

На правах рукописи

**Смирнов Николай Александрович**

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Снежинск - 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии Российском Федеральном Ядерном Центре – Всероссийском научно-исследовательском институте технической физики имени академика Е. И. Забабахина», г. Снежинск

**Официальные оппоненты:** **Ломоносов Игорь Владимирович**, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, профессор, руководитель научного направления ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка.

**Мирзоев Александр Аминулаевич**, доктор физико-математических наук, профессор ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), г. Челябинск.

**Щелкачев Николай Михайлович**, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Троицк (Москва).

**Ведущая организация:** ФГБУН Объединённый институт высоких температур РАН, г. Москва

Защита состоится “ 17 ” октября 2025 г. в 12.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.431.01 при Челябинском государственном университете по адресу: 454021, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного университета и на сайте <https://www.csu.ru>.

Автореферат разослан “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2025 г.

Учёный секретарь Диссертационного совета

к. ф.-м. н.

М. В. Матюнина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Недавние успехи в развитии наносекундной рентгеновской спектроскопии и техники эксперимента в алмазных наковальнях позволили проводить исследования структурных и теплофизических свойств веществ как при ударном, так и безударном сжатии до давлений 1 ТПа и выше [1,2]. Кроме этого, в настоящее время достаточно интенсивно развиваются методы исследования свойств неравновесно нагретой материи. Данное состояние вещества достигается, например, в результате его облучения ультракороткими (длительностью  $\sim 10\div 100$  фс) лазерными импульсами. Современное развитие возможностей фемтосекундной электронной и рентгеновской дифрактометрии позволило исследовать изменение структуры неравновесно нагретых материалов на атомном уровне, а также изучать их транспортные свойства [3].

Тем не менее, проведение экспериментов зачастую 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. 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 помогают лучше понять и правильно интерпретировать результаты экспериментов. Со своей стороны, расширение области экспериментальных исследований весьма полезно для проверки предсказаний, полученных в подобных расчётах. Оно подталкивает исследователей к усовершенствованию методов вычислений с целью повышения их точности и расширения функциональных возможностей.

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 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, исследованиях инерциального термоядерного синтеза и других. Новый уровень точности 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. Всё это подчёркивает актуальность работы 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 для проведения первопринципных расчётов использовался один из вариантов полнопотенциального полноэлектронного метода линейных маффин-тин орбиталей (FP-LMTO). Данный метод был разработан и реализован сотрудниками ФИАН [4] и предназначен для расчётов свойств кристаллов. Авторский вариант программы обладает хорошей точностью в случае расчётов различных свойств веществ вблизи их нормальной плотности, однако существующий уровень точности не является достаточным для вычислений при высоких давлениях, и программа требует определённого усовершенствования. Кроме этого, реализованный в FP-LMTO способ расчёта транспортных свойств кристаллов содержит несколько существенных приближений, что ограничивает область его применимости в случае высоких температур ( $>500$  К). Тем не менее, сам метод FP-LMTO обладает рядом преимуществ перед другими методами и его усовершенствованный вариант даёт возможность вычислить большой набор физических величин, что и продемонстрировано в данной работе.

**Целью работы** является:

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 фононным 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  $2\div 3$  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 кристаллической 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: 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 “ $\Psi_k$  - 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 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. Использованные 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.

#### **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.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Во введении** обоснована актуальность работы, определена цель диссертации, указана научная новизна и практическая важность решаемой проблемы. Также представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о структуре и объёме работы.

**В первой главе** сформулированы основные положения теории функционала плотности, дано описание метода FP-LMTO. Кроме того, в данной главе приведён новый алгоритм выбора внутренних параметров метода FP-LMTO, представлены способы расчёта транспортных коэффициентов, а также упругих и термодинамических свойств кристалла.

Для того, чтобы в рамках теории функционала плотности рассчитать энергию основного состояния электронов  $E_e$ , находящихся во внешнем поле покоящихся ядер, необходимо найти спектр  $\varepsilon_{\vec{k}\lambda}$  и волновые функции одночастичных состояний  $\psi^{\vec{k}\lambda}$ , решив уравнения Кона-Шэма [5]:

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

Здесь  $\mathcal{V}^{\text{eff}}$  - эффективный потенциал Кона-Шэма,  $\vec{k}$  - волновой вектор, а  $\lambda$  - номер зоны. Решение уравнений (1) осуществляется вариационным методом, когда волновая функция одночастичного состояния представляется в виде линейной комбинации конечного числа базисных функций  $f_{L\vec{E}}^{\vec{k}}(\lambda, \vec{r}_R)$  ( $L \equiv \ell m$ ,  $\vec{r}_R = \vec{r} - \vec{R}$ , где  $\vec{R}$  - вектора, задающие положения атомов базиса в элементарной ячейке):

$$\psi^{\vec{k}\lambda}(\vec{r}) = \sum_{RL\vec{E}} A_{L\vec{E}}^{\vec{k}\lambda} f_{L\vec{E}}^{\vec{k}}(\lambda, \vec{r}_R). \quad (2)$$

Коэффициенты этой линейной комбинации находятся из условия минимума энергии кристалла, вычисленной с функциями вида (2). Данное условие приводит к задаче на собственные значения для спектра  $\varepsilon_{\vec{k}\lambda}$  и коэффициентов  $A_{L\vec{E}}^{\vec{k}\lambda}$ . Кристаллическое пространство в методе FP-LMTO делится на неперекрывающиеся МТ-сферы, центрированные на каждом атоме и оставшуюся междоузельную область. Базисные МТ-обритали  $f_{L\vec{E}}^{\vec{k}}$  внутри МТ-сфер представляют собой линейные комбинации решений радиального уравнения Шрёдингера  $\phi_{\ell\vec{E}R}(r)$ , взятого со сферической частью потенциала, и его энергетической производной  $\dot{\phi}_{\ell\vec{E}R}(r)$ , умноженные на сферические гармоники. В междоузельной области базисными функциями являются функции

Ханкеля  $K_{\ell\tilde{E}R}(r)$ , гладко сшитые на границе МТ-сферы с линейной комбинацией  $\phi_{\ell\tilde{E}R}(r)$  и  $\dot{\phi}_{\ell\tilde{E}R}(r)$ , и умноженные на сферические гармоники. Для базисных МТ-орбиталей индекс  $\tilde{E}$  обозначает сочетание двух разных энергий. Внутри МТ-сферы это энергии центров линеаризации  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$ , а в междоузельной области - энергии хвоста  $E_\nu$  ( $\nu$  - задаёт число энергий). Эти энергии являются одними из важнейших параметров метода FP-LMTO [4] и оказывают большое влияние на базисный набор вариационного метода. Подбор значений  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$ ,  $E_\nu$  является нетривиальным вопросом, особенно при сжатии, когда энергетический спектр электронов значительно меняется. В настоящее время имеется ряд рекомендаций по выбору таких параметров [4,6]. Однако проведённые вычисления указывают на то, что использование рекомендуемого набора  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$ ,  $E_\nu$  из [4,6] в случае, например, Au не позволяет получить последовательность структурных изменений для этого металла при сжатии, которая бы хорошо согласовывалась с экспериментом [7]. Кроме этого, и для других металлов точность вычисления давлений структурных переходов является явно недостаточной. Поэтому в данной работе был предложен новый алгоритм подбора параметров  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$ . Он основан на принципе минимума энергии и представляется, на данный момент, наиболее эффективным при вычислении свойств веществ под давлением.

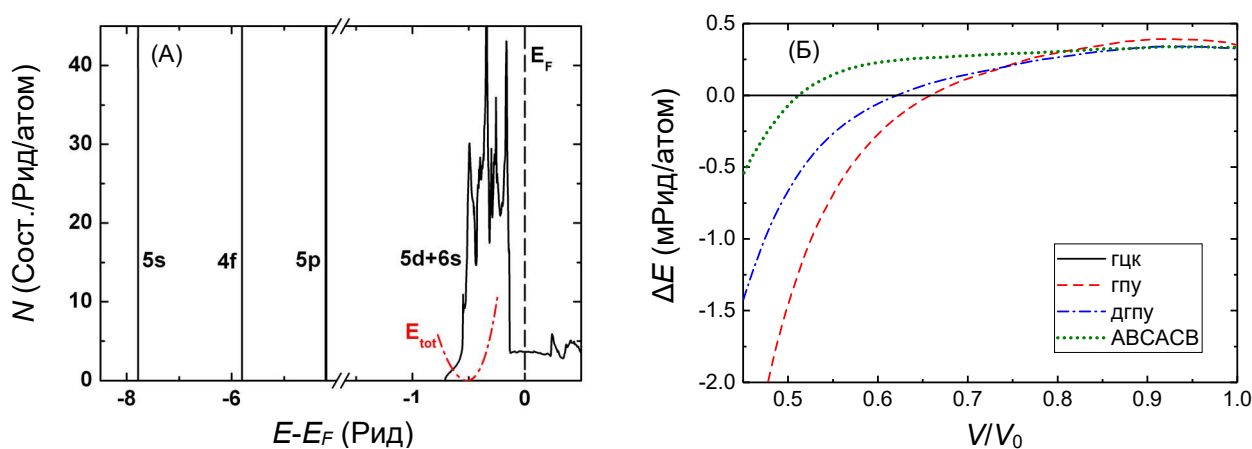


Рис. 1 – (А) Плотность состояний электронов гцк Au при  $V/V_0=1$ . Красной штрихпунктирной линией показано изменение удельной энергии (в мРид/атом) от энергий четвёртого центра линеаризации и хвоста (см. текст). (Б) Разность удельных энергий гпу, АВСАСВ и дгпу структур Au (относительно гцк) в зависимости от  $V/V_0$  ( $V_0$  - объём при нормальных условиях).

На рис. 1(А) показана электронная плотность состояний гцк Au при нормальной плотности вещества. Она имеет вид энергетических полос, разделённых между собой запрещёнными зонами (энергия указана в ридбергах). Зоны, занимаемые  $5s$ ,  $5p$ ,  $4f$  электронами, представляют собой практически атомные уровни, над которыми находится широкая полоса  $5d$  и  $6s$  электронов. Предлагается выбрать число центров

$\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и энергий хвостов  $E_\nu$  по количеству энергетических полос, образованных зонной структурой валентных электронов. При этом, как показывает опыт, вполне достаточно выбрать значения  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  одинаковыми для всех моментов  $\ell$ . Таким образом, в случае Au, величина  $\nu$  будет равна четырём.

Проведённые исследования показывают, что для получения минимальной удельной энергии кристалла  $E_e$  лучше всего выбирать  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$  в пределах соответствующих полос, образованных валентными электронами. Такой выбор обеспечивает согласованное с изменением электронного спектра смещение положений центров линейаризации и энергий хвостов при сжатии кристалла и позволяет получить значение  $E_e$  достаточно близкое к абсолютному минимуму. При этом автоматизируется процесс подбора величин  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$  в широком интервале сжатий. Здесь сшивка внутренней (MT-сфера) и внешней (междоузельная область) части MT-орбитали на границе MT-сферы производится так, чтобы внутренняя часть MT-орбитали, соответствующая центру  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$ , сшивалась с внешней ее частью, соответствующей энергии хвоста  $E_\nu$ , лежащей в той же энергетической полосе, что и центр линейаризации  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$ .

В качестве конкретных значений  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$  вполне разумно использовать полусумму наибольшей и наименьшей энергий для каждой изолированной полосы. Такой выбор обеспечивает значение  $E_e$  близкое к минимальному [6]. Для полосы, через которую проходит уровень Ферми ( $E_F$ ), наибольшей энергией электронов при  $T=0$  является  $E_F$  (рис. 1(A)). Здесь для получения минимальной энергии кристалла предлагается дополнительно оптимизировать значения  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$  так, чтобы добиться искомого минимума  $E_e$ , поскольку минимальное значение часто не приходится на центр данной полосы. На рис. 1(A) показана кривая зависимости удельной энергии от энергий четвёртого центра линейаризации и хвоста (при этом  $\mathcal{E}_{\ell\nu}=E_\nu$ ). Видно, что минимум кривой энергии сдвинут ближе к дну зоны  $5d$  и  $6s$  электронов. Кроме того, как показали проведённые расчёты, для правильного воспроизведения относительной структурной устойчивости Au при сжатии необходимо выполнить совместную оптимизацию величины радиуса MT-сферы  $s_{MT}$  и значений энергий  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$ . Зависимость  $E_e$  от  $s_{MT}$  в той или иной степени всегда присутствует в расчётах из-за различного представления MT-орбиталей вне и внутри MT-сферы [6,8]. Как показывают исследования, подобная совместная оптимизация необходима для получения минимального значения удельной энергии кристалла. Простой оптимизации значений  $\mathcal{E}_{\ell\nu}$  и  $E_\nu$  при произвольном выборе величины  $s_{MT}$  оказывается недостаточно для достижения результата согласующегося с экспериментом [7].

Описанный выше алгоритм подбора внутренних параметров  $s_{MT}$ ,  $\mathcal{E}_{\ell v}$  и  $E_v$  метода FP-LMTO позволил нам получить результат по структурной устойчивости Au под давлением, который хорошо согласуется с экспериментом [7]. Проведённые измерения показали, что при давлениях около 240 ГПа и  $T=300$  К в Au существует переход из гцк фазы в гпу. На рис. 1(Б) продемонстрированы результаты выполненных нами расчётов удельной энергии нескольких плотноупакованных структур Au. Видно, что при сжатии кристалла энергия гпу фазы становится ниже гцк. Вычисленное давление перехода при  $T=300$  К равно 253 ГПа, что хорошо согласуется с экспериментом. Ранее в расчётах такого результата добиться не удавалось [7,9]. Кроме того, как показывают наши вычисления, использование предложенного нами алгоритма выбора параметров метода FP-LMTO позволяет существенно сократить ошибку при определении давлений структурных переходов сжатых металлов по сравнению со способом выбора параметров, который рекомендован авторами [4]. Так, отклонение от результатов экспериментов с применением нового алгоритма не превышает 15%, в то время как для алгоритма [4] оно может достигать 70%.

Далее опишем способ расчёта коэффициента электрон-фононного обмена  $G$ , представленный в диссертации. Рассмотрим неравновесный нагрев вещества, обусловленный его облучением ультракороткими лазерными импульсами [10,11]. 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 кристаллической решётки  $T_i$ . Здесь важным физическим параметром является скорость обмена энергией ( $\partial E_e / \partial t$ ) между двумя подсистемами, зная которую можно определить время установления термодинамического равновесия внутри всей системы в целом. Поскольку время установления равновесия в электронном газе значительно меньше времени электрон-фононной релаксации [10], то считаем, что подсистема электронов находится в термодинамическом равновесии.

Рассмотрим кристалл с заданным удельным объёмом  $V$ , температурой электронной подсистемы  $T_e$  и температурой решётки  $T_i$ . Согласно [10,12] скорость отдачи энергии от электронов решётке можно записать как

$$\frac{\partial E_e}{\partial t} = 2\pi \int_0^{\infty} \hbar \omega d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' N(\varepsilon) \alpha^2 g(\varepsilon, \varepsilon', \omega) S(\varepsilon, \varepsilon') \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \hbar \omega), \quad (3)$$

где  $S(\varepsilon, \varepsilon') = [f_e(\varepsilon) - f_e(\varepsilon')] \cdot [n_{ph}(\hbar \omega, T_i) - n_{ph}(\varepsilon' - \varepsilon, T_e)]$  [12],  $f_e$  - функция распределения Ферми-Дирака,  $n_{ph}$  - функция распределения Бозе-Эйнштейна,

$\alpha^2 g(\varepsilon, \varepsilon', \omega)$  - спектральная функция распределения электрон-фононного взаимодействия [12]. Согласно закону сохранения энергии  $\varepsilon' = \varepsilon + \hbar\omega$ . Ранее в работе [13] было предложено упростить формулу (3), введя приближённое выражение для функции  $\alpha^2 g(\varepsilon, \varepsilon', \omega) \approx (N(\varepsilon)N(\varepsilon') / N^2(E_F))\alpha^2 g(\omega) \approx (N^2(\varepsilon) / N^2(E_F))\alpha^2 g(\omega)$ , где  $\alpha^2 g(\omega) = \alpha^2 g(E_F, E_F, \omega)$  есть спектральная функция при  $T=0$ . Тогда согласно [13] зависимость от  $T_e$  коэффициента электрон-фононного обмена в случае высоких температур ( $\hbar\omega \ll k_B T_e, \hbar\omega \ll k_B T_i$ ) можно определить в следующем виде

$$G(T_e) \approx \frac{\pi \hbar k_B \lambda_{ep} < \omega^2 >}{N(E_F)} \int_{-\infty}^{\infty} N^2(\varepsilon) \left( -\frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad (4)$$

где  $\lambda_{ep} < \omega^2 > = 2 \int_0^{\infty} \omega \alpha^2 g(\omega) d\omega$ . Однако, как показали исследования [14], точность расчёта  $G(T_e)$  с использованием выражения (4) недостаточна для описания результатов эксперимента по взаимодействию фемтосекундных лазерных импульсов с тонкой золотой фольгой. Поэтому в представленной диссертации предлагается усовершенствованный способ вычисления функции  $G(T_e)$  с более точным учётом зависимости спектральной функции от энергии электронов.

Представим спектральную функцию электрон-фононного взаимодействия [12] в виде

$$\alpha^2 g(\varepsilon, \omega) = \frac{2}{N(\varepsilon)} \sum_{\vec{q}, \nu} \delta(\omega - \omega_{\vec{q}\nu}) \sum_{\vec{k}, i, j} \left| W_{\vec{k}+\vec{q}; \vec{k}i}^{\vec{q}\nu} \right|^2 \delta(\varepsilon_{\vec{k}i} - \varepsilon) \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}j} - \varepsilon). \quad (5)$$

Множитель 2 учитывает поляризацию по спину. Здесь мы использовали следующее упрощение для функции (5). Учитывая, что масштаб изменения энергии электронов значительно больше, чем фононов, можно представить спектральную функцию как  $\alpha^2 g(\varepsilon, \varepsilon + \hbar\omega, \omega) \approx \alpha^2 g(\varepsilon, \varepsilon, \omega) \equiv \alpha^2 g(\varepsilon, \omega)$ . В выражении (5)  $W_{\vec{k}+\vec{q}; \vec{k}i}^{\vec{q}\nu}$  есть электрон-фононный матричный элемент, определяющий вероятность рассеяния электрона из начального состояния  $\{\vec{k}, i\}$  с энергией  $\varepsilon_{\vec{k}i}$  в конечное состояние  $\{\vec{k} + \vec{q}, j\}$  с энергией  $\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}j}$  фононом  $\{\vec{q}, \nu\}$  с частотой  $\omega_{\vec{q}\nu}$  (индексы  $i$  и  $j$  нумеруют зоны). В сумме векторов  $\vec{k} + \vec{q}$  мы опустили вектор обратной решётки, но подразумеваем его присутствие, поскольку это позволяет учесть процессы переброса в кристалле [15].

Согласно [10] величину  $\partial E_e / \partial t$  можно представить в виде произведения  $G(T_e - T_i)$ . Тогда, учитывая уравнение (3), мы получаем следующее выражение для коэффициента  $G$ :

$$G(T_e) = \frac{2\pi\hbar}{(T_i - T_e)} \int_0^\infty \omega d\omega \int_{-\infty}^\infty d\varepsilon N(\varepsilon) \alpha^2 g(\varepsilon, \omega) S(\varepsilon, \varepsilon + \hbar\omega). \quad (6)$$

Спектральную функцию (5), а также значения величин, определяемых выражением (6), можно рассчитать из первых принципов для заданного удельного объёма  $V$  и электронной температуры  $T_e$ , используя вычисленные электронный спектр и фоновые частоты. Расчёты достаточно легко встраиваются в имеющиеся программные коды в случае, если уже реализован расчёт функции  $\alpha^2 g(E_F, E_F, \omega)$ . В нашем случае необходимо рассчитать 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. Далее стандартными методами производится двукратное интегрирование, и рассчитывается искомая физическая величина. Как показали наши расчёты, определённая по формуле (6) зависимость  $G(T_e)$  позволяет более точно описать результаты экспериментов [14], чем это удаётся сделать с использованием выражения (4), что продемонстрировано в главе 3 диссертации.

На данный момент для первопринципных расчётов некоторых транспортных свойств неравновесно нагретого вещества, например, таких как электропроводность и теплопроводность исследователями используется формула Кубо-Гринвуда [15]. Эта формула позволяет определить динамическую электропроводность вещества и другие транспортные коэффициенты в приближении линейного отклика на внешнее воздействие со стороны электрического поля. Однако такой подход требует использования для расчётов супер-ячеек и усреднения по ионным конфигурациям [16], что существенно сказывается на временных затратах вычислений. В представленной диссертации предлагается альтернативный способ расчёта статической электропроводности и электронной теплопроводности  $\kappa_e$  кристаллов в случае  $T_e \neq T_i$ , который обладает хорошей точностью вычислений и позволяет заметно сократить время счёта. Он основан на методе решения транспортного уравнения Больцмана, предложенного Алленом для однотемпературного случая ( $T_e = T_i$ ) [17]. С использованием метода Аллена, в диссертации представлено решение уравнения Больцмана в случае неравновесного нагрева ( $T_e \neq T_i$ ). В контексте данной работы рассматривается только электрон-фононное рассеяние. Полученные формулы универсальны и могут использоваться в однотемпературном режиме нагрева. В диссертации также отдельно рассмотрен случай упругого рассеяния, который актуален при достаточно высоких температурах решётки (выше температуры Дебая).

Рассмотрим случай неравновесного нагрева, когда  $T_e \neq T_i$ . Если на систему состоящую из электронов и ионов воздействует внешнее однородное электрическое поле  $\vec{E}$  (магнитным полем 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 [18]:

$$\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}}}{T_e} \vec{\nabla}T_e \frac{\partial f_e(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \vec{v}_{\mathbf{k}} + e\vec{E} \frac{\partial f_e(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \vec{v}_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \phi_{\mathbf{k}'} . \quad (7)$$

Здесь  $\mathbf{k}$  - объединённый индекс  $\{\vec{k}, i\}$  для волнового числа и номера зоны,  $\vec{v}_{\mathbf{k}} = (1/\hbar)\vec{\nabla}_{\mathbf{k}}\varepsilon_{\mathbf{k}}$  - скорость электронов с энергией  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  (энергия отсчитывается от хим. потенциала  $\mu_e$ ),  $e$  - заряд электрона. В правой части уравнения (7) находится оператор рассеяния  $Q_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ , умноженный на гладкую по энергии функцию  $\phi_{\mathbf{k}'}$ . Первое слагаемое в левой части (7) учитывает диффузию электронов, а второе - воздействие внешнего электрического поля. Выражение (7) записано в предположении, что функцию распределения электронов  $\Phi_{\mathbf{k}}$  в присутствии возмущения можно записать в виде следующего разложения с точностью до линейного члена

$$\Phi_{\mathbf{k}} = f_e(\varepsilon_{\mathbf{k}}) + \phi_{\mathbf{k}} \left( -\frac{\partial f_e(\varepsilon_{\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) . \quad (8)$$

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

$$\vec{j}_e = -2 \cdot e \sum_{\mathbf{k}} \vec{v}_{\mathbf{k}} \phi_{\mathbf{k}} \left( -\frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon_{\mathbf{k}}} \right) = \beta_{00} \vec{E} + \beta_{01} \vec{\nabla}T_e , \quad (9)$$

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

где 2 учитывает сумму по спину. Здесь значения  $\beta$  имеют следующую связь с транспортными коэффициентами: статическая 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 [17].

Предположим, что  $\vec{E}$  и  $\vec{\nabla}T_e$  направлены в одном из направлений  $\alpha=x,y,z$  декартовой системы координат. Для решения уравнения (7) введём следующий двойной набор базисных функций:

$$\chi_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}) = \frac{F_\alpha(\mathbb{k})\eta_\zeta(\varepsilon_{\mathbb{k}})}{N(\varepsilon_{\mathbb{k}})v(\varepsilon_{\mathbb{k}})}, \quad (11)$$

$$\gamma_{\alpha\zeta}(\mathbb{k}) = F_\alpha(\mathbb{k})\eta_\zeta(\varepsilon_{\mathbb{k}})v(\varepsilon_{\mathbb{k}}) \left( -\frac{\partial f_e}{\partial \varepsilon_{\mathbb{k}}} \right). \quad (12)$$

Здесь величина  $F_\alpha(\mathbb{k})$  представляет собой нормированные скорости электронов  $v_\alpha(\mathbb{k})/v(\varepsilon_{\mathbb{k}})$ , а множитель  $v(\varepsilon_{\mathbb{k}})$  есть среднеквадратичное значение скорости электронов  $v(\varepsilon_{\mathbb{k}}) \equiv \langle v_\alpha^2(\varepsilon_{\mathbb{k}}) \rangle^{1/2}$  в направлении  $\alpha$  с энергией  $\varepsilon_{\mathbb{k}}$  [17]. Функции (11) и (12) обладают периодичностью кристалла, поскольку скорости обладают такой периодичностью. Величины  $\eta_\zeta(\varepsilon)$  являются зависящими от энергии полиномами, ортонормированными с весовой функцией  $-\partial f_e / \partial \varepsilon$  [17]. 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  $T_e = T_i$ . В случае неравновесного нагрева следует также ожидать хорошей точности, поскольку, как показывают расчёты, значения химического потенциала  $\mu_e$  для рассмотренных в работе металлов имеют порядок величины  $10^2$  кК, что заметно больше исследуемых в работе электронных температур ( $T_e \sim 10$  кК), и подсистему электронов можно считать ещё достаточно вырожденной. Ортогонализированные функции  $F_\alpha(\mathbb{k})$  обеспечивают эффективное решение угловой части задачи, а энергетические полиномы  $\eta_\zeta(\varepsilon)$  - её “радиальной” части [17].

Далее задача сводится к определению оператора рассеяния с помощью введённых базисных функций (11), (12). В результате громоздких, но достаточно простых выкладок оператор рассеяния можно записать в виде

$$Q_{\alpha\zeta, \alpha'\zeta'} = \frac{2\pi V}{\hbar k_B T_e} \int d\omega \int d\varepsilon N(\varepsilon) \int d\varepsilon' \sum_{s, s' = \pm 1} \alpha_{\text{tr}}^2 g(s, s', \alpha, \alpha', \varepsilon, \varepsilon', \omega) \cdot J(s, s', \zeta, \zeta', \varepsilon, \varepsilon') \times f_e(\varepsilon, T_e)(1 - f_e(\varepsilon', T_e)) \left[ (n_{ph}(\hbar\omega, T_i) + 1)\delta(\varepsilon - \varepsilon' - \hbar\omega) + n_{ph}(\hbar\omega, T_i)\delta(\varepsilon - \varepsilon' + \hbar\omega) \right]. \quad (13)$$

Здесь  $V$  это объём элементарной ячейки. Интегрирование ведётся по всему энергетическому спектру электронов и фоновым частотам  $\omega$ . В формуле (13) введена транспортная спектральная функция электрон-фононного взаимодействия

$$\alpha_{\text{tr}}^2 g(s, s', \alpha, \alpha', \varepsilon, \varepsilon', \omega) = \frac{1}{2N(\varepsilon)} \sum_{qv} \delta(\omega - \omega_{qv}) \sum_{\mathbb{k}\mathbb{k}'} |W_{\mathbb{k}\mathbb{k}'}^{qv}|^2 \delta(\varepsilon_{\mathbb{k}} - \varepsilon) \delta(\varepsilon_{\mathbb{k}'} - \varepsilon') \times [F_\alpha(\mathbb{k}) - sF_\alpha(\mathbb{k}')] \cdot [F_{\alpha'}(\mathbb{k}) - s'F_{\alpha'}(\mathbb{k}')] \quad (14)$$

и объединённые энергетические полиномы

$$J(s, s', \zeta, \zeta', \varepsilon, \varepsilon') = \frac{1}{4} \left( \frac{\eta_\zeta(\varepsilon)}{N(\varepsilon)\nu(\varepsilon)} + s \frac{\eta_\zeta(\varepsilon')}{N(\varepsilon')\nu(\varepsilon')} \right) \cdot \left( \frac{\eta_{\zeta'}(\varepsilon)}{N(\varepsilon)\nu(\varepsilon)} + s' \frac{\eta_{\zeta'}(\varepsilon')}{N(\varepsilon')\nu(\varepsilon')} \right). \quad (15)$$

Рассмотрим случай, когда тепловой и электрический потоки направлены в направлении  $\alpha=x$ . Тогда, если недиагональные элементы матрицы рассеяния малы, то значения электрического сопротивления ( $\sigma^{-1}$ ), теплопроводности и статической электропроводности записываются следующим образом [17]:

$$\sigma^{-1} \approx \frac{1}{2e^2} Q_{x0,x0}, \quad \kappa_e \approx \frac{2\pi^2 k_B^2 T_e}{3} \left[ (Q^{-1})_{x1,x1} - |(Q^{-1})_{x0,x1}|^2 Q_{x0,x0} \right], \quad \sigma \approx \left( \frac{1}{2e^2} Q_{x0,x0} \right)^{-1}. \quad (16)$$

Отметим, 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. Формулу (13) можно немного упростить, чтобы сделать более удобной её практическую реализацию. Как было отмечено ранее, масштаб изменения энергии электронов значительно больше, чем фононов, поэтому можно записать функцию (14) в упрощённом виде, опустив  $\hbar\omega$  в  $\varepsilon'$ , то есть  $\alpha_{\text{tr}}^2 g(s, s', \alpha, \alpha', \varepsilon, \varepsilon', \Omega) \approx \alpha_{\text{tr}}^2 g(s, s', \alpha, \alpha', \varepsilon, \Omega)$ . Исходя из схожих соображений, можно считать, что величины  $N(\varepsilon)\nu(\varepsilon)$  и  $N(\varepsilon')\nu(\varepsilon')$  близки. Кроме этого, как показывают наши расчёты, при суммировании по  $s, s'$  в (13) вполне допустимо опустить члены с  $s \neq s'$ , так как они дают весьма незначительный вклад в соответствующую сумму. Введённые приближения позволяют записать оператор рассеяния  $Q_{x0,x0}$  следующим образом:

$$Q_{x0,x0} = \frac{2\pi V}{\hbar k_B T_e} \int d\omega \int d\varepsilon \frac{I_0(x, x, \varepsilon, \omega)}{N(\varepsilon)\nu^2(\varepsilon)}, \quad (17)$$

$$I_0(x, x, \varepsilon, \omega) = \alpha_{\text{tr}}^2 g(1, 1, x, x, \varepsilon, \omega) \int d\varepsilon' f_e(\varepsilon, T_e) (1 - f_e(\varepsilon', T_e)) \times \left[ (n_{ph}(\hbar\omega, T_i) + 1) \delta(\varepsilon - \varepsilon' - \hbar\omega) + n_{ph}(\hbar\omega, T_i) \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \hbar\omega) \right]. \quad (18)$$

Аналогично можно выразить и другие  $Q$ , которые входят в выражения (16), что было сделано в представленной работе. Значение  $I_0$  легко определить, рассчитав функцию  $\alpha_{\text{tr}}^2 g$ , 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 проводить на определённом интересующем нас интервале энергий  $\varepsilon$ , задавшись необходимой точностью расчётов. Здесь так же, как для функции  $G(T_e)$ , границы интервала интегрирования будут определяться распределением Ферми-Дирака.

Таким образом, в работе был представлен способ расчёта величин  $\sigma^{-1}$ ,  $\kappa_e$  и  $\sigma$  неравновесно нагретых кристаллов альтернативный формуле Кубо-Гринвуда. В полученных формулах учтены все важные эффекты, в том числе эффекты неупругого электрон-фононного рассеяния. В отличие от формулы Кубо-Гринвуда, в предложенном способе вычислений не требуется усреднения по ионным конфигурациям при заданном удельном объёме кристалла, а достаточно проведения лишь одного расчёта фононного спектра и транспортной спектральной функции. Также, если вычисления фононного спектра могут быть произведены методом линейного отклика, то нет необходимости рассматривать супер-ячейку для моделирования, достаточно взять примитивную ячейку кристалла. Всё это заметно сокращает время расчётов. Вычислив необходимые величины, входящие в выражение (13), из первых принципов для статической решётки при различных значениях  $T_e$ , можно определить  $\sigma$  (или  $\sigma^{-1}$ ) и  $\kappa_e$  в зависимости от  $(T_e, T_i)$  для любого заданного удельного объёма кристалла  $V$ . Недостатком данного подхода является, то что в нём нет возможности вычислить динамическую электропроводность вещества.

Рассмотрим способ расчёта других исследованных физических величин. Для определения зависимости упругих констант ( $C_{\alpha\beta}$ ) монокристаллов от удельного объёма в данной работе использовался способ, описанный в работе [19]. Он опирается на расчёты зависимости удельной энергии от степени деформации решётки при  $T=0$  в случае произвольной степени сжатия кристалла. Используя  $C_{\alpha\beta}$  монокристалла, можно определить модуль сдвига  $G_S$  поликристалла, воспользовавшись усреднением Фойта-Ройса-Хилла [20]. Зная модуль сдвига и объёмный модуль сжатия вещества ( $B = -V\partial^2 E_e / \partial V^2$ ) нетрудно определить продольную  $V_L$ , поперечную  $V_S$  и объёмную  $V_b$  скорости звука поликристаллов по известным формулам

$$V_L = \left( (B + 4G_S / 3) / \rho \right)^{1/2}, \quad V_S = (G_S / \rho)^{1/2}, \quad V_b = \left( V_L^2 - 4V_S^2 / 3 \right)^{1/2}, \quad (19)$$

где  $\rho$  - плотность вещества. Кроме этого, используя известные соотношения [19], можно вычислить среднюю скорость звука монокристалла и с помощью неё определить температуру Дебая, поскольку она пропорциональна этой скорости. Далее с помощью модели Дебая легко рассчитать термодинамические функции вещества для разных  $V$  и  $T$  в квазигармоническом приближении. Тем не менее, основной способ определения термодинамических свойств металлов, который используется в данной работе опирается на расчёты фононных спектров металлов при нулевой температуре и будет описан ниже.

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. Вычислив фононный спектр кристалла при  $T=0$  можно определить свободную энергию тепловых колебаний решётки в виде [15]

$$F_{ph} = k_B TV \int_0^{\infty} \ln \left\{ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right\} g(\omega, V) d\omega, \quad (20)$$

где функция  $g(\omega, V)$  есть плотность состояний фононов. Метод FP-LMTO позволяет определить фононные спектры кристаллов в приближении линейного отклика [4] при заданном положении ядер и нулевой температуре. Также с помощью FP-LMTO легко вычислить внутреннюю энергию кристалла  $E_e$  для разных  $V$  и  $T$  с учётом распределения электронов в соответствии с функцией Ферми-Дирака [15]. Далее для определения свободной энергии электронов ( $F_e = E_e - TS_e$ ) необходимо дополнительно рассчитать энтропию электронного газа. Её можно найти по следующей формуле [15]

$$S_e(T, V) = -k_B \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon N(\varepsilon, V) [f_e \ln(f_e) + (1 - f_e) \ln(1 - f_e)]. \quad (21)$$

Зная полную свободную энергию кристалла можно легко определить потенциал Гиббса и давление по известным формулам:

$$G(P, T) = F(V, T) + VP(V, T), \quad P(V, T) = -(\partial F(V, T) / \partial V)_T. \quad (22)$$

В представленной работе также была определена кривая плавления исследованных металлов с помощью критерия Линдемана [21]. 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:

$$\sqrt{\langle x^2(T_m) \rangle} = L \cdot d_{at}. \quad (23)$$

Значение константы  $L$  определяется из экспериментальной температуры плавления при  $P=0$ . В качестве  $d_{at}$  обычно используется удвоенный радиус Вигнера-Зейтца равный  $(6V/\pi)^{1/3}$ . Величина  $\langle x^2(T) \rangle^{1/2}$  также легко рассчитывается в рамках квазигармонического приближения [15].

Для исследования металлов, облучённых фемтосекундными лазерными импульсами, использовалась двухтемпературная модель (2Т-модель) [11], которая позволяет определить эволюцию температур электронной и ионной подсистем вещества с течением времени  $t$ . В отличие от [11] мы упростили уравнения 2Т-модели,

что обусловлено конкретным типом рассматриваемой задачи, а именно взаимодействие ультракоротких импульсов (длительностью  $\tau_p \sim 100$  фс) с тонкими фольгами (толщиной  $< 100$  нм). Во-первых, теплопроводностью решётки здесь можно пренебречь, поскольку в нашем случае она намного меньше электронной. Во-вторых, можно пренебречь и электронной теплопроводностью, подразумевая быстрый прогрев всей электронной подсистемы за время  $\sim \tau_p$ . Такое упрощение вполне обосновано, поскольку, как показывает ряд экспериментов [22,23], после облучения тонкой мишени ультракороткими импульсами электронная подсистема равномерно прогревается за время  $\sim \tau_p$  по всей толщине тонкой фольги за счёт переноса энергии баллистическими электронами, а также диффузии горячих электронов. Таким образом, уравнения 2Т-модели принимают следующий вид:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = -(T_e - T_i) \cdot G(T_e) + S(t); \quad C_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial t} = (T_e - T_i) \cdot G(T_e), \quad (24)$$

где  $S(t)$  есть функция источника лазерного излучения гауссова типа. Величины  $C_e(T_e)$ ,  $C_i(T_i)$  вычисляются из первых принципов по известным формулам [15], а  $G(T_e)$  определяется выражением (6). Вычисленные с помощью (24) функции  $T_e(t)$  и  $T_i(t)$  можно использовать для расчёта зависимости интенсивности  $I$  того или иного дифракционного пика кристалла от времени. Для определения  $I(t)$  следует воспользоваться известной формулой [14,15], связывающей эту величину со средним квадратом отклонения атома из положения равновесия  $\langle x^2 \rangle$

$$I(t) / I_0 = \exp\left(-[\langle x^2 \rangle(t) - \langle x_0^2 \rangle] \cdot Q^2 / 3\right), \quad (25)$$

где  $I_0$  и  $\langle x_0^2 \rangle$  есть интенсивность и средний квадрат отклонения в начальный момент времени, а  $Q$  - вектор рассеяния. Поскольку достаточно сильный нагрев электронов приводит к изменению взаимодействия между электронами и ионами в кристалле, частоты фононного спектра и  $\langle x^2 \rangle$  также могут зависеть от  $T_e$  [24]. Зная  $\langle x^2 \rangle$  можно вычислить характеристическую температуру  $\Theta$  в модели Дебая для различных  $T_e$ , фиксируя  $T_i$  при определённом значении (например, 300 К). Выражение, связывающее  $\langle x^2 \rangle$  и  $\Theta$ , имеет следующий вид [15]

$$\langle x^2 \rangle = \frac{9 \hbar^2}{M k_B \Theta(T_e)} \left[ \frac{1}{4} + \left( \frac{T_i}{\Theta(T_e)} \right)^2 \int_0^{\Theta/T_i} \frac{z}{\exp(z) - 1} dz \right], \quad (26)$$

где  $\Theta(T_e)$  - изменение характеристической температуры в зависимости  $T_e$ .

**Во второй главе** настоящей диссертации представлены результаты расчётов изотерм, ударных адиабат, упругих констант и скоростей звука 16-и металлов до

высоких сжатий. Кроме этого, были вычислены  $P$ - $T$ -диаграммы изученных металлов до давлений порядка 1 ТПа.

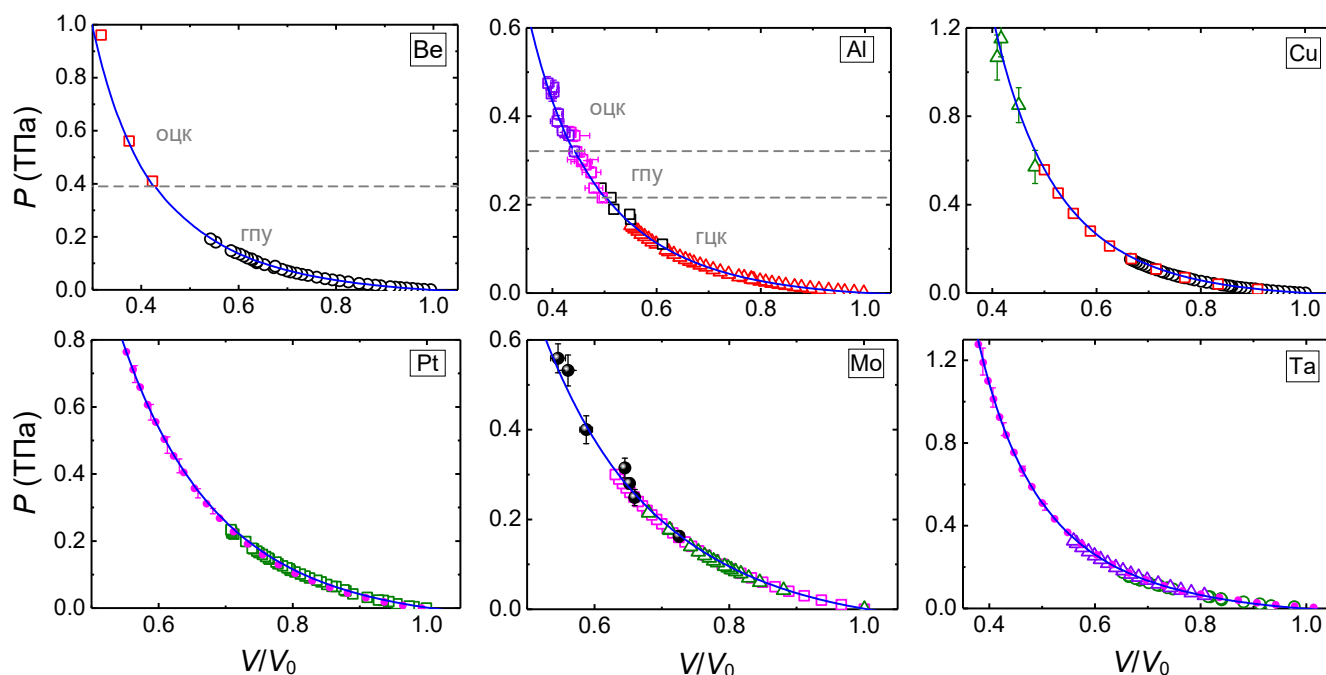


Рис. 2 – Изотермы некоторых исследованных металлов при комнатной температуре. Сплошная линия - наш расчёт. Эксперименты: Be -  $\circ$  [25],  $\square$  (КИ) [26]; Al -  $\Delta$  [27],  $\square$  (КИ) [28]; Cu -  $\circ$  [27],  $\square$  [29],  $\Delta$  (КИ) [30]; Pt -  $\square$  [31],  $\bullet\bullet\bullet\bullet$  (КИ) [32]; Mo -  $\square$  [33],  $\Delta$  [31],  $\bullet$  (КИ) [34]; Ta -  $\circ$  [35],  $\Delta$  (КИ) [36],  $\bullet\bullet\bullet\bullet$  (КИ) [37].

На рис. 2 представлены результаты расчётов изотерм комнатной температуры для некоторых из рассмотренных в работе металлов в сравнении с данными экспериментов. Горизонтальными штриховыми линиями показаны примерные давления обнаруженных структурных переходов, а  $V_0$  есть экспериментальный удельный объём при  $T=300$  К. Здесь и далее тепловой вклад от колебаний ядер определён с помощью вычисленных фононных спектров. Обозначение КИ в подписи к рисунку указывает на квазиизоэнтропические измерения. В работе показано, что выполненные вычисления методом FP-LMTO хорошо воспроизводят (см. рис. 2) изотерму при комнатной температуре до высоких давлений ( $\sim 1$  ТПа) для всех рассмотренных металлов. Отклонение от экспериментальных данных обычно не превышает погрешности измерений.

Используя известное соотношение между внутренней энергией, давлением и плотностью при ударно-волновом сжатии вещества [38], в работе были определены ударные адиабаты (УА) исследованных металлов в координатах  $P$ - $\rho$  и  $P$ - $T$ . На рис. 3 представлены результаты расчётов УА для некоторых металлов в координатах  $P$ - $\rho$ . Дополнительно штриховой линией показано примерное значение давления, при котором происходит плавление образца. Вычисления показали, хорошее согласие

расчёта и эксперимента. Здесь, как и ранее отклонение результатов вычислений от экспериментальных данных обычно не превышает погрешности измерений. Отметим, что отклонение от экспериментов может возрастать при выходе УА в область жидкой фазы, однако, данное состояние вещества не рассматривалось в представленной диссертации.

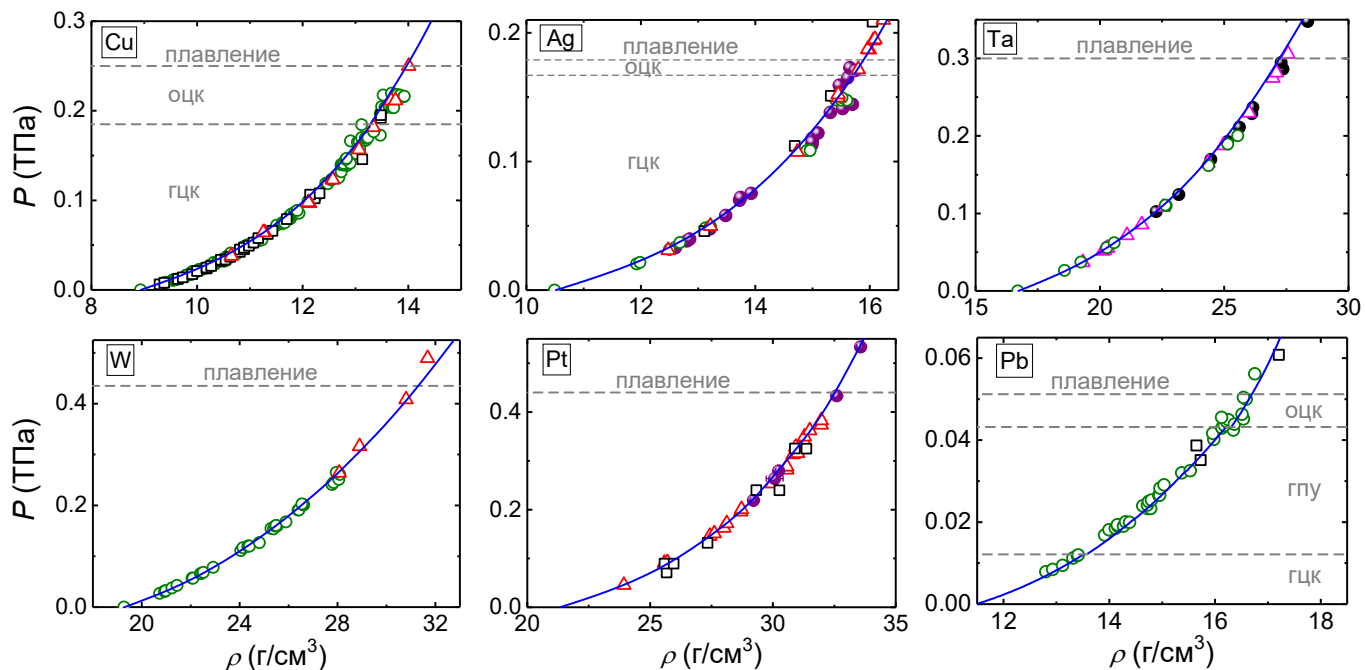


Рис. 3 – Ударная адиабата некоторых исследованных металлов в координатах  $P$ - $\rho$ . Сплошная линия - наш расчёт. Эксперименты: Cu -  $\square$  [38],  $\circ$  [39],  $\Delta$  [40]; Ag -  $\square$  [38],  $\circ$  [39],  $\Delta$  [41],  $\bullet$  [42]; Ta -  $\circ$  [39],  $\bullet$  [43],  $\Delta$  [44]; W -  $\circ$  [31], ; Pt -  $\square$  [38],  $\Delta$  [42],  $\bullet$  [45]; Pb -  $\square$  [38],  $\circ$  [39].

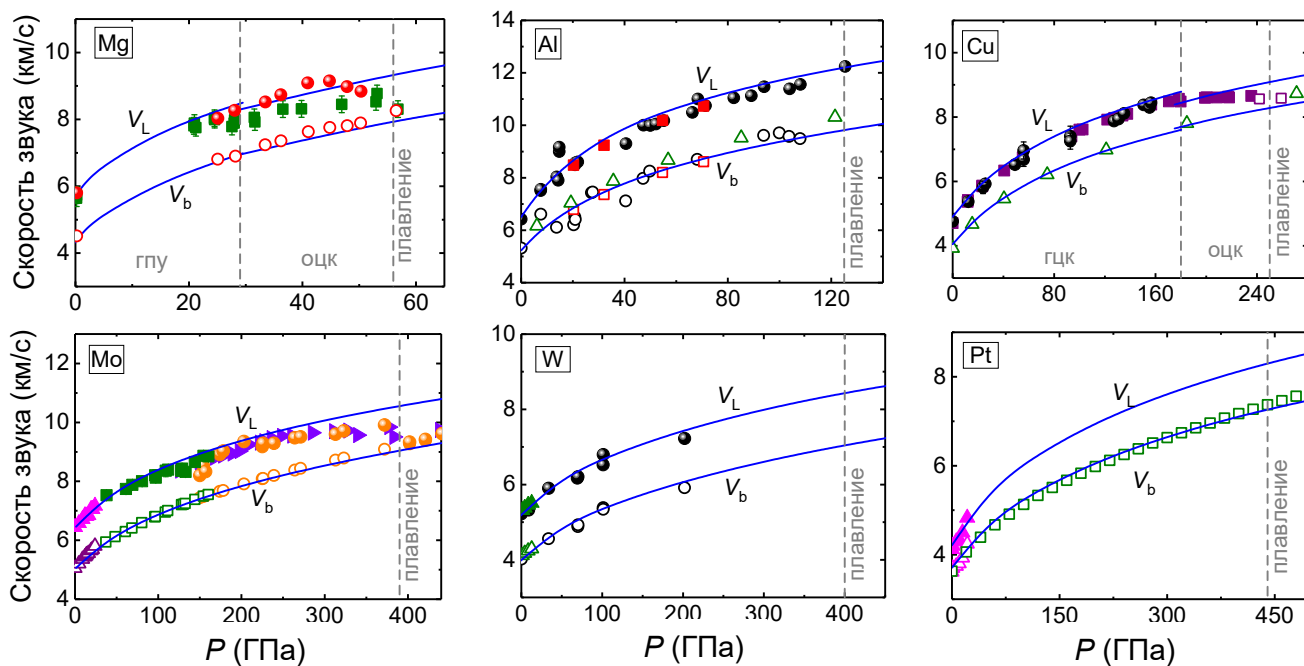


Рис. 4 – Зависимость продольной  $V_L$  и объёмной  $V_b$  скоростей звука от  $P$  при ударном сжатии для некоторых исследованных металлов. Сплошная линия - наш расчёт. Данные из экспериментов и УРС ( $V_b$ ): Mg -  $\blacksquare$  [46],  $\bullet$   $\circ$  [47]; Al -  $\bullet$   $\circ$  [48],  $\blacksquare$   $\square$  [49],  $\Delta$  [50]; Cu -  $\bullet$  [48],  $\Delta$  [50],  $\blacksquare$   $\square$  [51]; Mo -  $\blacktriangle$   $\Delta$  [52],  $\blacksquare$   $\square$  [53],  $\bullet$   $\circ$  [54],  $\blacktriangleright$  [55]; W -  $\blacktriangle$   $\Delta$  [56],  $\bullet$   $\circ$  [48]; Pt -  $\blacktriangle$   $\Delta$  [57],  $\square$  [58].

На рис. 4 представлены результаты расчётов зависимости от давления продольной  $V_L$  и объёмной  $V_b$  скоростей звука при ударном сжатии некоторых из рассмотренных металлов в сравнении с экспериментальными данными. Как видно из рисунка, вычисленные скорости звука хорошо согласуются с экспериментом. Однако для некоторых металлов (см. Mg и Mo) существует небольшой интервал давлений вблизи точки плавления, где ошибка при определении скоростей звука заметно возрастает из-за влияния тепловых эффектов на величину упругих констант, которое в данной работе не учитывалось.

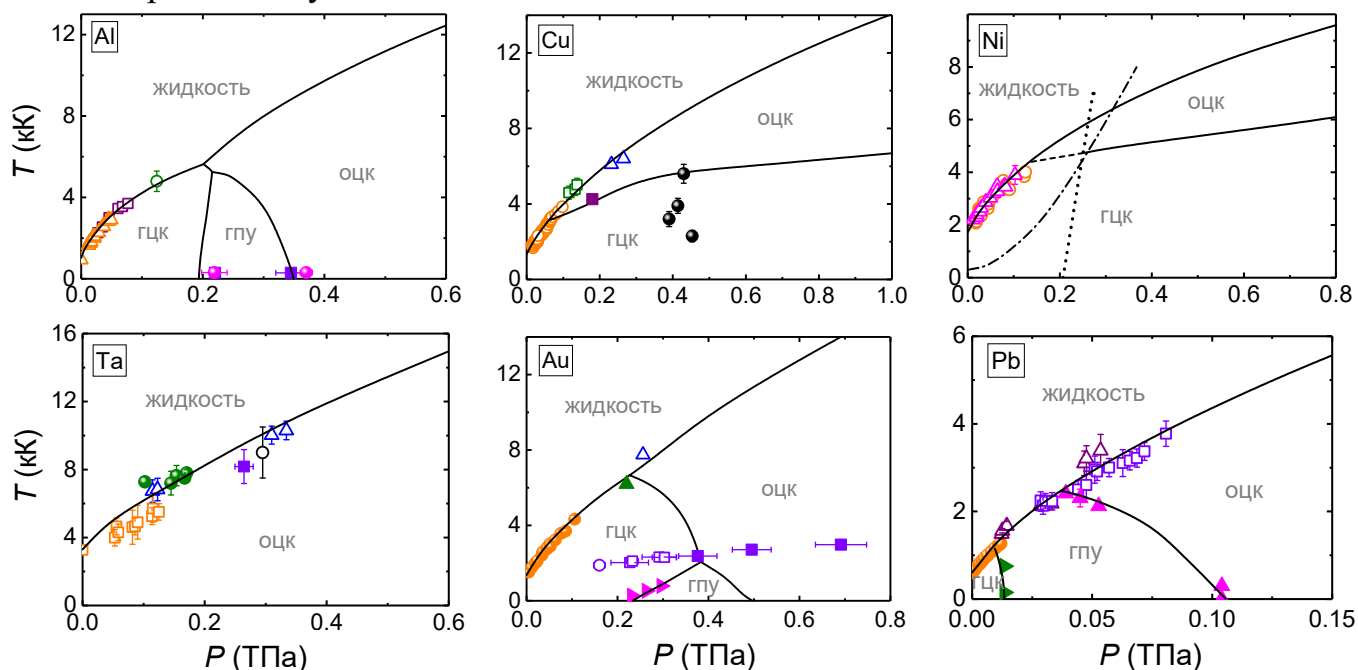


Рис. 5 –  $PT$ -диаграммы некоторых исследованных металлов. Сплошные линии - наш расчёт границ раздела фаз. Эксперименты: Al -  $\square$  [59],  $\Delta$  [60],  $\circ$  [61],  $\blacksquare$  [62],  $\bullet$  [63]; Cu -  $\circ$  [64],  $\square$  [65],  $\Delta$  [51],  $\bullet$  [66],  $\blacksquare$  [40]; Ni -  $\circ$  [67],  $\Delta$  [68]; Ta -  $\Delta$  [69],  $\square$  [70],  $\bullet$  [71],  $\blacksquare$  [72],  $\circ$  [73]; Au -  $\bullet$  [74],  $\blacktriangle$  [75],  $\Delta$  [76],  $\circ$   $\square$   $\blacksquare$  [77],  $\blacktriangleright$  [7]; Pb -  $\bullet$  [78],  $\Delta$  [79],  $\square$  [80],  $\blacktriangle$  [80],  $\blacktriangleright$  [81].

На рис. 5 представлены вычисленные  $PT$ -диаграммы некоторых исследованных металлов в сравнении с результатами экспериментов. В целом видно хорошее согласие результатов расчета и эксперимента как по кривым плавления, так и по границам раздела кристаллических фаз. Отметим, что для Cu на рис. 5 символом  $\blacksquare$  обозначено примерное положение гцк-оцк перехода по данным ударно-волнового (УВ) эксперимента [40], а символы  $\bullet$  указывают на область существования гцк структуры в КИ эксперименте [66]. Для Au значки  $\circ$ ,  $\square$ ,  $\blacksquare$  показывают примерные интервалы существования гцк, гцк+оцк и оцк фаз по данным КИ измерений [77], соответственно, а  $\blacktriangleright$  - границу раздела гцк-гпу фаз [7]. В случае Pb символы  $\blacktriangleright$  и  $\blacktriangle$  указывают на экспериментальное положение границ раздела гцк-гпу и гпу-оцк фаз, соответственно. У Ni на рис. 5 дополнительно приведена рассчитанная УА

(штрихпунктирная линия) и граница динамической устойчивости оцк структуры (точечная линия). Слева от этой границы оцк фаза теряет динамическую стабильность по данным квазигармонических вычислений. Полученная в работе граница раздела гцк-оцк фаз Ni указывает на то, что при УВ сжатии металла возможно возникновение гцк→оцк структурного перехода до плавления образца. Как показывают расчёты, аналогичная ситуация может сложиться и для палладия.

**В третьей главе** настоящей работы представлены результаты расчётов электронной структуры, фононных спектров и коэффициентов электрон-фононного обмена девяти металлов при разной температуре электронной подсистемы кристалла и “холодной” решётке ( $T_i=0$ ). Вычисления выполнены для удельного объёма кристалла равного объёму при комнатной температуре. На рис. 6 представлены некоторые из полученных результатов.

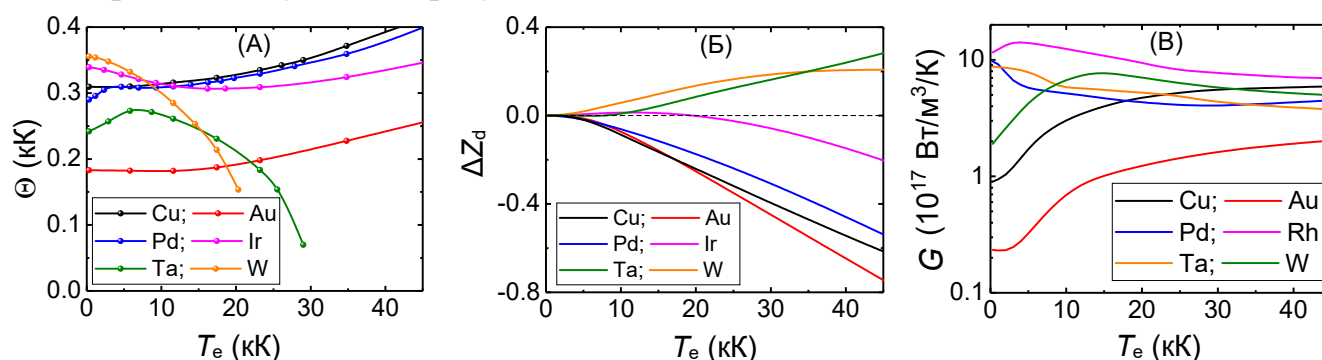


Рис. 6 – (А) Зависимость  $\Theta(T_e)$  для некоторых исследованных металлов. (Б) Изменение числа  $d$ -электронов от  $T_e$  (построено относительно  $Z_d$  при  $T_e=0$ ). (B) Зависимость коэффициента электрон-фононного обмена от температуры электронов.

Проведённые исследования демонстрируют, что эволюция динамики кристаллической решётки достаточно хорошо коррелирует с изменением степени заполнения внешних  $d$ -зон рассмотренных металлов при увеличении  $T_e$  (см. рис. 6А и 6Б). Уменьшение числа  $d$ -электронов приводит к упрочнению кристалла ( $\Theta(T_e)$  растёт) из-за падения экранировки кулоновского потенциала ядер, а рост количества этих электронов приводит к усилению электронной экранировки и смягчению решётки ( $\Theta(T_e)$  уменьшается). Таким образом, о эволюции динамики решётки в целом можно достаточно надёжно судить, основываясь на вариации степени заполнения  $d$ -состояний при нагреве электронной подсистемы.

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 (см. рис. 6А, Та и W). В свою очередь, гцк металлы тоже могут испытывать небольшое смягчение решётки, однако они всегда сохраняют динамическую устойчивость и могут существенно упрочняться при

достаточно высоких значениях  $T_e$  (см. рис. 6А). Факт упрочнения кристалла Au после облучения тонкой фольги фемтосекундными лазерными импульсами недавно был надёжно зафиксирован в эксперименте [82]. Кроме этого, проведённые исследования показали, что величина коэффициента электрон-фононного обмена и ход зависимости  $G(T_e)$  в значительной мере зависит от электронной структуры рассматриваемого металла. Значения  $G$  для разных металлов могут отличаться в десятки раз при относительно невысоких температурах, однако нагрев до  $T_e > 20$  кК приводит к существенному сокращению этих отличий (см. рис. 6В).

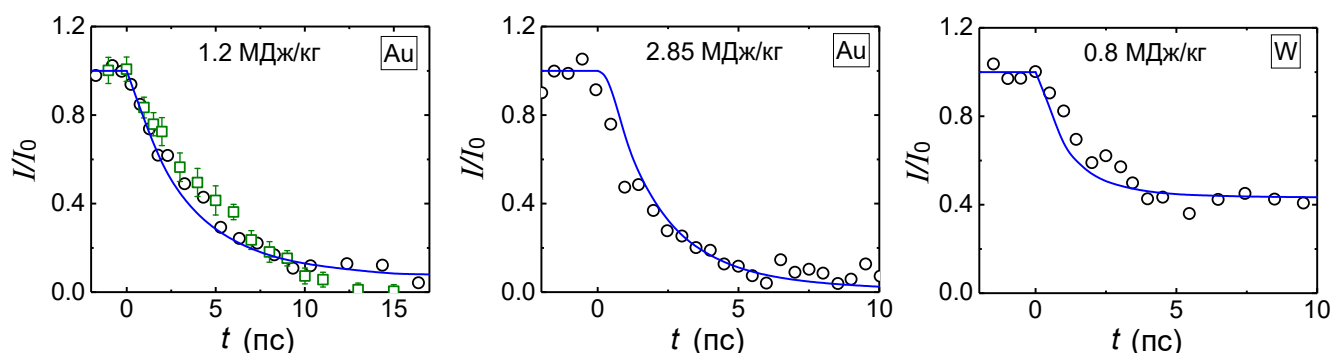


Рис. 7 – Au: зависимость относительной интенсивности дифракционного пика (220) тонкой фольги от времени для поглощённой плотности энергии 1.2 и 2.85 МДж/кг. Линия - наш расчёт. Эксперименты:  $\square$  [14],  $\circ$  [83]. W: зависимость относительной интенсивности дифракционного пика (211) от времени для поглощённой плотности энергии 0.8 МДж/кг.  $\circ$  - эксперимент [84].

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. На рис. 7 представлены некоторые из полученных результатов. Здесь продемонстрирована эволюция во времени кристаллических дифракционных пиков (220) для Au и (211) для W. Как видно, в расчётах достигнуто хорошее согласие с имеющимися экспериментами.

**В четвёртой главе** представлены результаты расчётов удельного электросопротивления, электронной теплопроводности и статической электропроводности при равновесном и неравновесном ( $T_e \neq T_i$ ) нагреве металлов, полученные по формулам, предложенным в первой главе. На рис. 8 показано сравнение вычисленных  $\sigma^{-1}$  и  $\kappa_e$  для двух из рассмотренных металлов при атмосферном давлении в случае равновесного нагрева. Изменение объёма в расчётах учитывалось по известным экспериментальным данным. Как видно из рис. 8, было получено хорошее согласие результатов расчётов и экспериментов. Используемый в работе способ вычислений транспортных свойств позволяет воспроизвести ряд

особенностей характерных для Pd. Это постепенное замедление увеличения электросопротивления с ростом  $T$  и существование минимума  $\kappa_e(T)$  при  $T$ , близких к комнатной. Аналогичное хорошие согласие с экспериментом было получено и для других исследованных металлов (Cu, Ag, Ir, Rh, Pt).

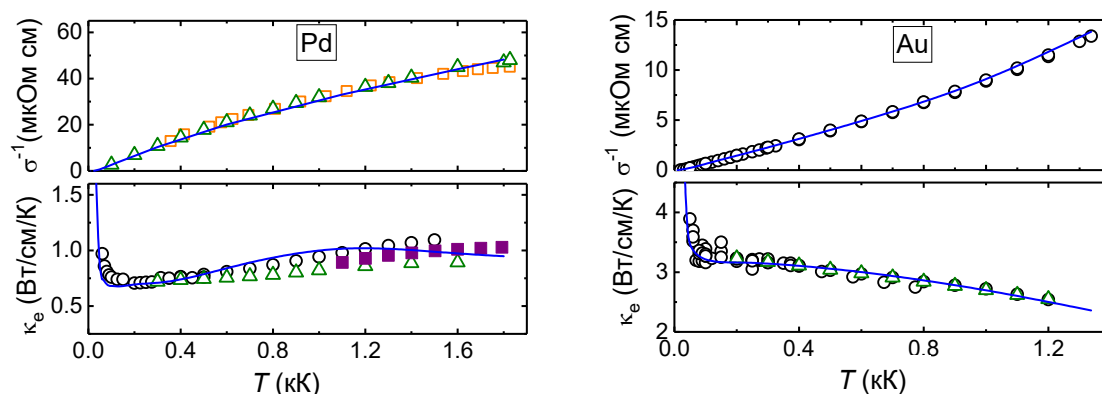


Рис. 8 – Удельные электросопротивление ( $\sigma^{-1}$ ) и теплопроводность ( $\kappa_e$ ) Pd и Au как функция  $T$ . Линия - наш расчёт. Эксперименты:  $\square$  [85],  $\Delta$  [86],  $\circ$  [87,88],  $\blacksquare$  [89].

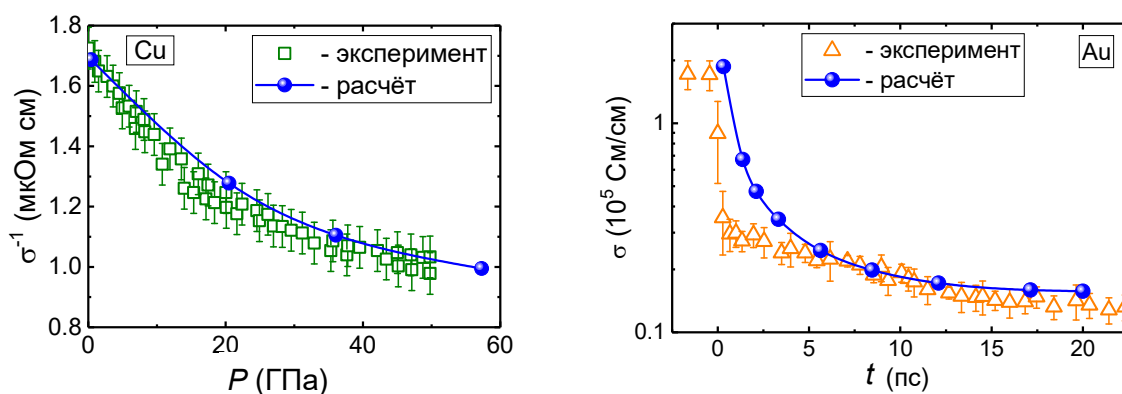


Рис. 9 – *Cu*: электросопротивление Cu как функция давления (эксперимент [90]). *Au*: зависимость статической электропроводности тонкой фольги Au от времени для поглощённой плотности энергий 0.89 МДж/кг (эксперимент [91]).

В диссертации было проведено сравнение результатов вычислений транспортных свойств с имеющимися экспериментальными данными в случае высоких  $P$  и  $T$ . На рис. 9 (левая панель) для Cu представлена зависимость  $\sigma^{-1}(P)$  при  $T=300$  К, полученная в расчёте и эксперименте [90]. Видно, что результаты вычислений хорошо согласуются с измерениями до высоких давлений. Также на рис. 9 (правая панель) показано сравнение эволюции статической электропроводности золотой фольги после облучения её фемтосекундным ( $\tau_p=150$  фс) лазерным импульсом. Авторы [91] измерили зависимость  $\sigma(T)$  для свободно висющей фольги толщиной 30 нм с помощью быстродействующего терагерцового сканирующего импульса. При этом нагретая фольга не расплавилась полностью до момента времени около 20 пс. Как показывают расчёты, всё это время  $T_e \gg T_i$ . Пиковое значение  $T_e$  достигало 15.8 кК. Из рисунка видно достаточно хорошее согласие результатов

вычислений и эксперимента. Для получения более точного результата при  $t < 4$  пс, вероятно, необходимо учитывать дополнительный вклад в  $\kappa_e$  от электрон-электронного взаимодействия, поскольку оно может оказаться важным в данном случае [91]. Однако в представленной работе это взаимодействие не учитывалось.

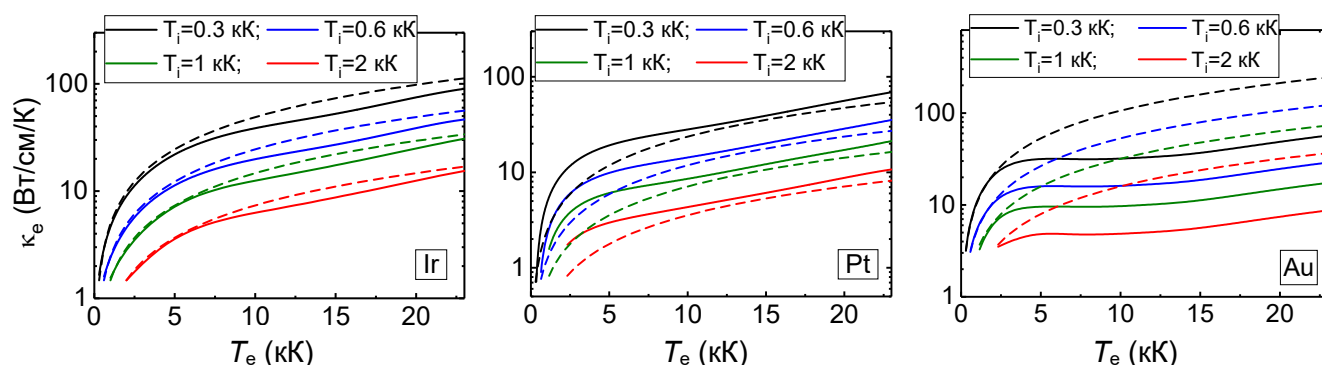


Рис. 10 – Зависимость теплопроводности Ir, Pt и Au от  $T_e$  для различных температур решётки  $T_i$  (сплошные линии). Штриховые линии - вычисления по полуэмпирической формуле  $\kappa_e = K_0 \cdot T_e / T_i$ .

На рис. 10 показаны результаты вычислений теплопроводности некоторых рассмотренных металлов при их неравновесном нагреве, когда  $T_e$  отличается от  $T_i$ . На этом же рисунке показано сравнение с часто используемой полуэмпирической формулой  $\kappa_e = K_0 \cdot T_e / T_i$  [92], где  $K_0$  - константа, подбираемая по данным эксперимента при  $T = 300$  К. Из рис. 10 видно, что рассчитанные  $\kappa_e(T_e)$  резко возрастают с ростом  $T_e$  и в некоторых случаях ведут себя немонотонно (см. Au). Полуэмпирическая формула может как значительно переоценивать, так и недооценивать величину  $\kappa_e$  по сравнению с более точными расчётами. В работе продемонстрировано, что область применимости часто используемой зависимости  $\kappa_e \sim T_e / T_i$  ограничена, в основном, относительно небольшими температурами  $T_e$  (около  $2 \div 3$  кК). Степень отклонения результатов формулы  $\kappa_e = K_0 \cdot T_e / T_i$  от более точных вычислений зависит от типа рассматриваемого металла и может варьироваться от 60% до 3-х и более раз.

**В заключении** приведены основные выводы, полученные в диссертации.

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.
- 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 металлов, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными вплоть до плавления.
  - 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 Be, Mg и Al 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.
  - 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.
  - 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 гцк→оцк перехода в Pd при высоких  $P$  и  $T$  была недавно независимо подтверждена в расчётах с использованием 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 (СО) 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 теплопроводности Pb и значительно улучшает согласие полученных значений с экспериментом. Сжатие этого металла до высоких давлений ( $>100$  ГПа) приводит к сильному уменьшению влияния СО 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 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.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1) 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.
- 2) 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.

- 3) 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.
- 4) Sin'ko G. V., Smirnov N. A. On elasticity under pressure // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – V. 16, № 45. – P. 8101-8104.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) Pseudopotential and full-electron DFT calculations of thermodynamic properties of electrons in metals and semiempirical equations of state / P. R. Levashov, G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov, D. V. Minakov, O. P. Shemyakin, K. V. Khishchenko // J. Phys.: Condens. Matter. – 2010. – V. 22, № 50. – P. 505501.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) 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.
- 14) Smirnov N. A. Copper, gold, and platinum under femtosecond irradiation: Results of first-principles calculations // Phys. Rev. B. – 2020. – V. 101, № 9. – P. 094103.

- 15) 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.
- 16) 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.
- 17) 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.
- 18) 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.
- 19) 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.
- 20) 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.
- 21) 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.

### **ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА**

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. 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.
3. Evolution of ac Conductivity in Nonequilibrium Warm Dense Gold / Z. Chen, B. Holst, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110, № 13. – P. 135001.
4. Саврасов С.Ю., Максимов Е. Г. Расчёты динамики решётки кристаллов из первых принципов // *УФН* – 1995. – т. 165, № 7. – с. 773-797.
5. Kohn W. and Sham L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140, № 4A. – P. A1133-1138.
6. 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.

7. Noblest of All Metals Is Structurally Unstable at High Pressure / L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 98, № 4. – P. 045503.
8. 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.
9. Pressure-induced stacking sequence variations in gold from first principles / T. Ishikawa, K. Kato, et al // *Phys. Rev. B.* – 2013. – V. 88, № 21. – P. 214110.
10. Каганов М. И., Лифшиц И.М., Танатаров Л. В. Релаксация между электронами и решёткой // *ЖЭТФ.* – 1956. – Т. 31, № 2. – с. 232-237.
11. 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.
12. Allen P. B. Theory of thermal relaxation of electrons in metals // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – V. 59, № 13. – P. 1460-1463.
13. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission / X. Y. Wang, D. M. Riffe, et al // *Phys. Rev. B.* – 1994. – V. 50, № 11. – P. 8016-8019.
14. Heterogeneous to homogeneous melting transition visualized with ultrafast electron diffraction/ M. Z. Mo, Z. Chen, et al // *Science.* – 2018. – V. 360. – P. 1451-1455.
15. Sólyom J. Fundamentals of the Physics of Solids / Berlin: Springer-Verlag, 2007.
16. 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.
17. Allen P. B. New method for solving Boltzmann's equation for electrons in metals // *Phys. Rev. B.* – 1978. – V. 17, № 10. – P. 3725-3734.
18. Займан Дж. Электроны и фононы. Теория явлений переноса в твёрдых телах / М.: ИЛ, 1962. – 244 с.
19. 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.
20. Hill R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate // *Proc. Phys. Soc. Lond. A* – 1952. – V. 65. – P. 349-354.
21. Lindemann F. A. The calculation of molecular vibration frequencies // *Phys. Z.* – 1910. – V. 11. – P. 609.
22. Time-resolved thermorefectivity of thin gold films and its dependence on film thickness / J. Hohlfeld, J. G. Müller, et al // *Appl. Phys. B* – 1997. – V. 64. – P. 387-390.

23. Electron Kinetics Induced by Ultrafast Photoexcitation of Warm Dense Matter in a 30-nm-Thick Foil / Z. Chen, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2021. – V. 127, № 9. – P. 097403.
24. Effect of Intense Laser Irradiation on the Lattice Stability of Semiconductors and Metals / V. Recoules, J. Clerouin, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – V. 96, № 5. – P. 055503.
25. High-pressure–temperature phase diagram and the equation of state of beryllium / A. Lazicki, A. Dewaele, et al // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 86, № 17. – P. 174118.
26. Experimental observation of open structures in elemental magnesium at terapascal pressures / M. G. Gorman, et al // *Nat. Phys.* – 2022. – V. 18. – P. 1307-1311.
27. Dewaele A., Loubeyre P., Mezouar M. Equations of state of six metals above 94 GPa // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70, № 9. – P. 094112.
28. Measurement of Body-Centered-Cubic Aluminum at 475 GPa / D. N. Polsin, D. E. Fratanduono, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2017. – V. 119, № 17. – P. 175702.
29. Динамическое сжатие пористых металлов и уравнения состояния с переменной теплоёмкостью при высоких температурах / С. Б. Кормер, А. И. Фунтиков и др. // *ЖЭТФ.* – 1962. – Т. 42, № 3. – с. 686-702.
30. Probing the Solid Phase of Noble Metal Copper at Terapascal Conditions / D. E. Fratanduono, R. F. Smith, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2020. – V. 124, № 1. – P. 015701.
31. Intercomparison of pressure standards (Au, Pt, Mo, MgO, NaCl and Ne) to 2.5 Mbar / S. M. Dorfman, et al // *J. Geophys. Res.* – 2012. – V. 117. – P. B08210.
32. Establishing gold and platinum standards to 1 terapascal using shockless compression / D. E. Fratanduono, et al // *Science.* – 2021. – V. 372, № 6546. – P. 1063-1068.
33. Hixson R. S., Fritz J. N. Shock compression of tungsten and molybdenum // *J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 71, № 4. – P. 1721-1728.
34. X-ray diffraction of molybdenum under ramp compression to 1 TPa / J. Wang, F. Coppari, et al // *Phys. Rev. B.* – 2016. – V. 94, № 10. – P. 104102.
35. H. Cynn, C.-S. Yoo Equation of state of tantalum to 174 GPa // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59, № 13. – P. 8526-8529.
36. Ramp compression of tantalum to 330 GPa / J. H. Eggert, R. F. Smith, et al // *High Press. Res.* – 2015. – V. 35. – P. 339.
37. 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, et al // *Phys. Rev. B.* – 2023. – V. 107, № 1. – P. 014109.
38. Трунин Р. Ф. Экспериментальные данные по ударно-волновому сжатию и адиабатическому расширению конденсированных веществ / Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006.

39. Marsh S. P. *LASL Shock Hugoniot Data* / Berkeley, CA: University of California Press, 1980.
40. Transformation of shock-compressed copper to the body-centered-cubic structure at 180 GPa / S. M. Sharma, et al // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V. 102, № 2. – P. 020103(R).
41. 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.
42. What determines the fcc-bcc Structural Transformation in Shock Compressed Noble Metals? / S. M. Sharma, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2020. – V. 124, № 23. – P. 235701.
43. Mitchell A. C., Nellis W. J. Shock compression of aluminum, copper, and tantalum // *J. Appl. Phys.* – 1981. – V. 52, № 5. – P. 3363-3374.
44. Tantalum sound velocity under shock compression / M. C. Akin, J. H. Nguyen, et al // *J. Appl. Phys.* – 2019. – V. 125, № 14. – P. 145903.
45. The equation of state of platinum to 660 GPa (6.6 Mbar) / N. C. Holmes, J. A. Moriarty, et al // *J. Appl. Phys.* – 1989. – V. 66, № 7. – P. 2962-2967.
46. Совмещение фотоэлектрической и лазерно-гетеродинной методик для измерения скоростей звука в ударно-сжатых металлах / Е. А. Козлов, Д. Г. Панкратов и др. // *Приборы и техника эксперимента* – 2017. – № 1. – с. 95-103.
47. 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.
48. 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.
49. Sound velocity and release behavior of shock-compressed LY12 Al / Y.-Y. Yu, H. Tan, et al // *Chin. Phys. Lett.* – 2005. – V. 22, № 7. – P. 1742-1745.
50. Изобарическая сжимаемость алюминия, меди, свинца и железа при высоких давлениях / Л. В. Альтшулер и др. // *ЖЭТФ.* – 1960. – Т. 38, № 4. – с. 1061-1073.
51. 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.
52. 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, et al // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86, № 12. – P. 6729-6736.

53. Solid phase stability of molybdenum under compression: Sound velocity measurements and first-principles calculations / X. Zhang, Z. Liu, et al // *J. Appl. Phys.* – 2015. – V. 117, № 5. – P. 054302.
54. Acoustic velocities and phase transitions in molybdenum under strong shock compression / R. S. Hixson, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 1989. – V. 62, № 6. – P. 637-640.
55. Molybdenum sound velocity and shear modulus softening under shock compression / J. H. Nguyen, M. C. Akin, R. et al // *Phys. Rev. B.* – 2014. – V. 89, № 17. – P. 174109.
56. Experimental and theoretical studies on the elasticity of tungsten to 13 GPa / X. Qi, N. Cai, et al // *J. Appl. Phys.* – 2018. – V. 124, № 7. – P. 075902.
57. 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, et al // *C. R. Geoscience.* – 2019. – V. 351. – P. 236-242.
58. Morgan J. A. The equation of state of platinum to 680 GPa // *High Temp. - High Press.* – 1974. – V. 6. – P. 195-201.
59. 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.
60. Hanstrom A., Lazor P. High pressure melting and equation of state of aluminum // *J. Alloys Comp.* – 2000. – V. 305. – P. 209-215.
61. Shaner J. W., Brown J. M., McQueen R. G. *High Pressure in Science and Technology* / North Holland, Amsterdam, 1984.
62. Structural phase transitions in aluminium above 320 GPa / G. Fiquet, C. Narayana, et al // *Comptes Rendus Geosci.* – 2019. – V. 351, №2-3. – P. 243-252.
63. Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures / A. Dewaele, P. Loubeyre, et al // *Nat. Commun.* – 2018. – V. 9. – P. 2913.
64. Melting of Copper and Nickel at High Pressure: The Role of d Electrons / S. Japel, B. Schwager, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95, № 16. – P. 167801.
65. Method to determine the melting temperatures of metals under megabar shock pressures / H. Tan, C. D. Dai, et al // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 87, № 22. – P. 221905.
66. Extended X-ray absorption fine structure of dynamically-compressed copper up to 1 terapascal / H. Sio, A. Krygier, et al // *Nat. Commun.* – 2023. – V. 14. – P. 7046.
67. The melting curve of Ni to 1 Mbar / O. T. Lord, I. G. Wood, et al // *Earth Planet. Sci. Lett.* – 2014. – V. 408. – P. 226-236.
68. The Melting Curve of Nickel Up to 100 GPa Explored by XAS / S. Boccato, R. Torchio, et al // *J. Geophys. Res.: Solid Earth* – 2017. – V. 122. – P. B014807.

69. 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.
70. High Melting Points of Tantalum in a Laser-Heated Diamond Anvil Cell / A. Dewaele, M. Mezouar, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 104, № 25. – P. 255701.
71. 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, et al // *Rev. Sci. Instrum.* – 2012. – V. 83, № 5. – P. 053902.
72. Melting of Tantalum at Multimegabar Pressures on the Nanosecond Timescale / R. G. Kraus, F. Coppari, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2021. – V. 126, № 25. – P. 255701.
73. 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.
74. Determination of the melting curve of gold up to 110 GPa / G. Weck, V. Recoules, et al // *Phys. Rev. B.* – 2020. – V. 101, № 1. – P. 014106.
75. Structural Transformation and Melting in Gold Shock Compressed to 355 GPa / S. M. Sharma, S. J. Turneaure, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2019. – V. 123, № 4. – P. 045702.
76. Measurement of Body-Centered Cubic Gold and Melting under Shock Compression / R. Briggs, F. Coppari, et al // *Phys. Rev. Lett.* – 2019. – V. 123, № 4. – P. 045701.
77. Polymorphism of gold under laser-based ramp compression to 690 GPa / S. K. Han, R. F. Smith, et al // *Phys. Rev. B.* – 2021. – V. 103, № 18. – P. 184109.
78. Errandonea D. The melting curve of ten metals up to 12 GPa and 1600 K // *J. Appl. Phys.* – 2010. – V. 108, № 3. – P. 033517.
79. Measurement of the shock-heated melt curve of lead using pyrometry and reflectometry / D. Partouche-Sebbana, et al // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97, № 4. – P. 043521.
80. Melting of lead under high pressure studied using second-scale time-resolved x-ray diffraction / A. Dewaele, et al // *Phys. Rev. B.* – 2007. – V. 76, № 14. – P. 144106.
81. FCC-HCP phase boundary in lead / A. Kuznetsov, V. Dmitriev, et al // *Solid State Commun.* – 2002. – V. 122. – P. 125-127.
82. Evidence for phonon hardening in laser-excited gold using x-ray diffraction at a hard x-ray free electron laser / A. Descamps, et al // *Sci. Adv.* – 2024. – V. 10. – P. eadh5272.
83. The Formation of Warm Dense Matter: Experimental Evidence for Electronic Bond Hardening in Gold / R. Ernstorfer, et al // *Science.* – 2009. – V. 323. – P. 1033-1037.
84. Visualization of ultrafast melting initiated from radiation-driven defects in solids / M. Mo, S. Murphy, et al // *Sci. Adv.* – 2019. – V. 5. – P. eaaw0392.

85. The Electrical Resistivity of Liquid Fe, Co, Ni, Pd / H.-J. Guntherodt, E. Hauser, et al // Phys. Lett. A. – 1975. – V. 54, № 4. – P. 291-292.
86. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах / М.: Металлургия, 1989.
87. 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.
88. 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.
89. Кинетические свойства иридия, родия, палладия и платины в твёрдом и жидком состояниях / Б. В. Власов, и др. // ФММ. – 1992. – т. 74, № 10. – с. 89-99.
90. Electrical conductivity of copper under ultrahigh pressure and temperature conditions by both experiments and first-principles simulations / B. Gan, J. Li, et al // Phys. Rev. B. – 2024. – V. 109, № 11. – P. 115129.
91. Ultrafast multi-cycle terahertz measurements of the electrical conductivity in strongly excited solids / Z. Chen, C. B. Curry, et al // Nat. Commun. – 2021. – V. 12. – P. 1638.
92. 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.

Смирнов Николай Александрович

Первопринципные расчёты упругих, термодинамических и транспортных свойств металлов при высоких давлениях и температурах

Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора физ.-мат. наук

Подписано в печать \_\_\_\_\_. Заказ № \_\_\_\_

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 2.5. Тираж 100 экз.

Отпечатано в отделе научно-технической информации  
ФГУП РФЯЦ-ВНИИТФ им. академика Е.И. Забабахина