A. Solopova et al // *Sci. Adv.* – 2016. – V. 2. – P. e1600341.
200. Measurement of Body-Centered Cubic Gold and Melting under Shock Compression / R. Briggs, F. Coppari, M. G. Gorman, R. F. Smith, S. J. Tracy, A. L. Coleman, A. Fernandez-Panella, M. Millot, J. H. Eggert, D. E. Fratanduono // *Phys. Rev. Lett.* – 2019. – V. 123, № 4. – P. 045701.
201. Structural Transformation and Melting in Gold Shock Compressed to 355 GPa / S. M. Sharma, S. J. Turneaure, J. M. Winey, Y. Li, P. Rigg, A. Schuman, N. Sinclair, Y. Toyoda, X. Wang, N. Weir, J. Zhang, Y. M. Gupta // *Phys. Rev. Lett.* – 2019. – V. 123, № 4. – P. 045702.
202. What Determines the fcc-bcc Structural Transformation in Shock Compressed Noble Metals? / S. M. Sharma, S. J. Turneaure, J. M. Winey, Y. M. Gupta // *Phys. Rev. Lett.* – 2020. – V. 124, № 23. – P. 235701.
203. Transformation of shock-compressed copper to the body-centered-cubic structure at 180 GPa / S. M. Sharma, S. J. Turneaure, J. M. Winey, Y. M. Gupta // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V. 102, № 2. – P. 020103(R).
204. Quantitative measurements of density in shock-compressed silver up to 330 GPa using x-ray diffraction / A. L. Coleman, S. Singh, C. E. Vennari, R. F. Smith, T. J. Volz, M. G. Gorman, S. M. Clarke, J. H. Eggert, F. Coppari, D. E. Fratanduono, R. Briggs // *J. Appl. Phys.* – 2022. – V. 131, № 1. – P. 015901.
205. Experimental and theoretical examination of shock-compressed copper through the fcc to bcc to melt phase transitions / M. Sims, R. Briggs, T. J. Volz, S. Singh, S. Hamel,

- A. L. Coleman, F. Coppari, D. J. Erskine, M. G. Gorman, B. Sadigh, J. Belof, J. H. Eggert, R. F. Smith, J. K. Wicks // *J. Appl. Phys.* – 2022. – V. 132, № 7. – P. 075902.
206. Gunnarsson O., Lundqvist B. Exchange and correlation energy of an inhomogeneous electron gas at metallic densities // *Phys. Rev. B.* – 1976. – V. 13, № 10. – P. 4274-4298.
207. Atoms, molecules, solids, and surface: 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. – V. 46, № 11. – P. 6671-6687.
208. Perdew J. P. in *Electronic Structure of Solids '91*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig / Berlin: Akademie Verlag, 1991, P. 11.
209. Bell P. M., Xu J. A., Mao H.-K. *Shock Waves in Condensed Matter*, edited by Y. M. Gupta / New York and London: Plenum Press, 1986, P. 125.
210. Смирнов Н. А. Первопринципные расчёты упругих и термодинамических свойств золота под давлением // Труды международной конференции XVIII Харитоновские тематические научные чтения. Проблемы физики высоких плотностей энергии. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2017. – т. 1. – с. 460-465.
211. Probing the Solid Phase of Noble Metal Copper at Terapascal Conditions / D. E. Fratanduono, R. F. Smith, S. J. Ali, D. G. Braun, A. Fernandez-Pañella, S. Zhang, R. G. Kraus, F. Coppari, J. M. McNaney, M. C. Marshall, L. E. Kirch, D. C. Swift, M. Millot, J. K. Wicks, J. H. Eggert // *Phys. Rev. Lett.* – 2020. – V. 124, № 1. – P. 015701.
212. Динамическое сжатие пористых металлов и уравнения состояния с переменной теплоёмкостью при высоких температурах / С. Б. Кормер, А. И. Фунтиков, В. Д. Урлин, А. Н. Колесникова // *ЖЭТФ.* – 1962. – Т. 42, № 3. – с. 686-702.
213. The ultrahigh pressure stability of silver: An experimental and theoretical study / E. F. O'Bannon, M. J. Lipp, J. S. Smith, Y. Meng, P. Söderlind, D. Young, Zs. Jenei // *J. Appl. Phys.* – 2021. – V. 129, № 12. – P. 125901.
214. Takemura K., Dewaele A. Isothermal equation of state for gold with a He-pressure medium // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 78, № 10. – P. 104119.
215. Intercomparison of pressure standards (Au, Pt, Mo, MgO, NaCl and Ne) to 2.5 Mbar / S. M. Dorfman, V. B. Prakapenka, Y. Meng, T. S. Duffy // *J. Geophys. Res.* – 2012. – V. 117. – P. B08210.
216. Establishing gold and platinum standards to 1 terapascal using shockless compression / D. E. Fratanduono, M. Millot, D. G. Braun, S. J. Ali, A. Fernandez-

- Panella, C. T. Seagle, J.-P. Davis, J. L. Brown, Y. Akahama, R. G. Kraus, M. C. Marshall, R. F. Smith, E. F. O'Bannon III, J. M. McNaney, J. H. Eggert // *Science*. – 2021. – V. 372, № 6546. – P. 1063-1068.
217. Method to determine the melting temperatures of metals under megabar shock pressures / H. Tan, C. D. Dai, L. Y. Zhang, C. H. Xu // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87, № 22. – P. 221905.
218. Chijioke A. D., Nellis W. J., Silvera I. F. High-pressure equations of state of Al, Cu, Ta, and W // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98, № 7. – P. 073526.
219. Baty S. R., Burakovsky L., Errandonea D. Ab Initio Phase Diagram of Copper // *Crystals* – 2021. – V. 11. – P. 537.
220. High pressure generation using double-stage diamond anvil technique: problems and equations of state of rhenium / T. Sakaia, T. Yagi, T. Irifune, H. Kadobayashi, N. Hirao, T. Kunimoto, H. Ohfuji, S. Kawaguchi-Imada, Y. Ohishi, S. Tateno, K. Hirose // *High Press. Res.* – 2018. – V. 38. – P. 107.
221. Wallace M. K., Winey J. M., Gupta Y. M. Shock compression of silver to 300 GPa: Wave profile measurements and melting transition // *Phys. Rev. B*. – 2021. – V. 104, № 1. – P. 014101.
222. Wallace M. K., Winey J. M., Gupta Y. M. Sound speed measurements in silver shock compressed to 300 GPa: Solid-state transition, melting, and liquid-state response // *Phys. Rev. B*. – 2021. – V. 104, № 21. – P. 214106.
223. Baty S. R., Burakovsky L., Errandonea D. Ab initio phase diagram of silver *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2021. – V. 33, № 48. – P. 485901.
224. Kerley G. I. Equations of State for Be, Ni, W, and Au. Sandia Report SAND2003-3784. – Sandia National Laboratories, 2003.
225. Heinz D. L., Jeanloz R. The equation of state of the gold calibration standard // *J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 55, № 4. – P. 885-893.
226. Overton W. C., Jr., Gaffney J. Temperature Variation of the Elastic Constants of Cubic Elements. I. Copper // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 98, № 4. – P. 969-977.
227. Neighbours J. R., Alers G. A. Elastic Constants of Silver and Gold // *Phys. Rev.* – 1958. – V. 111, № 3. – P. 707-712.
228. Алексеев Ю. Л. Осциллографический метод измерения скорости звука по боковой разгрузке // *ПМТФ* – 1980. – № 2. – с. 114-116.
229. Sound Velocity Measurements at High Pressures / P. W. Montgomery, C. Montgomery, D. A. Wald, J. L. S. Bellin // *Rev. Sci. Instrum.* – 1967. – V. 38, № 8. – P. 1073-1076.

230. Lattice strains in gold and rhenium under nonhydrostatic compression to 37 GPa / T. S. Duffy, G. Shen, D. L. Heinz, J. Shu, Y. Ma, H.-K. Mao, R. J. Hemley, A. K. Singh // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60, № 22. – P. 15063-15073.
231. Melting curve of copper measured to 16 GPa using a multi-anvil press / H. Brand, D. P. Dobson, L. Vočadlo, I. G. Wood // *High Press. Res.* – 2006. – V. 26, № 3. – P. 185-191.
232. 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. – V. 95, № 16. – P. 167801.
233. Z methodology for phase diagram studies: platinum and tantalum as examples / L. Burakovsky, S. P. Chen, D. L. Preston, D. G. Sheppard // *J. Phys.: Conf. Series* – 2014. – V. 500. – P. 162001.
234. Alfè D., Cazorla C., Gillan M. J. The kinetics of homogeneous melting beyond the limit of superheating // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 135. – P. 024102.
235. Karavaev A. V., Dremov V. V., Pravishkina T. A. Precise calculation of melting curves by molecular dynamics // *Comput. Mater. Sci.* – 2016. – V. 124. – P. 335-343.
236. Geng M., Mohn C. E. Influence of electronic entropy on Hellmann-Feynman forces in ab initio molecular dynamics with large temperature changes // *Phys. Rev. B.* – 2023. – V. 108, № 13. – P. 134110.
237. Akella J., Kennedy G. C. Melting of Gold, Silver, and Copper - Proposal for a New High-Pressure Calibration Scale // *J. Geophys. Res.* – 1971. – V. 76, № 20. – P. 4969-4977.
238. Lyzenga G. A. Shock temperatures of materials: experiments and applications to the high pressure equation of state. – PhD thesis California Institute of Technology, Pasadena, 1980, p. 66.
239. Detection of melting by in-situ observation of spherical-drop formation in laser-heated diamond-anvil cells / T. Pippinger, L. Dubrovinsky, K. Glazyrin, R. Miletich, N. Dubrovinskaia // *Fis. Tierra* – 2011. – V. 23. – P. 29-41.
240. Determination of the melting curve of gold up to 110 GPa / G. Weck, V. Recoules, J.-A. Queyroux, F. Datchi, J. Bouchet, S. Ninet, G. Garbarino, M. Mezouar, Loubeyre P. // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V. 101, № 1. – P. 014106.
241. The laser shock station in the dynamic compression sector. I / X. Wang, P. Rigg, J. Sethian, N. Sinclair, N. Weir, B. Williams, J. Zhang, J. Hawreliak, Y. Toyoda, Y. Gupta, Y. Li, D. Broege, J. Bromage, R. Earley, D. Guy, J. Zuegel // *Rev. Sci. Instrum.* – 2019. – V. 90, № 5. – P. 053901.

242. X-ray diffraction measurements and pressure determination in nanosecond compression of solids up to 600 GPa / F. Coppari, D. E. Fratanduono, M. Millot, R. G. Kraus, A. Lazicki, J. R. Rygg, R. F. Smith, J. H. Eggert // *Phys. Rev. B.* – 2022. – V. 106, № 13. – P. 134105.
243. Söderlind P. Comment on "Theoretical prediction of phase transition in gold" // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, № 17. – P. 176201.
244. Jarlborg T. Spin fluctuations, electron-phonon coupling and superconductivity in near-magnetic elementary metals - Fe, Co, Ni and Pd // *Physica C* – 2003. – V. 385. – P. 513-524.
245. Stability of ferromagnetism in Fe, Co, and Ni metals under high pressure with GGA and GGA+U / Y. S. Mohammed, Y. Yan, H. Wanga, K. Li, X. Dua // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2010. – V. 322. – P. 653-657.
246. Hirao N., Akahama Y., Ohishi Y. Equations of state of iron and nickel to the pressure at the center of the Earth // *Matter Radiat. Extremes.* – 2022. – V. 7, № 3. – P. 038403.
247. High-pressure thermodynamic, electronic and magnetic properties of Ni / J. Xie, S. P. Chen, H. V. Brand, R. L. Rabie // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2000. – V. 12, № 42. – P. 8953-8962.
248. X-Ray magnetic circular dichroism measurements in Ni up to 200 GPa: Resistant ferromagnetism / R. Torchio, Y. O. Kvashnin, S. Pascarelli, O. Mathon, C. Marini, L. Genovese, P. Bruno, G. Garbarino, A. Dewaele, F. Occelli, P. Loubeyre // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107, № 23. – P. 237202.
249. Hyperfine splitting and room-temperature ferromagnetism of Ni at multimegabar pressure / I. Sergueev, L. Dubrovinsky, M. Ekholm, O. Yu. Vekilova, A. I. Chumakov, M. Zając, V. Potapkin, I. Kantor, S. Bornemann, H. Ebert, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, R. Rüffer // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 111, № 15. – P. 157601.
250. Lazor P., Shen G., Saxena S. K. Laser-Heated Diamond Anvil Cell Experiments at High Pressure: Melting Curve of Nickel up to 700 kbar // *Phys. Chem. Miner.* – 1993. – V. 20. – P. 86-90.
251. Errandonea D. High-pressure melting curves of the transition metals Cu, Ni, Pd, and Pt // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 87, № 5. – P. 054108.
252. Pozzo M., Alfè D. Melting curve of face-centered-cubic nickel from first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 88, № 2. – P. 024111.
253. Урлин В. Д. Плавление при сверхвысоких давлениях, полученных в ударной волне // *ЖЭТФ.* – 1965. – V. 49, № 2. – P. 485-492.

254. The melting curve of Ni to 1 Mbar / O. T. Lord, I. G. Wood, D. P. Dobson, L. Vočadlo, W. Wang, A. R. Thomson, E. T. H. Wann, G. Morard, M. Mezouar, M. J. Walter // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2014. – V. 408. – P. 226-236.
255. 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 // *J. Geophys. Res.: Solid Earth* – 2017. – V. 122. – P. B014807.
256. Cazorla C., Alfè D., Gillan M. J. Zero-temperature generalized phase diagram of the 4d transition metals under pressure // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77, № 22. – P. 224103.
257. Structural and thermodynamic properties of compressed palladium: Ab initio and molecular dynamics study / Z. Liu, J. Yang, L. Cai, F. Jing, D. Alfè // *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83, № 14. – P. 144113.
258. An x-ray study of palladium hydrides up to 100 GPa: Synthesis and isotopic effects / B. Guigue, G. Geneste, B. Leridon, P. Loubeyre // *J. Appl. Phys.* – 2020. – V. 127, № 7. – P. 075901.
259. The equations of state of statically compressed palladium and rhodium / M. Frost, D. Smith, E. E. McBride, J. S. Smith, S. H. Glenzer // *J. Appl. Phys.* – 2023. – V. 134, № 3. – P. 035901.
260. In situ characterization of the high pressure - high temperature melting curve of platinum / S. Anzellini, V. Monteseuro, E. Bandiello, A. Dewaele, L. Burakovsky, D. Errandonea // *Sci. Rep.* – 2019. – V. 9. – P. 13034.
261. Auer S., Frenkel D. Prediction of absolute crystal-nucleation rate in hard-sphere colloids // *Nature.* – 2001. – V. 409. – P. 1020-1023.
262. Influence of pseudocore valence-band hybridization on the crystal-structure phase stabilities of transition metals under extreme compressions / R. Ahuja, P. Söderlind, J. Trygg, J. Melsen, J. M. Wills, B. Johansson, O. Eriksson // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50, № 19. – P. 14690-14693.
263. Compression of FeSi, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>0.95</sub>O, and FeS under the core pressures and implication for light element in the Earth's core / N. Sata, K. Hirose, G. Shen, Y. Nakajima, Y. Ohishi, N. Hirao // *J. Geophys. Res.* – 2010. – V. 115. – P. B09204.
264. van Thiel M. Compendium of shock wave data. Lawrence Livermore Laboratory Report UCRL-50108. – Livermore, 1977.
265. The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 Mbar) / N. C. Holmes, J. A. Moriarty, G. R. Gathers, W. J. Nellis // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 66, № 7. – P. 2962-2967.

266. Turneure S. J., Das P. Vibrational response and temperature of shock-compressed Pt: In situ extended x-ray absorption fine structure measurements to 325 GPa // *Phys. Rev. B.* – 2022. – V. 105, № 17. – P. 174103.
267. Ломоносов И. В. Фазовые диаграммы и термодинамические свойства металлов при высоких давлениях и температурах. Диссертация д.ф.-м.н. – Черноголовка, 1990.
268. Alers G. A., Neighbours J. R., Sato H. Temperature dependent magnetic contributions to the high field elastic constants of nickel and an Fe-Ni alloy // *J. Phys. Chem. Solids* – 1960. – V. 13. – P. 40-55.
269. Rayne J. A. Elastic Constants of Palladium from 4.2-300°K // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 118, № 6. – P. 1545-1549.
270. Macfarlane R. E., Rayne J. A., Jones C. K. Anomalous temperature dependence of shear for platinum // *Phys. Lett.* – 1965. – V. 18, № 2. – P. 91-92.
271. Elastic constants of single-crystal Pt measured up to 20 GPa based on inelastic X-ray scattering: Implication for the establishment of an equation of state / S. Kamada, H. Fukui, A. Yoneda, H. Gomi, F. Maeda, S. Tsutsui, H. Uchiyama, N. Hirao, D. Ishikawa, A. Q. R. Baron // *C. R. Geoscience.* – 2019. – V. 351. – P. 236-242.
272. Brown J. L., Davis J. P., Seagle C. T. Multi-megabar Dynamic Strength Measurements of Ta, Au, Pt, and Ir // *J. Dyn. Behav. Mater.* – 2021. – V. 7. – P. 196-206.
273. Platinum equation of state to greater than two terapascals: Experimental data and analytical models / K. R. Cochrane, P. Kalita, J. L. Brown, C. A. McCoy, J. W. Gluth, H. L. Hanshaw, E. Scoglietti, M. D. Knudson // *Phys. Rev. B.* – 2022. – V. 105, № 22. – P. 224109.
274. Menéndez-Proupin E., Singh A. K. Ab initio calculations of elastic properties of compressed Pt // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, № 5. – P. 054117.
275. Kavner A., Duffy T. S. Elasticity and rheology of platinum under high pressure and nonhydrostatic stress // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68, № 14. – P. 144101.
276. Morgan J. A. The equation of state of platinum to 680 GPa // *High Temp. - High Press.* – 1974. – V. 6. – P. 195-201.
277. Zhang W.-J., Liu Z.-L., Peng Y.-F. Molecular dynamics simulations of the melting curves and nucleation of nickel under pressure // *Physica B* – 2014. – V. 449. – P. 144-149.

278. Entropy Driven Stabilization of Energetically Unstable Crystal Structures Explained from First Principles Theory / P. Souvatzis, O. Eriksson, M. I. Katsnelson, S. P. Rudin // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100, № 9. – P. 095901.
279. Palladium at High Pressure and High Temperature: A Combined Experimental and Theoretical Study / S. R. Baty, L. Burakovsky, D. J. Luscher, S. Anzellini, D. Errandonea // *J. Appl. Phys.* – 2024. – V. 135, № 7 – P. 075103.
280. Body-Centered Cubic Iron-Nickel Alloy in Earth's Core / L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, O. Narygina, I. Kantor, A. Kuznetsov, V. B. Prakapenka, L. Vitos, B. Johansson, A. S. Mikhaylushkin, S. I. Simak, I. A. Abrikosov // *Science.* – 2007. – V. 316. – P. 1880-1883.
281. Zhang B., Wang B., Liu Q. Melting curves of Cu, Pt, Pd and Au under high pressures // *Int. J. Modern Phys. B* – 2016. – V. 30, № 5. – P. 1650013.
282. Belonoshko A. B., Rosengren A. High-pressure melting curve of platinum from ab initio Z method // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85, № 17. – P. 174104.
283. Equations of state of rhodium, iridium and their alloys up to 70 GPa / K. V. Yusenko, S. Khandarkhaeva, T. Fedotenko, A. Pakhomova, S. A. Gromilov, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia // *J. Alloys Compd.* – 2019. – V. 788. – P. 212-218.
284. Strong H. M., Bundy F. P. Fusion Curves of Four Group VIII Metals to 100 000 Atmospheres // *Phys. Rev.* – 1959. – V. 115, № 2. – P. 278-283.
285. Thermal equation of state of rhodium to 191 GPa and 2700 K using double-sided flash laser heating in a diamond anvil cell / J. D. McHardy, C. V. Storm, M. J. Duff, C. M. Lonsdale, G. A. Woolman, M. I. McMahon, N. Giordano, S. G. MacLeod // *Phys. Rev. B.* – 2024. – V. 109, № 9. – P. 094113.
286. Cereniusa Y., Dubrovinsky L. Compressibility measurements on iridium // *J. Alloys Compd.* – 2000. – V. 306. – P. 26-29.
287. Phase stability and electronic structure of iridium metal at the megabar range / V. Monteseuro, J. A. Sans, V. Cuartero, F. Cova, I. A. Abrikosov, W. Olovsson, C. Popescu, S. Pascarelli, G. Garbarino, H. Johan, M. Jonsson, T. Irifune // *Sci. Rep.* – 2019. – V. 9. – P. 8940.
288. Experimental and computational study of the core-level crossing transition in iridium at high pressure / C. V. Storm, G. A. Woolman, C. M. Lonsdale, J. D. McHardy, M. J. Duff, G. J. Ackland, M. I. McMahon // *Phys. Rev. B.* – 2024. – V. 109, № 2. – P. 024101.

289. P–V–T Equation of State of Iridium Up to 80 GPa and 3100 K / S. Anzellini, L. Burakovsky, R. Turnbull, E. Bandiello, D. Errandonea // *Crystals* – 2021. – V. 11. – P. 452.
290. Grussendorff S., Chetty N., Dreysse H. Theoretical studies of iridium under pressure // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V. 15, № 24. – P. 4127-4134.
291. *Ab initio* phase diagram of iridium / L. Burakovsky, N. Burakovsky, M. J. Cawkwell, D. L. Preston, D. Errandonea, S. I. Simak // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 94, № 9. – P. 094112.
292. Luo K., Lu R., Cohen R. E. First-principles thermal equation of state of fcc iridium // *Phys. Rev. B.* – 2023. – V. 107, № 1. – P. 014106.
293. Temperature-dependent lattice dynamics in iridium / D. H. Moseley, S. J. Thebaud, L. R. Lindsay, Y. Cheng, D. L. Abernathy, M. E. Manley, R. P. Hermann // *Phys. Rev. Materials* – 2020. – V. 4, № 11. – P. 113608.
294. Seagle C., Reinhart W., Alexander S., Brown J., Davis J.-P. Shock compression of iridium / in 21st Biennial Conference of the APS Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, 2019.
295. Walker E., Ashkenazi J., Dacorogna M. Elastic moduli of rhodium: Correct prediction by a new theoretical method // *Phys. Rev. B* – 1981. – V. 24, № 4. – P. 2254-2256.
296. Macfarlane R. E., Rayne J. A., Jones C. K. Temperature dependence of elastic moduli of iridium // *Phys. Lett.* – 1966. – V. 20, № 3. – P. 234-235.
297. Errandonea D. Improving the understanding of the melting behaviour of Mo, Ta, and W at extreme pressures // *Physica B* – 2005. – V. 357. – P. 356-364.
298. Methodology for in situ synchrotron X-ray studies in the laserheated diamond anvil cell / M. Mezouar, R. Giampaoli, G. Garbarino, I. Kantor, A. Dewaele, G. Weck, S. Boccato, V. Svitlyk, A. D. Rosa, R. Torchio, O. Mathon, O. Hignette, S. Bauchau // *High Press. Res.* – 2017. – V. 37. – P. 170.
299. Oxidation of High Yield Strength Metals Tungsten and Rhenium in High-Pressure High-Temperature Experiments of Carbon Dioxide and Carbonates / R. Chuliá-Jordán, D. Santamaría-Pérez, T. Marqueño, J. Ruiz-Fuertes, D. Daisenberger // *Crystals* – 2019. – V. 9. – P. 676.
300. High Melting Points of Tantalum in a Laser-Heated Diamond Anvil Cell / A. Dewaele, M. Mezouar, N. Guignot, P. Loubeyre // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104, № 25. – P. 255701.

301. Hrubciak R., Meng Y., Shen G. Microstructures define melting of molybdenum at high pressures // *Nat. Commun.* – 2017. – V. 8. – P. 14562.
302. High-Pressure–High-Temperature Polymorphism in Ta: Resolving an Ongoing Experimental Controversy / L. Burakovsky, S. P. Chen, D. L. Preston, A. B. Belonoshko, A. Rosengren, A. S. Mikhaylushkin, S. I. Simak, J. A. Moriarty // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104, № 25. – P. 255702.
303. Predicted alternative structure for tantalum metal under high pressure and high temperature / Z.-L. Liu, L.-C. Cai, X.-L. Zhang, F. Xi // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114, № 7. – P. 073520.
304. Molybdenum at High Pressure and Temperature: Melting from Another Solid Phase / A. B. Belonoshko, L. Burakovsky, S. P. Chen, B. Johansson, A. S. Mikhaylushkin, D. L. Preston, S. I. Simak, D. C. Swift // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100, № 25. – P. 135701.
305. X-ray diffraction of molybdenum under shock compression to 450 GPa / J. Wang, F. Coppari, R. F. Smith, J. H. Eggert, A. E. Lazicki, D. E. Fratanduono, J. R. Rygg, T. R. Boehly, G. W. Collins, T. S. Duffy // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92, № 17. – P. 174114.
306. X-ray diffraction of molybdenum under ramp compression to 1 TPa / J. Wang, F. Coppari, R. F. Smith, J. H. Eggert, A. E. Lazicki, D. E. Fratanduono, J. R. Rygg, T. R. Boehly, G. W. Collins, T. S. Duffy // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 94, № 10. – P. 104102.
307. Melting of Tantalum at Multimegabar Pressures on the Nanosecond Timescale / R. G. Kraus, F. Coppari, D. E. Fratanduono, R. F. Smith, A. Lazicki, C. Wehrenberg, J. H. Eggert, J. R. Rygg, G. W. Collins // *Phys. Rev. Lett.* – 2021. – V. 126, № 25. – P. 255701.
308. Ramp compression of tantalum to multiterapascal pressures: Constraints of the thermal equation of state to 2.3 TPa and 5000 K / M. G. Gorman, C. J. Wu, R. F. Smith, L. X. Benedict, C. J. Prisbrey, W. Schill, S. A. Bonev, Z. C. Long, P. Söderlind, D. Braun, D. C. Swift, R. Briggs, T. J. Volz, E. F. O'Bannon, P. M. Celliers, D. E. Fratanduono, J. H. Eggert, S. J. Ali, J. M. McNaney // *Phys. Rev. B.* – 2023. – V. 107, № 1. – P. 014109.
309. Cazorla C., Alfè D., Gillan M. J. Constraints on the phase diagram of molybdenum from first-principles free-energy calculations // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85, № 6. – P. 064113.

310. Dynamical stability of Mo under high pressure and high temperature / Z.-Y. Zeng, C.-E. Hu, W. Zhang, Z.-W. Niu, L.-C. Cai // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 116, № 13. – P. 133518.
311. Baty S., Burakovsky L., Preston D. Topological Equivalence of the Phase Diagrams of Molybdenum and Tungsten // *Crystals* – 2020. – V. 10. – P. 20.
312. Yao Y., Klug D. D. Stable structures of tantalum at high temperature and high pressure // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 88, № 5. – P. 054102.
313. Ruoff A. L., Rodriguez C. O., Christensen N. E. Elastic moduli of tungsten to 15 Mbar, phase transition at 6.5 Mbar, and rheology to 6 Mbar // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58, № 6. – P. 2998-3002.
314. Söderlind P., Moriarty J. A. First-principles theory of Ta up to 10 Mbar pressure: Structural and mechanical properties // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, № 17. – P. 10340-10350.
315. Hixson R. S., Fritz J. N. Shock compression of tungsten and molybdenum // *J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 71, № 4. – P. 1721-1728.
316. Equation of state of bcc-Mo by static volume compression to 410 GPa / Y. Akahama, N. Hirao, Y. Ohishi, A. K. Singh // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 116, № 22. – P. 223504.
317. Ramp compression of tantalum to 330 GPa / J. H. Eggert, R. F. Smith, D. C. Swift, R. E. Rudd, D. E. Fratanduono, D. G. Braun, J. A. Hawreliak, J. M. McNaney, G. W. Collins // *High Press. Res.* – 2015. – V. 35. – P. 339.
318. H. Cynn, C.-S. Yoo Equation of state of tantalum to 174 GPa // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59, № 13. – P. 8526-8529.
319. Ultrahigh pressure equation of state of tantalum to 310 GPa / K. C. Burrage, C. S. Perreault, E. K. Moss, J. S. Pigott, B. T. Sturtevant, J. S. Smith, N. Velisavljevic, Y. K. Vohra // *High Press. Res.* – 2019. – V. 39. – P. 489.
320. Molybdenum sound velocity and shear modulus softening under shock compression / J. H. Nguyen, M. C. Akin, R. Chau, D. E. Fratanduono, W. P. Ambrose, O. V. Fat'yanov, P. D. Asimow, N. C. Holmes // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89, № 17. – P. 174109.
321. 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. – V. 62, № 6. – P. 637-640.

322. Shock and release temperatures in molybdenum: Experiment and theory / D. C. Swift, A. Seifert, D. B. Holtkamp, D. A. Clark // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, № 5. – P. 054122.
323. Generalization of the Unified Analytic Melt-Shear Model to Multi-Phase Materials: Molybdenum as an Example / L. Burakovsky, D. J. Luscher, D. Preston, S. Sjøe, D. Vaughan // *Crystals* – 2019. – V. 9. – P. 86.
324. Temperature in molybdenum at high shock pressure: Experiment and theory / X.-l. Zhang, Z.-l. Liu, Y.-j. Gu, L.-c. Cai, F.-q. Jing // *Physica B* – 2008. – V. 403. – P. 3261-3265.
325. Robert G., Dubois V., Legrand P. Using maximum likelihood estimation approach to adjust parameters of multiphase equations of state: Molybdenum as an example // *J. Appl. Phys.* – 2022. – V. 131, № 10. – P. 105901.
326. Sound velocity of tantalum under shock compression in the 18–142 GPa range / F. Xi, K. Jin, L. Cai, H. Geng, Y. Tan, J. Li // *J. Appl. Phys.* – 2015. – V. 117, № 18. – P. 185901.
327. Tantalum sound velocity under shock compression / M. C. Akin, J. H. Nguyen, M. A. Beckwith, R. Chau, W. P. Ambrose, O. V. Fat'yanov, P. D. Asimow, N. C. Holmes // *J. Appl. Phys.* – 2019. – V. 125, № 14. – P. 145903.
328. Brown J. M., Shaner J. W. Rarefaction velocities in shocked tantalum and the high pressure melting point // *Shock Waves in Condensed Matter-1983* / Elsevier Science Publishers B. V., 1984, Chapter II : 17, P. 91-94.
329. Verma A. K., Rao R. S., Godwal B. K. Theoretical solid and liquid state shock Hugoniot of Al, Ta, Mo and W // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – V. 16, № 28. – P. 4799-4809.
330. Dickinson J. M., Armstrong P. E. Temperature Dependence of the Elastic Constants of Molybdenum // *J. Appl. Phys.* – 1967. – V. 38, № 2. – P. 602-606.
331. Featherston F. H., Neighbours J. R. Elastic constants of tantalum, tungsten, and molybdenum // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 130, № 4. – P. 1324-1333.
332. Impulsive stimulated light scattering at high pressure - precise determination of elastic constants of opaque materials / J. C. Crowhurst, J. M. Zaug, E. H. Abramson, J. M. Brown, D. W. Ahre // *High Press. Res.* – 2003. – V. 23, № 3. – P. 373-377.
333. Single crystal elasticity and equation of state of tantalum up to 54 GPa / H. Fukui, A. Yoneda, S. Kamada, H. Uchiyama, N. Hirao, A. Q. R. Baron // *J. Appl. Phys.* – 2022. – V. 132, № 5. – P. 055902.

334. Elasticity, shear strength, and equation of state of molybdenum and gold from x-ray diffraction under nonhydrostatic compression to 24 GPa / T. S. Duffy, G. Shen, J. Shu, H.-K. Mao, R. J. Hemley, A. K. Singh // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86, № 12. – P. 6729-6736.
335. Solid phase stability of molybdenum under compression: Sound velocity measurements and first-principles calculations / X. Zhang, Z. Liu, K. Jin, F. Xi, Y. Yu, Y. Tan, C. Dai, L. Cai // *J. Appl. Phys.* – 2015. – V. 117, № 5. – P. 054302.
336. Lukinov T., Simak S. I., Belonoshko A. B. Sound velocity in shock compressed molybdenum obtained by ab initio molecular dynamics // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92, № 6. – P. 060101(R).
337. Klepeis J. E. Shear softening in tantalum at megabar pressures / D. Antonangeli, D. L. Farber, A. H. Said, L. R. Benedetti, C. M. Aracne, A. Landa, P. Söderlind // *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82, № 13. – P. 132101.
338. Sound velocity measurements of tantalum under shock compression in the 10-110 GPa range / J. Hu, C. Dai, Y. Yu, Z. Liu, Y. Tan, X. Zhou, H. Tan, L. Cai, Q. Wu // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111, № 3. – P. 033511.
339. Measurements of sound velocities in shock-compressed tantalum and LY12 Al / Y. Yu, H. Tan, J. Hu, C. Dai, D. Chen // *Explosion and Shock Waves* – 2006. – V. 6. – P. 486-491.
340. Experimental and theoretical studies on the elasticity of tungsten to 13 GPa / X. Qi, N. Cai, T. Chen, S. Wang, B. Li // *J. Appl. Phys.* – 2018. – V. 124, № 7. – P. 075902.
341. X-ray diffraction measurements of Mo melting to 119 GPa and the high pressure phase diagram / D. Santamaria-Perez, M. Ross, D. Errandonea, G. D. Mukherjee, M. Mezouar, R. Boehler // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. – P. 124509.
342. Haskins J. B., Moriarty J. A., Hood R. Q. Polymorphism and melt in high-pressure tantalum // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86, № 22. – P. 224104.
343. Верецагин Л. Ф. Избранные труды. Твердое тело при высоких давлениях: сборник / М.: Наука, 1981. – с. 148.
344. Development of a simultaneous Hugoniot and temperature measurement for preheated-metal shock experiments: Melting temperatures of Ta at pressures of 100 GPa / J. Li, X. Zhou, J. Li, Q. Wu, L. Cai, C. Dai // *Rev. Sci. Instrum.* – 2012. – V. 83, № 5. – P. 053902.
345. Dai C., Hu J., Tan H. Hugoniot temperatures and melting of tantalum under shock compression determined by optical pyrometry // *J. Appl. Phys.* – 2009. – V. 106, № 4. – P. 043519.

346. A new wide-range equation of state for tungsten / J. H. Carpenter, M. P. Desjarlais, A. E. Mattsson, K. Cochrane // Sandia Report SAND2008-1415C. – Sandia National Laboratories, 2008.
347. Верецагин Л. Ф. Избранные труды. Твердое тело при высоких давлениях: сборник / М.: Наука, 1981. – с. 134.
348. Scanning the Melting Curve of Tungsten by a Submicrosecond Wire-Explosion Experiment / A. Kloss, H. Hess, H. Schneidenbach, R. Grossjohann // Int. J. Thermophys. – 1999. – V. 20, № 4. – P. 1199-1209.
349. X-Ray Diffraction of Solid Tin to 1.2 TPa / A. Lazicki, J. R. Rygg, F. Coppari, R. Smith, D. Fratanduono, R. G. Kraus, G.W. Collins, R. Briggs, D. G. Braun, D. C. Swift, J. H. Eggert // Phys. Rev. Lett. – 2015. – V. 115, № 7. – P. 075502.
350. Dense close-packed phase of tin above 157 GPa observed experimentally via angle-dispersive x-ray diffraction / A. Salamat, G. Garbarino, A. Dewaele, P. Bouvier, S. Petitgirard, C. J. Pickard, P. F. McMillan, M. Mezouar // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84, № 10. – P. 140104(R).
351. High-pressure structural transformations of Sn up to 138 GPa: Angle-dispersive synchrotron x-ray diffraction study / A. Salamat, R. Briggs, P. Bouvier, S. Petitgirard, A. Dewaele, M. E. Cutler, F. Corà, D. Daisenberger, G. Garbarino, P. F. McMillan // Phys. Rev. B. – 2013. – V. 88, № 10. – P. 104104.
352. Evidence of polymorphic transformations of Sn under high pressure / Q.-M. Jing, Y.-H. Cao, Y. Zhang, S.-R. Li, Q. He, Q.-Y. Hou, S.-G. Liu, L. Liu, Y. Bi, H.-Y. Geng, Q. Wu // Chin. Phys. B – 2016. – V. 25, № 12. – P. 120702.
353. High-pressure melting behavior of tin up to 105 GPa / R. Briggs, D. Daisenberger, O. T. Lord, A. Salamat, E. Bailey, M. J. Walter, P. F. McMillan // Phys. Rev. B. – 2017. – V. 95, № 5. – P. 054102.
354. Structural transitions in elemental tin at ultra high pressures up to 230 GPa / A. G. Gavriliuk, I. A. Troyan, A. G. Ivanova, S. N. Aksenov, S. S. Starchikov, I. S. Lyubutin, W. Morgenroth, K. V. Glazyrin, M. Mezouar // Письма в ЖЭТФ. – 2017. – т. 106, № 11-12. – с. 702-703.
355. Mabire C., Hereil P.-L. Shock induced polymorphic transition and melting of tin up to 53 GPa (experimental study and modelling) // J. Phys. IV France – 2000. – V. 10. – P. 749-754.
356. Hereil P.-L., Mabire C. Temperature Measurement of Tin under Shock Compression // AIP Conf. Proc. – 2002. – V. 620. – P. 1235-1238.

357. Shock-induced phase transition of Tin: Experimental study with velocity and temperature measurements / C. Chauvin, Z. Bouchkour, F. Sinatti, J. Petit // AIP Conf. Proc. – 2017. – V. 1793. – P. 060013.
358. High-pressure melt curve of shockcompressed tin measured using pyrometry and reflectance techniques / B. M. La Lone, P. D. Asimow, O. V. Fat'yanov, R. S. Hixon, G. D. Stevens, W. D. Turley, L. R. Veaser // J. Appl. Phys. – 2019. – V. 126, № 22. – P. 225103.
359. Aguado A. First-principles study of elastic properties and pressure-induced phase transitions of Sn // Phys. Rev. B. – 2003. – V. 67, № 21. – P. 212104.
360. Ab initio calculation of the properties and pressure induced transition of Sn / C. Yu, J. Liu, H. Lu, J. Chen // Solid State Commun. – 2006. – V. 140. – P. 538-543.
361. Yao Y., Klug D. D. Prediction of a bcc–hcp phase transition for Sn: A first-principles study // Solid State Commun. – 2011. – V. 151. – P. 1873-1876.
362. Christensen N. E., Methfessel M. Density-functional calculations of the structural properties of tin under pressure // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48, № 9. – P. 5797-5807.
363. Mukherjee D., Joshi K. D., Gupta S. C. Pressure induced phase transition in tin: Ab-initio calculations // J. Phys.: Conf. Ser. – 2010. – V. 215. – P. 012106.
364. Melting of lead under high pressure studied using second-scale time-resolved x-ray diffraction / A. Dewaele, M. Mezouar, N. Guignot, P. Loubeyre // Phys. Rev. B. – 2007. – V. 76, № 14. – P. 144106.
365. High-pressure phase transition and equation of state of lead to 238 GPa / H.-K. Mao, Y. Wu, J. F. Shu, J. Z. Hu, R. J. Hemley, D. E. Cox // Solid State Commun. – 1990. – V. 74, № 9. – P. 1027-1029.
366. Bcc lead at 109 GPa: Diffraction studies to 208 GPa / C. A. Vanderborgh, Y. K. Vohra, H. Xia, A. L. Ruoff // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41, № 10. – P. 7338-7340.
367. Vohra K., Ruoff A. L. Static compression of metals Mo, Pb, and Pt to 272 GPa: Comparison with shock data // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42, № 13. – P. 8651-8654.
368. Theory of high-pressure phases of Pb / A. Y. Liu, A. Garcia, M. L. Cohen, B. K. Godwal, R. Jeanloz // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 43, № 2. – P. 1795-1798.
369. Thermoelasticity Model for Lead / L. Burakovsky, S. R. Baty, S. K. Sjue, D. J. Luscher // Los Alamos National Laboratory Technical Report LA-UR-19-24345. – Los Alamos, 2019.
370. Effect of spin-orbit coupling on the electron-phonon interaction of the superconductors Pb and Tl / R. Heid, K.-P. Bohnen, I. Yu. Sklyadneva, E. V. Chulkov // Phys. Rev. B. – 2010. – V. 81, № 17. – P. 174527.

371. Koelling D. D., Harmon B. N. A technique for relativistic spin-polarised calculations // *J. Phys. C: Solid State Phys.* – 1977. – V. 10. – P. 3107-3114.
372. Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory / G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti // *Rev. Mod. Phys.* – 2006. – V. 78, № 3. – P. 865-951.
373. Смирнов Н. А. О влиянии спин-орбитального взаимодействия на структурную стабильность, термодинамические и транспортные свойства свинца под давлением // Труды международной конференции XX Харитоновские тематические научные чтения. Применение лазерных технологий для решения задач по физике высоких плотностей энергий. – Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2019. – т. 2. – с. 239-245.
374. Crystal Dynamics of Lead. I. Dispersion Curves at 100°K / B. N. Brockhouse, T. Arase, G. Cagliotti, K. R. Rao, A. D. B. Woods // *Phys. Rev.* – 1962. – V. 128, № 3. – P. 1099-1111.
375. Brockhouse B. N., Arose R., Cagliotti G., Sakamoto M., Sinclair R. N., Woods A. D. B. Inelastic Scattering Neutrons Solids Liquids / Vienna: IAEA, 1961, p. 531.
376. Stedman R., Almqvist L., Nilsson G. Phonon-Frequency Distributions and Heat Capacities of Aluminum and Lead // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 162, № 3. – P. 549-557.
377. Dal Corso A. Ab initio phonon dispersions of face centered cubic Pb: effects of spin-orbit coupling // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20, № 44. – P. 445202.
378. Equation of state of lead from high-pressure neutron diffraction up to 8.9 GPa and its implication for the NaCl pressure scale / Th. Strässle, S. Klotz, K. Kunc, V. Pomjakushin, J. S. White // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 81, № 90. – P. 014101.
379. The high-pressure phase diagram of ammonia dehydrate / A. D. Fortes, I. G. Wood, M. Alfredsson, L. Vočadlo, K. S. Knight, W. G. Marshall, M. G. Tucker, F. Fernandez-Alonso // *High Press. Res.* – 2012. – V. 32, № 2. – P. 337.
380. Takahashi T., Mao H. K., Bassett W. A. Lead: X-ray Diffraction Study of a High-Pressure Polymorph // *Science.* – 1969. – V. 165. – P. 1352-1353.
381. Bass J., Fischer K. H., Metals: Electronic Transport Phenomena, edited by K.-H. Hellwege and J. L. Olsen / Berlin: Springer-Verlag, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 15, Pt. a, 1982.
382. Klemens P. G., Neuer G., Sundqvist B., Uher C., White G. K. Metals: Electronic Transport Phenomena, edited by O. Madelung and G. White / Berlin: Springer-Verlag, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 15, Pt. c, 1991.

383. EPW: Electron–phonon coupling, transport and superconducting properties using maximally localized Wannier functions / S. Poncé, E. R. Margine, C. Verdi, F. Giustino // *Comput. Phys. Comm.* – 2016. – V. 209. – P. 116-133.
384. FCC-HCP phase boundary in lead / A. Kuznetsov, V. Dmitriev, L. Dubrovinsky, V. Prakapenka, H.-P. Weber // *Solid State Commun.* – 2002. – V. 122. – P. 125-127.
385. Khishchenko K. V. Equation of state and phase diagram of tin at high pressures // *J. Phys.: Conf. Series* – 2008. – V. 121. – P. 022025.
386. Multiphase tin equation of state using density functional theory / D. A. Rehn, C. W. Greeff, L. Burakovsky, D. G. Sheppard, S. D. Crockett // *Phys. Rev. B.* – 2021. – V. 103, № 18. – P. 184102.
387. Successive phase transitions of tin under shock compression / J. Hu, X. Zhou, H. Tan, J. Li, C. Dai // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V. 92, № 11. – P. 111905.
388. Melting along the Hugoniot and solid phase transition for Sn via sound velocity measurements / P. Song, L. Cai, T. Tao, S. Yuan, H. Chen, J. Huang, X. Zhao, X. Wang // *J. Appl. Phys.* – 2016. – V. 120, № 19. – P. 195101.
389. Pankratov D. G., Poptsov A. G., Yakunin A. K. Sound velocities in lead during its dynamic loading / *Book of abstracts: International conference on equation of state for matter, Elbrus, Kabardino-Balkaria, Russia, 2020*, P. 111.
390. Rayne J. A., Chandrasekhar B. S. Elastic Constants of  $\beta$  Tin from 4.2 °K to 300 °K // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 120, № 5. – P. 1658-1663.
391. Waldorf D. L., Alers G. A. Low-Temperature Elastic Moduli of Lead // *J. Appl. Phys.* – 1962. – V. 33, № 11. – P. 3266-3269.
392. Phase diagram of tin determined by sound velocity measurements on multi-anvil apparatus up to 5GPa and 800K / L. Xu, Y. Bi, X. Li, Y. Wang, X. Cao, L. Cai, Z. Wang, C. Meng // *J. Appl. Phys.* – 2014. – V. 115, № 16. – P. 164903.
393. Martinez E., Servas J.-M. Sound Velocity Doppler Laser Interferometry Measurements on Tin // *AIP Conf. Proc.* – 2002. – V. 620. – P. 1200-1203.
394. Измерение скоростей звука за фронтом ударной волны в олове / М. В. Жерноклетов, А. Е. Ковалёв, В. В. Комиссаров, М. Г. Новиков, М. Э. Зохер, Ф. Дж. Черне // *Физика горения и взрыва.* – 2012. – т. 48, № 1. – с. 123-129.
395. Collinson M. A. Dynamic sound velocity measurements in lead // *AIP Conf. Proc.* – 2020. – V. 2272. – P. 100004.
396. Wang G. An empirical expression of elastic sound speed of materials at high pressure // *Chinese J. High Pres. Phys.* – 1988. – V. 2. – P. 92-95.

397. Boness D. A., Brown J. M., Shaner J. W. Rarefaction velocities in shocked lead. Los Alamos National Laboratory Technical Report LA-UR-87-2283. – Los Alamos, 1987.
398. Bernard S., Maillet J. B. First-principles calculation of the melting curve and Hugoniot of tin // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66, № 1. – P. 012103.
399. Melting of Sn at high pressure: Comparisons with Pb / B. Schwager, M. Ross, S. Japel, R. Boehler // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 133. – P. 084501.
400. Phonon Density of States of Metallic Sn at High Pressure / H. Giefers, E. A. Tanis, S. P. Rudin, C. Greeff, X. Ke, C. Chen, M. F. Nicol, M. Pravica, W. Pravica, J. Zhao, A. Alatas, M. Lerche, W. Sturhahn, E. Alp // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 98, № 24. – P. 245502.
401. High-pressure melting of lead / F. Cricchio, A. B. Belonoshko, L. Burakovsky, D. L. Preston, R. Ahuja // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73, № 14. – P. 140103(R).
402. Белащенко Д. К. Расчёт свойств жидких свинца и висмута в условиях ударного сжатия методом молекулярной динамики // *ТВТ.* – 2017. – т. 55, № 3. – с. 386-395.
403. Measurement of the shock-heated melt curve of lead using pyrometry and reflectometry / D. Partouche-Sebbana, J. L. Pelissier, F. G. Abeyta, W. W. Anderson, M. E. Byers, D. Dennis-Koller, J. S. Esparza, R. S. Hixson, D. B. Holtkamp, B. J. Jensen, J. C. King, P. A. Rigg, P. Rodriguez, D. L. Shampine, J. B. Stone, D. T. Westley, S. D. Borrer, C. A. Kruschwitz // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97, № 4. – P. 043521.
404. Evidence for phonon hardening in laser-excited gold using x-ray diffraction at a hard x-ray free electron laser / A. Descamps, B. K. Ofori-Okai, O. Bistoni, Z. Chen, E. Cunningham, L. B. Fletcher, N. J. Hartley, J. B. Hastings, D. Khaghani, M. Mo, B. Nagler, V. Recoules, R. Redmer, M. Schorner, D. G. Senesky, P. Sun, H. Tsai, T. G. White, S. H. Glenzer, E. E. McBrid // *Sci. Adv.* – 2024. – V. 10. – P. eadh5272.
405. Electron-phonon coupling in transition metals beyond Wang's approximation / F. Akhmetov, I. Milov, I. A. Makhotkin, M. Ackermann, J. Vorberger // *Phys. Rev. B.* – 2023. – V. 108, № 21. – P. 214301.
406. Smirnov N. A. Interaction of thin tungsten and tantalum films with ultrashort laser pulses: calculations from first principles // *arXiv:* (2023).
407. Migdal K. P., Petrov Y. V., Inogamov N. A. Kinetic coefficients for d-band metals in two-temperature states created by femtosecond laser irradiation // *Proc. SPIE.* – 2013. – V. 9065. – P. 906503.

408. Simoni J., Daligault J. First-Principles Determination of Electron-Ion Couplings in the Warm Dense Matter Regime // *Phys. Rev. Lett.* – 2019. – V. 122, № 20. – P. 205001.
409. Medvedev N., Milov I. Electron-phonon coupling in metals at high electronic temperatures // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V. 102, № 6. – P. 064302.
410. Determination of the electron-lattice coupling strength of copper with ultrafast MeV electron diffraction / M. Z. Mo, V. Becker, B. K. Ofori-Okai, X. Shen, Z. Chen, B. Witte, R. Redmer, R. K. Li, M. Dunning, S. P. Weathersby, X. J. Wang, S. H. Glenzer // *Rev. Sci. Instrum.* – 2018. – V. 89, № 10. – P. 10C108.
411. Wang W., Cahill D. G. Limits to Thermal Transport in Nanoscale Metal Bilayers due to Weak Electron-Phonon Coupling in Au and Cu // *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 109, № 17. – P. 175503.
412. Time-Resolved Observation of Electron-Phonon Relaxation in Copper / H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot, G. A. Mourou // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 58, № 12. – P. 1212-1215.
413. Detection of periodic structures through opaque metal layers by optical measurements of ultrafast electron dynamics / S. Edward, A. Antoncicchi, H. Zyang, H. Sielcken, S. Witte, P. C. M. Planken // *Opt. Express.* – 2018. – V. 26, № 18. – P. 23380.
414. Groeneveld R. H. M., Sprik R., Lagendijk A. Ultrafast Relaxation of Electrons Probed by Surface Plasmons at a Thin Silver Film // *Phys. Rev. Lett.* – 1990. – V. 64, № 7. – P. 784-787.
415. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals / J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, E. Matthias // *Chem. Phys.* – 2000. – V. 251. – P. 237-258.
416. Electron and lattice dynamics of transition metal thin films observed by ultrafast electron diffraction and transient optical measurements / A. Nakamura, T. Shimojima, M. Nakano, Y. Iwasa, K. Ishizaka // *Struct. Dyn.* – 2016. – V. 3, № 6. – P. 064501.
417. Electron-phonon equilibration in laser-heated gold films / T. G. White, P. Mabey, D. O. Gericke, N. J. Hartley, H. W. Doyle, D. McGonegle, D. S. Rackstraw, A. Higginbotham, G. Gregori // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 90, № 1. – P. 014305.
418. Mechanisms of nonequilibrium electron-phonon coupling and thermal conductance at interfaces / A. Giri, J. T. Gaskins, B. F. Donovan, C. Szwejkowski, R. J. Warzoha, M. A. Rodriguez, J. Ihlefeld, P. E. Hopkins // *J. Appl. Phys.* – 2015. – V. 117, № 10. – P. 105105.

419. Cordoba G., Brooks C. R. The heat capacity of gold from 300 to 1200 K: experimental data and analysis of contributions // *Phys. Stat. Solidi (B)*. – 1971. – V. 6, № 2. – P. 581-595.
420. Gabelle T. H., Giaque W. F., The heat capacity and entropy of gold from 15 to 300 K // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1952. – V. 74. – P. 2368-2369.
421. 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. – V. 323. – P. 1033-1037.
422. The thermal expansion of gold: point defect concentrations and pre-melting in a face-centred cubic metal / M. G. Pamato, I. G. Wood, D. P. Dobson, S. A. Hunt, L. Vočadlo // *J. Appl. Cryst.* – 2018. – V. 51. – P. 470-480.
423. Lin Z., Zhigilei L. V. Time-resolved diffraction profiles and atomic dynamics in short-pulse laser-induced structural transformations: Molecular dynamics study // *Phys. Rev. B*. – 2006. – V. 73, № 18. – P. 184113.
424. An Atomic-Level View of Melting Using Femtosecond Electron Diffraction / B. J. Siwick, J. R. Dwyer, R. E. Jordan, R. J. D. Miller // *Science*. – 2003. – V. 302. – P. 1382-1385.
425. Femtosecond electron diffraction: 'making the molecular movie' / J. R. Dwyer, C. T. Hebeisen, R. Ernstorfer, M. Harb, V. B. Deyirmenjian, R. E. Jordan, R. J. D. Miller // *Phil. Trans. R. Soc. A*. – 2006. – V. 741-778.
426. Arefev M. I., Shugaev M. V., Zhigilei L. V. Kinetics of laser-induced melting of thin gold film: How slow can it get? // *Sci. Adv.* – 2022. – V. 8. – P. eabo2621.
427. Heynes W. M. *CRC Handbook of Chemistry & Physics* / CRC Press, 2010.
428. Li Y., Ji P. Ab initio calculation of electron temperature dependent electron heat capacity and electron-phonon coupling factor of noble metals // *Comput. Mater. Sci.* – 2022. – V. 202. – P. 110959.
429. Bose S. K. Electron-phonon coupling and spin fluctuations in 3d and 4d transition metals: implications for superconductivity and its pressure dependence // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2009. – V. 21, № 2. – P. 025602.
430. Ultrafast lattice dynamics and electron–phonon coupling in platinum extracted with a global fitting approach for time-resolved polycrystalline diffraction data / D. Zahn, H. Seiler, Y. W. Windsor, R. Ernstorfer // *Struct. Dyn.* – 2021. – V. 8, № 6. – P. 064301.
431. Thermal spin-transfer torque driven by the spin-dependent Seebeck effect in metallic spin-valves / G.-M. Choi, C.-H. Moon, B.-C. Min, K.-J. Lee, D. G. Cahill // *Nat. Phys.* – 2015. – V. 11. – P. 576-581.

432. Ultrafast electron dynamics in platinum and gold thin films driven by optical and terahertz fields / V. Unikandanunni, F. Rigoni, M. C. Hoffmann, P. Vavassori, S. Urazhdin, S. Bonetti // *Appl. Phys. Lett.* – 2022. – V. 120, № 2. – P. 021601.
433. Thin film non-noble transition metal thermophysical properties / A. P. Caffrey, P. E. Hopkins, J. M. Klopff, P. M. Norris // *Microscale Thermophysical Engineering.* – 2005. – V. 9, № 4. – P. 365-377.
434. Papaconstantopoulos D. A. *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* / Boston: Springer US, 2015.
435. Dynamical simulations of an electronically induced solid-solid phase transformation in tungsten / S. T. Murphy, S. L. Daraszewicz, Y. Giret, M. Watkins, A. L. Shluger, K. Tanimura, D. M. Duffy // *Phys. Rev. B.* – 2015. – V. 92, № 13. – P. 134110.
436. Electron-ion temperature equilibration in warm dense tantalum / N. J. Hartley, P. Belancourt, D. A. Chapman, T. Doppner, R. P. Drake, D. O. Gericke, S. H. Glenzer, D. Khaghani, S. LePape, T. Ma, P. Neumayer, A. Pak, L. Peters, S. Richardson, J. Vorberger, T. G. White, G. Gregori // *High Energy Density Phys.* – 2015. – V. 14, № 3. – P. 1-5.
437. McMillan W. L. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors // *Phys. Rev.* – 1968. – V. 167, № 2. – P. 331-344.
438. Visualization of ultrafast melting initiated from radiation-driven defects in solids / M. Mo, S. Murphy, Z. Chen, P. Fossati, R. Li, Y. Wang, X. Wang, S. Glenzer // *Sci. Adv.* – 2019. – V. 5. – P. eaaw0392.
439. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / М.: Металлургия, 1989.
440. Ho C. Y., Powell R. W., Liley P. E. Thermal Conductivity of the Elements // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1972. – V. 1, № 2. – P. 279-421.
441. Holzapfel W. B., Hartwig M., Sievers W. Equations of State for Cu, Ag, and Au for Wide Ranges in Temperature and Pressure up to 500 GPa and Above // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2001. – V. 30, № 2. – P. 515-529.
442. Electrical conductivity of copper under ultrahigh pressure and temperature conditions by both experiments and first-principles simulations / B. Gan, J. Li, J. Gao, Q. Zeng, W. Song, Y. Zhuang, Y. Hua, Q. Wu, G. Jiang, Y. Yin, Y. Zhang // *Phys. Rev. B.* – 2024. – V. 109, № 11. – P. 115129.
443. Ultrafast multi-cycle terahertz measurements of the electrical conductivity in strongly excited solids / Z. Chen, C. B. Curry, R. Zhang, F. Treffert, N. Stojanovic, S.

- Toleikis, R. Pan, M. Gauthier, E. Zapolnova, L. E. Seipp, A. Weinmann, M. Z. Mo, J. B. Kim, B. B. L. Witte, S. Bajt, S. Usenko, R. Soufli, T. Pardini, S. Hau-Riege, C. Burcklen, J. Schein, R. Redmer, Y. Y. Tsui, B. K. Ofori-Okai, S. H. Glenzer // *Nat. Commun.* – 2021. – V. 12. – P. 1638.
444. Nonequilibrium band occupation and optical response of gold after ultrafast XUV excitation / P. D. Ndione, S. T. Weber, D. O. Gericke, B. Rethfeld // *Sci. Reports* – 2022. – V. 12. – P. 4693.
445. Gamaly E. G. The physics of ultra-short laser interaction with solids at non-relativistic intensities // *Phys. Reports* – 2011. – V. 508. – P. 91-243.
446. Bottin F., Zerah G. Formation enthalpies of monovacancies in aluminum and gold under the condition of intense laser irradiation // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 75, № 17. – P. 174114.
447. 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. – V. 21, № 7. – P. 073302.
448. Ivanov D. S., Zhigilei L. V. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68, № 6. – P. 064114.
449. Modelling ultrafast laser ablation / B. Rethfeld, D. S. Ivanov, M. E. Garcia, S. I. Anisimov // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2017. – V. 50, № 19. – P. 193001.
450. Binkele L. Significance of discrete Lorenz function levels at high temperatures resulting from new metallic conductivity measurements // *High Temp.-High Press.* – 1986. – V. 18. – P. 599-607.
451. The Electrical Resistivity of Liquid Fe, Co, Ni, Pd / H.-J. Guntherodt, E. Hauser, H. U. Künzi, R. Müller // *Phys. Lett. A.* – 1975. – V. 54, № 4. – P. 291-292.
452. Laubitz M. J., Matsumura T. High-Temperature Transport Properties of Palladium // *Can. J. Phys.* – 1972. – V. 50. – P. 196-205.
453. Кинетические свойства иридия, родия, палладия и платины в твёрдом и жидком состояниях / Б. В. Власов, С. Г. Талуц, В. Е. Зиновьев, Н. А. Кореновский, В. П. Полякова // *ФММ.* – 1992. – т. 74, № 10. – с. 89-99.
454. Slack G. A. Platinum as a Thermal Conductivity Standard // *J. Appl. Phys.* – 1964. – V. 35, № 2. – P. 339-344.
455. Arblaster J. W. Crystallographic Properties of Palladium // *Platinum Metals Rev.* – 2012. – V. 56, № 3. – P. 181-189.

456. Arblaster J. W. Crystallographic Properties of Platinum // *Platinum Metals Rev.* – 1997. – V. 41, № 1. – P. 12-21.
457. McWilliams R. S., Konôpková Z., Goncharov A. F. A flash heating method for measuring thermal conductivity at high pressure and temperature: Application to Pt // *Phys. Earth Planet. Inter.* – 2015. – V. 247. – P. 17-26.
458. Thermophysical properties of rhodium obtained by fast pulse-heating / T. Hüpf, C. Cagran, B. Wilthan, G. Pottlacher // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – V. 21, № 12. – P. 125701.
459. Milosević N. Thermophysical properties of solid phase rhodium measured by the pulse calorimetry technique over a wide temperature range // *Int. J. Mater. Res.* – 2014. – V. 105, № 6. – P. 571-576.
460. Arblaster J. W. Crystallographic Properties of Rhodium // *Platinum Metals Rev.* – 1997. – V. 41, № 4. – P. 184-189.
461. Arblaster J. W. Crystallographic Properties of Iridium // *Platinum Metals Rev.* – 2010. – V. 54, № 2. – P. 93-102.
462. Hellwege K.-H., Hellwege A. M. (Eds.), *Structure Data of Elements and Intermetallic Phases* / Berlin: Springer-Verlag, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 6, 1971.

## Приложение А

### Таблицы упругих констант исследованных металлов

Таблица А.1 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К гпу фазы Ве для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=54.7468$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$G_S$
1.1	-11.76	231.96	-2.991	-4.551	280.46	136.96	128.27
1.0	-2.815	300.81	14.09	7.069	359.51	160.21	154.55
0.8	33.58	504.42	106.48	49.58	616.22	226.92	223.61
0.6	132.08	945.13	333.07	177.87	1169.43	341.93	351.01
0.5	245.33	1374.01	617.39	313.99	1756.20	437.50	455.76
0.4	473.25	2124.72	1196.38	617.78	2763.32	573.91	600.11
0.3	996.7	3685.60	2478.40	1399.80	4885.99	780.69	836.38

Таблица А.2 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцк фазы Ве для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=54.7468$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
1.05	-9.093	113.11	78.53	141.23	64.08
1.00	-4.274	146.79	90.84	185.21	89.66
0.90	9.455	205.54	130.02	251.76	121.61
0.80	31.22	291.52	186.40	312.26	156.64
0.70	66.80	420.22	273.06	400.30	206.90
0.60	127.68	623.48	414.51	523.51	278.46
0.50	238.97	969.32	661.66	711.13	389.28
0.40	462.12	1643.52	1131.09	1015.06	588.07
0.30	997.36	3089.41	2211.23	1546.59	936.72

Таблица А.3 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К гпу фазы Mg для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=154.4866$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$G_S$
1.10	-2.789	42.500	14.798	13.015	43.316	12.695	13.6471
1.00	0.1439	61.375	24.962	20.370	66.348	17.873	18.9294
0.90	4.877	89.188	42.408	30.341	96.348	24.442	25.6444
0.80	12.75	126.88	69.488	46.791	143.41	33.261	33.9804
0.70	26.25	182.97	114.72	73.776	214.73	44.668	44.2754
0.60	50.38	267.54	193.10	122.11	331.72	58.952	55.5729
0.55	69.54	326.87	254.11	160.79	420.28	68.136	61.0404
0.50	96.48	402.26	344.05	215.84	533.46	74.928	61.2129

Таблица А.4 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_s$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцк фазы Mg для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=154.4866$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_s$
1.10	-2.720	20.896	22.849	22.029	-
1.00	0.0265	34.277	34.303	31.499	-
0.90	4.611	54.869	50.574	43.604	16.01
0.80	12.28	86.137	74.921	61.285	25.67
0.70	25.48	136.51	112.29	84.626	40.27
0.60	49.16	217.38	176.36	116.80	59.43
0.55	68.00	277.49	226.13	136.40	71.08
0.50	94.56	359.78	293.74	159.05	85.79

Таблица А.5 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_s$  (в ГПа) при  $T=0$  К гцк фазы Al для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=112.04$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_s$
1.100	-7.585	63.09	36.79	15.54	14.5354
1.000	-1.938	110.58	57.91	31.18	29.1472
0.900	7.948	170.26	89.03	59.14	50.8759
0.800	25.30	263.57	141.00	102.66	83.4722
0.700	56.03	398.67	229.24	165.01	126.269
0.600	111.84	599.62	386.15	265.20	184.0983
0.500	219.30	921.59	684.92	432.66	258.3534
0.450	310.50	1160.78	937.84	561.11	297.9771
0.400	451.30	1417.89	1375.80	733.69	147.1993
0.350	673.74	1820.39	1999.70	983.19	-

Таблица А.6 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_s$  (в ГПа) при  $T=0$  К гпу фазы Al для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=112.04$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$G_s$
1.10	-6.807	89.01	23.90	39.43	71.20	6.024	14.8383
1.00	-1.193	139.42	41.37	49.77	135.52	14.02	28.8882
0.70	55.25	511.56	185.43	171.03	528.46	84.26	127.3843
0.50	215.63	1301.52	535.27	462.27	1364.62	240.52	328.8078
0.40	441.56	2042.41	1298.58	850.38	2349.91	399.01	445.4699
0.35	653.13	2547.56	2076.03	1236.13	3184.96	504.76	434.9600
0.30	1007.35	3172.97	3303.92	1888.02	4460.27	620.67	-

Таблица А.7 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_s$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцк фазы Al для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=112.04$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_s$
1.100	-5.73	28.53	58.56	27.33	-
1.000	-0.027	51.04	85.45	44.44	-
0.900	9.618	86.35	125.44	71.95	-
0.800	26.16	146.17	185.22	114.47	-
0.700	55.12	254.71	279.88	188.61	-
0.600	107.99	447.23	432.46	306.33	102.28
0.500	211.00	812.65	694.34	482.75	219.11
0.450	298.93	1114.03	902.03	605.30	307.72
0.400	431.05	1557.49	1202.60	759.49	427.58
0.350	636.80	2244.40	1646.15	959.30	602.37
0.300	981.39	3314.78	2256.31	1216.18	870.97

Таблица А.8 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_s$  (в ГПа) при  $T=0$  К гцк фазы Cu для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=79.68$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_s$
1.05	-7.867	142.68	99.45	67.35	42.76
1.0	-1.546	179.93	129.39	83.02	51.64
0.9	18.46	286.22	216.22	126.25	75.78
0.8	55.20	460.81	362.06	194.65	112.98
0.7	124.87	762.06	617.81	307.71	173.44
0.6	262.94	1309.50	1088.95	504.96	277.37
0.5	556.73	2386.33	2027.23	872.45	469.13
0.4	1252.44	4747.23	4108.53	1617.95	857.25
0.35	1961.65	7018.47	6127.90	2279.48	1203.36
0.3	3205.71	10819.06	9498.54	3291.25	1753.84
0.25	5542.39	17501.95	15404.46	4994.77	2705.12

Таблица А.9 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_s$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцк фазы Cu для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=79.68$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_s$
0.7	128.64	686.49	659.49	353.08	124.58
0.68	149.18	766.40	733.85	386.87	138.45
0.66	172.75	856.54	818.30	423.65	153.30
0.64	199.86	958.75	914.40	466.80	170.35
0.62	231.15	1075.63	1023.79	514.21	189.57
0.6	267.38	1206.30	1146.65	567.40	210.74

Таблица А.10 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_s$  (в ГПа) при  $T=0$  К гцк фазы Ag для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=115.057$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_s$
1.05	-7.042	102.01	73.67	43.71	27.86
1.0	-2.365	132.60	97.92	55.79	34.99
0.9	13.01	222.96	170.65	91.78	55.66
0.8	42.64	378.91	298.98	150.00	88.68
0.7	102.19	661.84	536.09	251.16	145.06
0.6	225.98	1191.79	986.94	429.26	243.54
0.5	498.19	2250.65	1915.54	758.77	418.47
0.45	755.93	3211.63	2767.23	1024.72	561.43

Таблица А.11 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_s$  (в ГПа) при  $T=0$  К гцк фазы Au для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=114.5566$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_s$
1.05	-10.913	145.19	125.24	27.86	18.46
1	-3.06	193.08	167.22	43.04	26.64
0.9	22.50	337.52	294.39	84.64	49.20
0.8	71.13	580.79	514.03	159.15	86.16
0.7	167.68	1009.37	901.10	292.27	151.46
0.6	364.30	1805.89	1615.62	540.76	275.34
0.5	793.02	3365.00	3035.76	1025.00	506.25
0.45	1196.31	4713.97	4296.56	1431.91	685.39

Таблица А.12 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_s$  (в ГПа) при  $T=0$  К гпу фазы Au для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=114.5566$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$G_s$
1.05	-9.922	157.30	120.63	105.19	189.52	15.80	20.34
1.0	-2.550	210.94	166.15	137.98	255.74	23.76	27.91
0.9	22.17	377.43	293.81	239.74	468.33	47.89	54.04
0.8	70.76	669.20	518.07	407.14	815.16	87.00	98.20
0.7	166.41	1180.40	904.09	703.84	1439.70	153.93	176.83
0.6	364.16	2119.63	1631.40	1246.71	2574.62	271.22	314.48
0.5	790.77	3938.99	3101.90	2321.72	4791.22	486.22	560.70
0.45	1186.59	5507.63	4432.99	3272.82	6680.65	659.02	749.83

Таблица А.13 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_s$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцк фазы Au для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=114.5566$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_s$
1.05	-9.886	129.25	132.09	52.27	-
1.0	-2.440	175.21	175.02	73.57	22.21
0.9	22.41	312.33	306.02	134.95	44.93
0.8	71.06	547.33	528.31	238.22	84.58
0.7	166.99	960.65	916.91	416.09	154.53
0.6	362.61	1733.43	1627.39	737.00	291.52
0.5	786.24	3285.68	3020.85	1355.18	577.39
0.45	1178.72	4664.69	4239.00	1874.30	832.19

Таблица А.14 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К гцк<sub>м</sub> фазы Ni для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=73.655$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
1.05	-9.018	221.97	124.18	110.47	79.65
1.0	-0.354	273.97	162.44	132.49	93.63
0.9	26.72	420.31	272.41	192.56	131.21
0.8	75.61	653.01	455.89	285.00	186.33
0.7	166.62	1036.25	775.80	432.35	267.87
0.6	343.44	1703.23	1361.75	675.73	391.63
0.5	709.78	2932.56	2498.53	1025.08	556.81
0.4	1537.06	5550.18	4849.94	1823.42	956.83
0.35	2365.11	8040.20	7156.85	2503.46	1275.93
0.3	3794.39	12122.69	10920.01	3628.44	1810.81

Таблица А.15 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К гцк фазы Pd для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=99.3697$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
1.05	-10.27	178.68	134.58	56.49	38.74
1.0	-1.534	231.71	177.47	73.63	49.35
0.9	26.34	388.80	305.65	123.20	79.77
0.8	78.08	646.79	520.35	205.48	128.35
0.7	177.76	1088.60	893.69	343.76	208.09
0.6	376.64	1865.72	1570.89	584.68	338.59
0.5	798.60	3370.67	2951.83	1025.42	549.89
0.4	1797.95	6484.34	5898.14	1916.60	931.61

Таблица А.16 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К гцк фазы Pt для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=101.9508$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
1.05	-13.66	281.61	203.38	52.24	46.52
1.0	-0.929	359.83	262.24	77.22	64.24
0.9	39.44	583.06	434.06	150.61	113.54
0.8	113.76	950.31	725.31	274.92	192.11
0.7	255.82	1575.10	1243.15	488.55	317.19
0.6	536.87	2684.17	2179.17	860.55	527.83
0.5	1122.69	4729.12	4003.00	1533.87	867.69
0.45	1650.41	6387.91	5599.30	2034.80	1071.18

Таблица А.17 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К гцк фазы Rh для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=92.6467$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
1.05	-15.81	352.76	152.86	178.19	141.30
1.0	-3.652	435.42	203.50	216.05	168.30
0.95	12.67	537.94	268.10	261.85	200.67
0.9	34.59	666.20	351.10	318.08	239.92
0.85	64.14	827.95	458.76	387.27	287.64
0.8	104.18	1033.91	599.88	472.95	345.96
0.75	159.09	1299.22	787.59	579.51	417.40
0.7	234.83	1640.38	1037.88	713.20	504.72
0.65	340.30	2086.39	1374.01	877.81	611.36
0.6	488.85	2675.91	1831.67	1088.58	744.60
0.55	701.02	3466.33	2464.38	1365.52	913.78
0.5	1009.39	4543.54	3356.67	1734.14	1129.11
0.45	1474.66	6071.24	4676.62	2227.49	1400.83
0.4	2194.81	8257.18	6641.81	2908.39	1746.77
0.35	3347.74	11446.19	9616.75	3891.69	2195.80
0.3	5261.71	16119.03	14121.21	5426.91	2806.33

Таблица А.18 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К гцк фазы Ir для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=95.4459$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
1.05	-17.59	498.50	194.04	232.36	196.12
1.0	-1.184	613.98	262.52	283.98	234.26
0.9	50.81	937.97	465.73	424.93	335.68
0.8	145.86	1442.92	801.43	640.64	485.31
0.7	322.26	2255.67	1377.11	977.86	709.26
0.6	661.57	3620.28	2411.99	1517.53	1048.91
0.5	1346.76	5989.88	4372.96	2369.80	1541.12
0.4	2899.37	10849.08	8701.34	3837.64	2311.55
0.35	4419.78	15303.61	12808.95	5144.42	2936.13
0.3	7017.09	22414.65	19435.09	7349.79	3930.93
0.275	9000.36	27695.63	24081.39	9184.60	4860.94

Таблица А.19 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцк фазы Mo для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=105.1616$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
1.05	-15.28	393.65	119.26	89.12	106.00
1.0	-3.991	465.63	159.67	107.20	123.64
0.95	10.77	550.71	209.64	128.55	143.97
0.9	30.06	651.58	271.61	153.09	166.91
0.85	55.27	770.98	348.71	181.92	193.09
0.8	88.29	912.50	445.56	216.10	222.89
0.75	131.28	1081.22	569.45	255.45	255.62
0.7	187.90	1285.26	730.13	303.60	292.90
0.65	263.20	1531.86	941.30	366.20	335.96
0.6	364.49	1832.56	1223.85	445.36	382.34
0.55	506.12	2203.87	1610.37	550.97	429.81
0.5	704.20	2671.72	2150.28	695.56	469.42

Таблица А.20 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцк фазы Ta для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=121.5775$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
1.05	-11.76	219.42	117.46	71.08	62.21
1.0	-3.822	265.95	147.37	80.35	71.14
0.9	19.98	387.79	226.22	100.46	92.07
0.8	60.30	562.60	339.34	122.01	117.74
0.7	127.28	838.57	518.90	158.22	158.86
0.6	249.67	1346.17	845.49	283.62	269.80
0.5	494.67	2321.57	1506.41	567.72	497.14
0.4	1057.11	4284.39	3091.89	1141.39	879.54
0.35	1632.43	6068.81	4789.69	1688.13	1144.11
0.3	2654.53	9144.16	7832.70	2689.87	1538.30
0.275	3469.60	11562.03	10235.81	3568.18	1851.27

Таблица А.21 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцк фазы W для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=106.6396$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
1.05	-15.37	438.75	146.78	128.97	135.52
1.0	-2.034	523.61	194.35	153.99	158.16
0.9	38.16	747.77	326.72	217.54	214.71
0.8	106.95	1072.48	533.75	307.26	291.49
0.7	224.87	1544.01	865.14	437.61	395.28
0.6	434.70	2265.53	1453.57	642.72	534.59
0.55	604.27	2785.73	1938.66	779.41	610.20
0.5	847.85	3474.10	2635.68	978.00	696.19
0.45	1203.26	4353.61	3619.84	1268.80	773.88

Таблица А.22 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К  $\beta$ -фазы Sn для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=182.861$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$G_S$
1.0	0.296	86.93	57.81	36.98	94.94	22.17	22.57	21.88
0.95	3.237	100.90	74.75	48.60	124.77	28.34	23.97	24.86
0.875	9.829	137.85	118.88	67.76	173.68	36.07	26.41	27.88

Таблица А.23 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцт фазы Sn для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=182.861$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$G_S$
0.8	16.52	152.66	112.76	141.32	218.32	13.78	52.21	21.75
0.75	25.82	198.50	144.84	172.47	228.30	22.11	59.43	27.31
0.7	38.62	271.52	189.48	216.11	245.37	31.97	64.27	32.98

Таблица А.24 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцк фазы Sn для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=182.861$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
0.73	35.21	202.09	184.12	72.92	33.15
0.7	43.65	238.15	214.09	85.69	40.53
0.65	62.53	315.07	280.72	110.96	54.15
0.6	89.72	420.92	374.89	144.65	71.22
0.55	129.36	563.33	502.65	191.40	94.12
0.5	188.42	765.72	684.90	258.78	126.63

Таблица А.25 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К гцк фазы Pb для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=200.141$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
1.0	-0.410	54.51	43.33	19.98	12.0367
0.95	2.403	71.73	58.22	25.17	14.9216
0.9	6.314	93.02	77.17	31.98	18.4045
0.85	11.76	119.82	101.31	40.24	22.5273
0.8	19.25	151.58	131.03	51.14	27.2687

Таблица А.26 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К гпу фазы Pb для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=200.141$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$G_S$
0.9	5.977	112.45	75.93	56.47	121.91	30.47	25.42
0.85	11.29	145.16	102.19	74.91	153.57	38.39	31.03
0.75	28.51	232.14	172.35	124.57	246.80	61.70	46.84
0.65	60.55	367.55	292.35	212.68	425.52	106.38	70.63
0.6	87.33	478.50	394.42	288.53	572.27	143.06	87.90
0.55	126.61	655.17	557.62	396.90	746.66	186.66	109.51

Таблица А.27 – Упругие константы  $C_{ij}$ , давление  $P$  и модуль сдвига поликристалла  $G_S$  (в ГПа) при  $T=0$  К оцк фазы Pb для разных значений  $V/V_0$ .  $V_0=200.141$  ат.ед.<sup>3</sup>/атом.

$V/V_0$	$P$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$G_S$
0.7	41.21	217.46	215.92	100.37	31.21
0.675	49.58	252.25	243.35	110.04	39.14
0.65	59.51	295.31	278.57	124.19	48.43
0.6	86.12	407.43	373.01	161.26	70.36
0.55	125.57	569.69	509.32	218.18	102.73
0.5	185.79	808.13	714.63	294.71	144.96
0.45	281.03	1176.11	1034.58	430.15	214.14

## Приложение Б

### Электронная теплоёмкость и коэффициент электрон-фононного обмена

Таблица Б.1 – Электронная теплоёмкость ( $\cdot 10^6$  Дж/м<sup>3</sup>/К) при экспериментальном удельном объёме  $V_0(T=300$  К) [462] для различных  $T_e$ .

$T_e$ (кК)	Cu	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ir	Ta	W
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0.1020	0.0590	0.0691	0.4083	0.3814	0.3982	0.2689	0.2674	0.1215
2	0.2300	0.1156	0.1484	0.5199	0.4876	0.7815	0.5462	0.4759	0.2745
3	0.4381	0.1717	0.2482	0.5774	0.5526	1.0675	0.8310	0.6198	0.4861
4	0.7165	0.2492	0.3730	0.6411	0.6796	1.2837	1.0832	0.7293	0.7569
5	1.0131	0.3654	0.5226	0.7877	0.8045	1.4425	1.2735	0.8560	1.0697
6	1.2995	0.5214	0.6989	0.9634	0.9424	1.5740	1.4337	1.0366	1.4158
7	1.5616	0.7207	0.8898	1.1379	1.0887	1.7046	1.5853	1.2439	1.7615
8	1.7856	0.9418	1.0827	1.3024	1.2333	1.8312	1.7294	1.4489	2.0727
9	1.9561	1.1529	1.2708	1.4458	1.3768	1.9416	1.8641	1.6473	2.3272
10	2.1057	1.3464	1.4520	1.5671	1.5170	2.0386	1.9912	1.8345	2.5391
11	2.2526	1.5269	1.6228	1.6795	1.6522	2.1222	2.1080	2.0061	2.7117
12	2.3991	1.6899	1.7794	1.7838	1.7819	2.1950	2.2154	2.1581	2.8399
13	2.5428	1.8433	1.9296	1.8812	1.9073	2.2582	2.3141	2.2925	2.9426
14	2.6836	1.9880	2.0749	1.9723	2.0293	2.3139	2.4052	2.4080	3.0262
15	2.8229	2.1268	2.2143	2.0593	2.1477	2.3638	2.4898	2.5020	3.0910
16	2.9619	2.2627	2.3467	2.1442	2.2625	2.4099	2.5691	2.5721	3.1374
17	3.1019	2.3953	2.4710	2.2285	2.3739	2.4540	2.6444	2.6157	3.1656
18	3.2429	2.5241	2.5875	2.3142	2.4820	2.4976	2.7167	2.6355	3.1779
19	3.3816	2.6489	2.7014	2.4021	2.5885	2.5424	2.7872	2.6515	3.1828
20	3.5177	2.7712	2.8134	2.4926	2.6941	2.5884	2.8560	2.6683	3.1832
21	3.6514	2.8914	2.9239	2.5856	2.7992	2.6368	2.9240	2.6880	3.1812
22	3.7830	3.0092	3.0330	2.6816	2.9040	2.6891	2.9921	2.7130	3.1789
23	3.9128	3.1245	3.1409	2.7812	3.0090	2.7469	3.0613	2.7453	3.1783
24	4.0405	3.2377	3.2477	2.8844	3.1143	2.8101	3.1318	2.7844	3.1797
25	4.1653	3.3497	3.3533	2.9901	3.2196	2.8759	3.2025	2.8265	3.1811
26	4.2872	3.4604	3.4580	3.0983	3.3251	2.9452	3.2739	2.8725	3.1839
27	4.4062	3.5681	3.5618	3.2083	3.4310	3.0188	3.3468	2.9236	3.1893
28	4.5226	3.6726	3.6650	3.3201	3.5376	3.0976	3.4217	2.9808	3.1987
29	4.6362	3.7735	3.7676	3.4330	3.6451	3.1824	3.4993	3.0454	3.2135
30	4.7469	3.8708	3.8694	3.5466	3.7531	3.2714	3.5787	3.1184	3.2324
31	4.8545	3.9642	3.9699	3.6607	3.8607	3.3622	3.6589	3.2009	3.2541
32	4.9589	4.0537	4.0691	3.7747	3.9680	3.4550	3.7403	3.2942	3.2792
33	5.0602	4.1391	4.1671	3.8885	4.0750	3.5503	3.8231	3.3993	3.3086
34	5.1583	4.2202	4.2640	4.0015	4.1819	3.6483	3.9077	3.5173	3.3431
35	5.2533	4.2970	4.3598	4.1135	4.2887	3.7492	3.9944	3.6491	3.3837
36	5.3457	4.3732	4.4539	4.2244	4.3949	3.8510	4.0812	3.7851	3.4311
37	5.4358	4.4513	4.5462	4.3340	4.5002	3.9523	4.1669	3.9200	3.4862
38	5.5238	4.5315	4.6366	4.4422	4.6047	4.0533	4.2517	4.0533	3.5499
39	5.6096	4.6142	4.7250	4.5486	4.7082	4.1538	4.3356	4.1850	3.6230
40	5.6934	4.6998	4.8115	4.6533	4.8108	4.2539	4.4186	4.3147	3.7063
41	5.7750	4.7886	4.8965	4.7564	4.9123	4.3537	4.5011	4.4422	3.7996
42	5.8525	4.8810	4.9849	4.8578	5.0109	4.4542	4.5863	4.5672	3.8952
43	5.9254	4.9772	5.0782	4.9561	5.1054	4.5555	4.6756	4.6896	3.9906
44	5.9966	5.0778	5.1770	5.0506	5.1967	4.6579	4.7690	4.8090	4.0859
45	6.0857	5.1830	5.2817	5.1464	5.2942	4.7613	4.8672	4.9253	4.1810

Таблица Б.2 – Коэффициент электрон-фононного обмена ( $\cdot 10^{17}$  Вт/м<sup>3</sup>/К) при экспериментальном удельном объёме  $V_0(T=300\text{ К})$  [462] для различных значений  $T_e$ .

$T_e$ (кК)	Cu	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ir	Ta	W
0.3	0.8994	0.2644	0.2335	9.6700	7.6232	11.5752	5.6811	8.7424	1.8995
1	0.9427	0.2686	0.2305	9.1716	6.8724	12.3005	6.0176	8.6713	2.1673
2	1.0350	0.2726	0.2324	7.7994	5.9960	13.3600	6.4540	8.5519	2.5853
3	1.1995	0.2721	0.2463	6.6775	5.1466	14.0060	6.7848	8.3880	3.0712
4	1.4340	0.2729	0.2771	6.1018	4.5392	14.1246	7.0038	8.1551	3.6322
5	1.7095	0.2854	0.3235	5.7609	4.1515	13.9635	7.1381	7.8341	4.2296
6	1.9998	0.3175	0.3830	5.5705	3.9169	13.6970	7.2017	7.4071	4.8163
7	2.2834	0.3730	0.4528	5.4542	3.7765	13.3842	7.1883	6.8933	5.3582
8	2.5445	0.4517	0.5297	5.3507	3.6885	13.0651	7.1007	6.3948	5.8509
9	2.7854	0.5405	0.6103	5.2506	3.6178	12.7422	6.9782	6.0245	6.2937
10	3.0121	0.6246	0.6910	5.1560	3.5546	12.4109	6.8649	5.8297	6.6861
11	3.2270	0.7026	0.7685	5.0645	3.4977	12.0766	6.7709	5.7460	7.0274
12	3.4301	0.7803	0.8394	4.9712	3.4463	11.7499	6.6869	5.6988	7.3168
13	3.6226	0.8599	0.9024	4.8748	3.3996	11.4370	6.6065	5.6455	7.5412
14	3.8070	0.9384	0.9586	4.7781	3.3574	11.1377	6.5271	5.5860	7.6711
15	3.9848	1.0134	1.0096	4.6844	3.3193	10.8501	6.4463	5.5231	7.6893
16	4.1550	1.0850	1.0567	4.5970	3.2851	10.5689	6.3618	5.4595	7.6203
17	4.3155	1.1542	1.1014	4.5187	3.2546	10.2882	6.2714	5.3978	7.4972
18	4.4646	1.2215	1.1450	4.4492	3.2273	10.0036	6.1727	5.3406	7.3518
19	4.6006	1.2877	1.1881	4.3867	3.2031	9.71177	6.0634	5.2871	7.2000
20	4.7234	1.3538	1.2306	4.3291	3.1817	9.41561	5.9443	5.2338	7.0451
21	4.8351	1.4206	1.2726	4.2754	3.1627	9.12580	5.8198	5.1773	6.8901
22	4.9381	1.4885	1.3139	4.2262	3.1459	8.85341	5.6945	5.1142	6.7379
23	5.0347	1.5564	1.3545	4.1819	3.1310	8.60952	5.5729	5.0408	6.5916
24	5.1267	1.6230	1.3944	4.1432	3.1177	8.40374	5.4591	4.9545	6.4539
25	5.2141	1.6867	1.4334	4.1108	3.1060	8.23478	5.3543	4.8575	6.3252
26	5.2959	1.7463	1.4717	4.0853	3.0960	8.09629	5.2579	4.7545	6.2052
27	5.3710	1.8011	1.5091	4.0672	3.0876	7.98190	5.1696	4.6501	6.0933
28	5.4383	1.8514	1.5456	4.0572	3.0810	7.88526	5.0889	4.5491	5.9891
29	5.4967	1.8976	1.5812	4.0555	3.0761	7.80000	5.0155	4.4561	5.8921
30	5.5457	1.9399	1.6159	4.0613	3.0730	7.72068	4.9489	4.3748	5.8019
31	5.5864	1.9787	1.6496	4.0734	3.0718	7.64561	4.8886	4.3044	5.7180
32	5.6204	2.0143	1.6823	4.0910	3.0724	7.57402	4.8344	4.2432	5.6399
33	5.6495	2.0470	1.7140	4.1129	3.0750	7.50517	4.7857	4.1895	5.5672
34	5.6753	2.0771	1.7446	4.1381	3.0795	7.43828	4.7421	4.1414	5.4993
35	5.6995	2.1050	1.7742	4.1656	3.0860	7.37259	4.7033	4.0971	5.4359
36	5.7232	2.1309	1.8027	4.1946	3.0946	7.30798	4.6687	4.0554	5.3765
37	5.7467	2.1551	1.8302	4.2249	3.1049	7.24584	4.6381	4.0158	5.3207
38	5.7699	2.1776	1.8568	4.2564	3.1169	7.18773	4.6110	3.9782	5.2682
39	5.7930	2.1987	1.8826	4.2889	3.1305	7.13523	4.5871	3.9424	5.2187
40	5.8158	2.2186	1.9077	4.3223	3.1453	7.08994	4.5661	3.9080	5.1717
41	5.8385	2.2373	1.9321	4.3566	3.1612	7.05340	4.5474	3.8750	5.1270
42	5.8611	2.2551	1.9561	4.3915	3.1781	7.02583	4.5307	3.8432	5.0841
43	5.8836	2.2722	1.9797	4.4270	3.1958	7.00569	4.5158	3.8122	5.0429
44	5.9060	2.2887	2.0029	4.4629	3.2141	6.99129	4.5021	3.7820	5.0028
45	5.9283	2.3047	2.0259	4.4991	3.2328	6.98096	4.4893	3.7523	4.9635

## Приложение В

### Теплопроводность и электросопротивление $R_h$ при разных $P$ и $T$

Таблица В.1 – Электронная теплопроводность  $R_h$  (Вт/см/К) при разных давлениях и температурах.

T(кК)	Давление (ГПа)						
	0	25	50	75	100	150	200
0.3	1.4058	1.9419	2.4183	2.8687	3.2760	3.9769	4.6529
0.5	1.3468	1.9104	2.3881	2.8511	3.2664	3.9505	4.6174
1.0	1.1607	1.7074	2.1808	2.6394	3.0644	3.7798	4.4611
1.5	1.0150	1.5643	2.0166	2.4449	2.8480	3.5593	4.2319
2.0	0.9511	1.4979	1.9420	2.3472	2.7284	3.4171	4.0639
2.5	0.9155	1.4654	1.9170	2.3146	2.6841	3.3560	3.9802
3.0		1.4396	1.9052	2.3121	2.6799	3.3469	3.9589
3.5		1.4035	1.8908	2.3146	2.6902	3.3635	3.9739
4.0			1.8596	2.3063	2.6967	3.3864	4.0046
4.5			1.8145	2.2777	2.6862	3.4021	4.0353
5.0				2.2273	2.6562	3.4008	4.0547
5.5					2.6038	3.3780	4.0555
6.0					2.5319	3.3325	4.0339
6.5						3.2662	3.9891
7.0							3.9229

Таблица В.2 – Электросопротивление  $R_h$  ( $\mu\text{Ом}\cdot\text{см}$ ) при разных давлениях и температурах.

T(кК)	Давление (ГПа)						
	0	25	50	75	100	150	200
0.3	4.9507	3.4198	2.6857	2.2215	1.9126	1.5175	1.2611
0.5	8.7032	6.0856	4.8346	4.0243	3.5031	2.8434	2.3983
1.0	19.208	13.130	10.351	8.5954	7.4532	6.0838	5.1687
1.5	31.877	21.195	16.444	13.563	11.674	9.4589	8.0218
2.0	52.273	30.303	23.126	18.971	16.228	13.037	11.021
2.5	74.738	40.371	30.284	24.734	21.061	16.798	14.160
3.0		51.255	37.907	30.759	26.096	20.686	17.403
3.5		63.091	45.871	36.982	31.269	24.666	20.712
4.0			54.259	43.402	36.576	28.710	24.067
4.5			62.932	50.050	42.016	32.786	27.442
5.0				56.915	47.551	36.927	30.845
5.5					53.248	41.118	34.258
6.0					59.136	45.372	37.707
6.5						49.701	41.186
7.0							44.702

## Приложение Г

### Теплопроводность металлов при неравновесном нагреве

Таблица Г.1 – Электронная теплопроводность (Вт/см/К) при экспериментальном удельном объёме  $V_0(T=300\text{ К})$  [462] для различных значений  $T_e$  при  $T_i=300\text{ К}$ .

$T_e(\text{кК})$	Cu	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ir
0.3	4.0681	4.3962	3.1831	0.7290	0.7120	1.5983	1.6505
0.5	6.6548	7.2817	5.4186	1.7050	1.6915	2.2570	2.4889
1	13.035	14.433	10.903	4.1028	4.6388	4.1529	4.6214
1.5	19.105	21.380	16.040	6.3583	7.2618	6.2870	6.7960
2	24.348	27.974	20.582	8.3530	9.5945	8.5362	8.9985
2.5	28.076	34.068	24.284	9.9603	11.668	10.803	11.214
3	30.052	39.508	27.053	11.147	13.515	13.015	13.427
3.5	30.693	44.128	29.020	12.019	15.161	15.117	15.623
4	30.476	47.762	30.332	12.691	16.633	17.074	17.788
4.5	29.908	50.242	31.136	13.277	17.956	18.865	19.908
5	29.470	51.431	31.576	13.885	19.153	20.483	21.973
5.5	29.345	51.473	31.755	14.552	20.245	21.931	23.973
6	29.545	50.673	31.752	15.273	21.251	23.221	25.900
6.5	30.082	49.334	31.649	16.044	22.191	24.373	27.750
7	30.968	47.762	31.524	16.861	23.080	25.412	29.519
7.5	32.196	46.211	31.443	17.720	23.933	26.365	31.209
8	33.714	44.769	31.418	18.624	24.766	27.264	32.821
8.5	35.456	43.490	31.451	19.578	25.589	28.139	34.358
9	37.359	42.429	31.546	20.583	26.415	29.022	35.829
9.5	39.359	41.641	31.704	21.645	27.254	29.942	37.241
10	41.430	41.143	31.924	22.767	28.114	30.929	38.606
10.5	43.588	40.907	32.196	23.953	29.004	32.005	39.933
11	45.852	40.907	32.511	25.206	29.931	33.194	41.238
11.5	48.240	41.112	32.862	26.529	30.900	34.511	42.534
12	50.765	41.494	33.240	27.928	31.917	35.971	43.836
12.5	53.385	42.014	33.656	29.416	32.986	37.582	45.159
13	56.036	42.631	34.128	31.009	34.110	39.347	46.519
13.5	58.654	43.303	34.672	32.726	35.292	41.267	47.930
14	61.172	43.989	35.307	34.583	36.534	43.338	49.406
14.5	63.558	44.665	36.043	36.588	37.838	45.549	50.961
15	65.864	45.354	36.874	38.721	39.204	47.891	52.605
15.5	68.153	46.087	37.792	40.959	40.634	50.349	54.349
16	70.490	46.893	38.789	43.278	42.125	52.905	56.200
16.5	72.938	47.803	39.856	45.655	43.680	55.545	58.163
17	75.561	48.846	40.984	48.067	45.295	58.250	60.240
17.5	78.424	50.055	42.164	50.491	46.972	61.005	62.430
18	81.591	51.457	43.389	52.902	48.707	63.797	64.730
18.5	85.126	53.085	44.650	55.291	50.500	66.619	67.130
19	89.081	54.959	45.939	57.695	52.350	69.467	69.620
19.5	93.435	57.045	47.251	60.159	54.254	72.347	72.183
20	98.141	59.293	48.584	62.732	56.212	75.273	74.800
20.5	103.15	61.648	49.935	65.430	58.221	78.272	77.447
21	108.41	64.058	51.302	68.247	60.281	81.385	80.095
21.5	113.89	66.485	52.680	71.174	62.390	84.667	82.713
22	119.53	68.922	54.069	74.204	64.548	88.195	85.263
22.5	125.29	71.367	55.464	77.328	66.753	92.065	87.707
23	131.11	73.815	56.863	80.538	69.006	96.398	89.998

Таблица Г.2 – Электронная теплопроводность (Вт/см/К) при экспериментальном удельном объёме  $V_0(T=300\text{ K})$  [462] для различных значений  $T_e$  при  $T_i=600\text{ K}$ .

$T_e(\text{кК})$	Cu	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ir
0.6	4.1369	4.4610	3.2409	0.8679	0.7479	1.4981	1.5969
1	6.6619	7.3201	5.4193	1.9999	2.0842	2.2074	2.3863
1.5	9.7405	10.825	8.0229	3.2636	3.5696	3.2414	3.4447
2	12.461	14.171	10.350	4.2974	4.8653	4.3697	4.5566
2.5	14.415	17.271	12.251	5.1036	5.9949	5.5324	5.6987
3	15.448	20.037	13.663	5.7058	6.9803	6.6834	6.8517
3.5	15.786	22.386	14.657	6.1565	7.8417	7.7886	8.0000
4	15.685	24.233	15.312	6.5105	8.5976	8.8246	9.1313
4.5	15.404	25.495	15.710	6.8225	9.2650	9.7768	10.236
5	15.190	26.102	15.928	7.1439	9.8596	10.638	11.307
5.5	15.137	26.128	16.018	7.4923	10.395	11.410	12.339
6	15.252	25.726	16.020	7.8669	10.885	12.097	13.331
6.5	15.540	25.051	15.973	8.2664	11.340	12.708	14.279
7	16.008	24.259	15.915	8.6896	11.772	13.257	15.184
7.5	16.654	23.477	15.878	9.1357	12.188	13.758	16.047
8	17.451	22.751	15.868	9.6060	12.598	14.228	16.871
8.5	18.364	22.108	15.888	10.102	13.007	14.684	17.659
9	19.363	21.575	15.938	10.625	13.423	15.144	18.414
9.5	20.413	21.180	16.021	11.178	13.850	15.623	19.142
10	21.502	20.932	16.135	11.762	14.293	16.137	19.848
10.5	22.637	20.818	16.276	12.378	14.756	16.699	20.537
11	23.830	20.823	16.439	13.030	15.240	17.323	21.216
11.5	25.090	20.932	16.620	13.718	15.750	18.016	21.891
12	26.422	21.132	16.815	14.447	16.286	18.787	22.570
12.5	27.807	21.402	17.029	15.221	16.849	19.640	23.259
13	29.208	21.722	17.271	16.051	17.440	20.576	23.965
13.5	30.593	22.070	17.550	16.945	18.061	21.597	24.696
14	31.927	22.425	17.875	17.912	18.710	22.698	25.458
14.5	33.193	22.776	18.251	18.955	19.387	23.874	26.258
15	34.417	23.132	18.676	20.064	20.093	25.119	27.103
15.5	35.633	23.511	19.145	21.229	20.828	26.425	27.997
16	36.876	23.928	19.653	22.437	21.589	27.783	28.948
16.5	38.178	24.397	20.198	23.677	22.378	29.181	29.957
17	39.574	24.934	20.773	24.936	23.193	30.612	31.029
17.5	41.096	25.555	21.376	26.203	24.035	32.065	32.164
18	42.780	26.275	22.002	27.467	24.903	33.535	33.363
18.5	44.658	27.109	22.645	28.722	25.798	35.017	34.621
19	46.758	28.068	23.304	29.986	26.720	36.509	35.935
19.5	49.068	29.136	23.974	31.282	27.670	38.017	37.296
20	51.565	30.287	24.655	32.633	28.650	39.547	38.692
20.5	54.223	31.496	25.346	34.049	29.663	41.118	40.107
21	57.016	32.734	26.044	35.525	30.709	42.754	41.520
21.5	59.920	33.985	26.749	37.057	31.794	44.488	42.906
22	62.910	35.243	27.459	38.642	32.920	46.366	44.233
22.5	65.961	36.507	28.173	40.274	34.093	48.446	45.461
23	69.047	37.774	28.888	41.951	35.319	50.798	46.543

Таблица Г.3 – Электронная теплопроводность (Вт/см/К) при экспериментальном удельном объёме  $V_0(T=300\text{ К})$  [462] для различных значений  $T_e$  при  $T_i=1000\text{ К}$ .

$T_e(\text{кК})$	Cu	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ir
1	4.0162	4.4300	2.7072	1.2672	1.2566	1.3368	1.5499
1.5	5.8488	6.5077	4.4571	1.9363	2.2307	1.9562	2.1765
2	7.4952	8.5157	6.0809	2.5604	3.0780	2.6275	2.8193
2.5	8.6846	10.384	7.3948	3.0738	3.7964	3.3258	3.4940
3	9.3130	12.051	8.3176	3.4512	4.4050	4.0212	4.2050
3.5	9.5189	13.466	8.9166	3.7258	4.9213	4.6918	4.9395
4	9.4594	14.579	9.2706	3.9351	5.3611	5.3221	5.6835
4.5	9.2923	15.339	9.4587	4.1171	5.7385	5.9026	6.4231
5	9.1657	15.705	9.5558	4.3069	6.0665	6.4287	7.1448
5.5	9.1358	15.721	9.5993	4.5162	6.3564	6.8998	7.8402
6	9.2070	15.481	9.6051	4.7435	6.6184	7.3189	8.5039
6.5	9.3830	15.076	9.5889	4.9869	6.8614	7.6917	9.1305
7	9.6677	14.600	9.5665	5.2446	7.0930	8.0257	9.7145
7.5	10.059	14.130	9.5509	5.5154	7.3199	8.3302	10.253
8	10.542	13.694	9.5468	5.8003	7.5476	8.6152	10.753
8.5	11.096	13.307	9.5570	6.1003	7.7809	8.8913	11.221
9	11.702	12.988	9.5846	6.4168	8.0234	9.1690	11.667
9.5	12.339	12.751	9.6323	6.7510	8.2782	9.4585	12.096
10	12.999	12.603	9.7003	7.1041	8.5476	9.7694	12.518
10.5	13.688	12.536	9.7856	7.4772	8.8331	10.109	12.938
11	14.412	12.539	9.8849	7.8716	9.1358	10.487	13.362
11.5	15.177	12.605	9.9949	8.2885	9.4561	10.908	13.797
12	15.986	12.725	10.113	8.7293	9.7943	11.376	14.249
12.5	16.827	12.886	10.242	9.1983	10.149	11.894	14.720
13	17.678	13.079	10.388	9.7006	10.522	12.464	15.212
13.5	18.519	13.290	10.556	10.241	10.911	13.084	15.726
14	19.330	13.510	10.752	10.826	11.315	13.754	16.264
14.5	20.099	13.731	10.979	11.458	11.733	14.471	16.826
15	20.843	13.958	11.235	12.129	12.165	15.229	17.414
15.5	21.583	14.199	11.517	12.834	12.609	16.023	18.028
16	22.339	14.460	11.824	13.565	13.065	16.849	18.672
16.5	23.131	14.750	12.152	14.316	13.532	17.699	19.344
17	23.980	15.076	12.499	15.079	14.010	18.568	20.048
17.5	24.906	15.445	12.862	15.847	14.499	19.451	20.784
18	25.930	15.864	13.239	16.613	15.001	20.342	21.553
18.5	27.072	16.340	13.627	17.374	15.515	21.240	22.357
19	28.349	16.880	14.024	18.141	16.044	22.144	23.196
19.5	29.754	17.480	14.428	18.927	16.590	23.056	24.067
20	31.272	18.132	14.839	19.747	17.156	23.982	24.968
20.5	32.888	18.829	15.255	20.605	17.747	24.933	25.893
21	34.586	19.565	15.676	21.500	18.366	25.924	26.840
21.5	36.351	20.333	16.101	22.429	19.021	26.976	27.803
22	38.169	21.124	16.529	23.389	19.718	28.119	28.780
22.5	40.023	21.933	16.959	24.378	20.464	29.389	29.767
23	41.899	22.752	17.391	25.394	21.269	30.831	30.758

Таблица Г.4 – Электронная теплопроводность (Вт/см/К) при экспериментальном удельном объёме  $V_0(T=300\text{ K})$  [462] для различных значений  $T_e$  при  $T_i=2000\text{ K}$ .

$T_e(\text{кК})$	Cu	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ir
2	4.0098	4.3312	3.2916	1.3703	1.5716	1.3094	1.4694
2.5	4.3116	5.1676	3.6239	1.5115	1.8443	1.6634	1.7640
3	4.5837	5.9622	3.9495	1.6521	2.1147	2.0131	2.0971
3.5	4.7433	6.6722	4.2496	1.7899	2.3565	2.3501	2.4589
4	4.7424	7.2545	4.5056	1.9232	2.5738	2.6667	2.8358
4.5	4.6584	7.6662	4.6988	2.0500	2.7700	2.9581	3.2143
5	4.5898	7.8701	4.8128	2.1686	2.9484	3.2222	3.5814
5.5	4.5731	7.8852	4.8563	2.2814	3.1122	3.4588	3.9318
6	4.6094	7.7624	4.8514	2.3926	3.2642	3.6692	4.2637
6.5	4.6994	7.5529	4.8209	2.5066	3.4070	3.8565	4.5759
7	4.8441	7.3078	4.7871	2.6278	3.5431	4.0243	4.8668
7.5	5.0420	7.0693	4.7675	2.7595	3.6746	4.1774	5.1361
8	5.2848	6.8504	4.7633	2.9016	3.8035	4.3208	5.3866
8.5	5.5628	6.6584	4.7722	3.0535	3.9317	4.4597	5.6221
9	5.8664	6.5006	4.7921	3.2145	4.0607	4.5995	5.8461
9.5	6.1860	6.3840	4.8209	3.3839	4.1920	4.7453	6.0623
10	6.5176	6.3108	4.8570	3.5618	4.3268	4.9017	6.2739
10.5	6.8638	6.2771	4.8998	3.7490	4.4664	5.0731	6.4845
11	7.2276	6.2788	4.9484	3.9465	4.6117	5.2631	6.6972
11.5	7.6118	6.3115	5.0021	4.1551	4.7635	5.4746	6.9152
12	8.0184	6.3711	5.0604	4.3760	4.9226	5.7099	7.1417
12.5	8.4409	6.4522	5.1250	4.6112	5.0896	5.9703	7.3781
13	8.8687	6.5488	5.1983	4.8634	5.2648	6.2566	7.6249
13.5	9.2914	6.6552	5.2830	5.1350	5.4488	6.5685	7.8828
14	9.6988	6.7655	5.3814	5.4288	5.6419	6.9052	8.1524
14.5	10.085	6.8763	5.4953	5.7456	5.8441	7.2650	8.4343
15	10.459	6.9902	5.6237	6.0827	6.0558	7.6459	8.7293
15.5	10.831	7.1110	5.7653	6.4365	6.2769	8.0452	9.0378
16	11.211	7.2422	5.9189	6.8035	6.5074	8.4601	9.3606
16.5	11.610	7.3877	6.0832	7.1802	6.7474	8.8875	9.6982
17	12.037	7.5510	6.2570	7.5631	6.9968	9.3243	10.051
17.5	12.503	7.7358	6.4388	7.9486	7.2554	9.7680	10.420
18	13.017	7.9457	6.6275	8.3333	7.5231	10.216	10.806
18.5	13.592	8.1846	6.8218	8.7155	7.7999	10.668	11.209
19	14.234	8.4552	7.0205	9.1006	8.0856	11.122	11.630
19.5	14.940	8.7557	7.2229	9.4956	8.3800	11.581	12.068
20	15.703	9.0826	7.4286	9.9074	8.6830	12.047	12.520
20.5	16.516	9.4323	7.6372	10.338	8.9947	12.526	12.984
21	17.369	9.8013	7.8482	10.787	9.3149	13.025	13.459
21.5	18.257	10.186	8.0611	11.254	9.6435	13.554	13.943
22	19.171	10.582	8.2756	11.736	9.9808	14.129	14.433
22.5	20.103	10.988	8.4911	12.232	10.326	14.767	14.928
23	21.046	11.398	8.7073	12.742	10.681	15.491	15.426