

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

На правах рукописи



УДК 536.71+538.9

Саитов Ильнур Миннигазыевич

**Образование проводящего состояния
кристаллического и разогретого плотного водорода
при сверхвысоких давлениях;
первопринципное исследование**

Специальность 1.3.3. Теоретическая физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант

д. ф.-м. н., проф.

Норман Генри Эдгарович

Москва – 2023

Список сокращений и условных обозначений

HSE — обменно–корреляционный функционал Хейда, Скусерии и Эрнцерхофа,

GGA — generalized gradient approximation, приближение обобщенных градиентов,

LDA — local density approximation, приближение локальной плотности,

PAW — projector-augmented wave, потенциал спроектированных присоединенных волн,

PBE — обменно–корреляционный функционал Пердью, Бурке и Эрнцерхофа,

VASP — Vienna ab initio simulation package, венский пакет для первопринципного моделирования,

ДП — диэлектрическая проницаемость,

КМД — квантовая молекулярная динамика,

МД — молекулярная динамика,

ПКФ — парная корреляционная функция,

ПФП — плазменный фазовый переход,

ТФП — теория функционала плотности

Содержание

Список сокращений и условных обозначений	2
Введение	6
Глава 1. Теория функционала электронной плотности	18
1.1. Теория функционала плотности Кона-Шэма	20
1.2. Обменно-корреляционный функционал	25
1.3. Периодические граничные условия и базис плоских волн	27
1.4. Псевдопотенциал и метод спроектированных присоединенных волн (PAW)	29
1.5. Силы и тензор напряжений	37
Глава 2. Общая схема вычислений	41
2.1. Квантовый метод молекулярной динамики	41
2.2. Оптические свойства	45
Глава 3. Молекулярный кристаллический водород	54
3.1. Метод расчета	57
3.2. Уравнение состояния и структура	58
3.3. Полупроводниковые и полуметаллические состояния	62
3.4. Металлический молекулярный кристаллический водород	68
3.5. Обсуждение результатов	70
3.6. Заключение к главе 3	72
Глава 4. Атомарный кристаллический водород	74
4.1. Уравнение состояния	75
4.2. Структура метастабильного атомарного водорода	80

4.3.	Заключение к главе 4	82
Глава 5. Плазменный фазовый переход в разогретом плотном		
	водороде	85
5.1.	Обзор экспериментальных работ	85
5.2.	Обзор результатов <i>ab initio</i> моделирования	99
5.3.	Ионизация молекул при фазовом переходе во флюиде водорода	104
5.4.	Заключение к главе 5	115
Глава 6. Метастабильный разогретый плотный водород		
6.1.	Метод расчета метастабильной ветви изотермы в рамках ТФП	118
6.2.	Метастабильные состояния на изотерме	123
6.3.	Электропроводность	125
6.4.	Плазменная частота	128
6.5.	Линия Видома	128
6.6.	Метастабильные состояния в рамках химической модели плазмы	131
6.7.	Заключение к главе 6	142
Глава 7. Метод расчета оптических свойств в рамках теории		
	функционала плотности	144
7.1.	Основные соотношения	144
7.2.	Расчет ДП в рамках ТФП	150
7.3.	Учет нелокальности потенциала в рамках ТФП	153
7.4.	Плазменная частота и электропроводность	155
7.5.	Показатель преломления и коэффициент отражения.	158
Глава 8. Коэффициент отражения плазмы ксенона		
8.1.	Электропроводность и плазменная частота ксенона	164

8.2. Коэффициент отражения с учетом оптической неоднородности при нормальном падении	170
8.3. Зависимость коэффициента отражения от угла падения	175
8.4. Заключение к главе 8	180
Заключение	182
Список литературы	185

Введение

Диссертация посвящена развитию метода квантовой молекулярной динамики и, в основном, его применению к исследованиям экстремальных состояний вещества. В рамках единого подхода рассматриваются уравнение состояния, электропроводность, коэффициент отражения, электронная и пространственная структура. Один и тот же подход используется при изучении таких различных веществ как кристаллический и разогретый плотный водород и неидеальная плазма ксенона.

Актуальность

В конце XX века и в XXI веке возникли возможности экспериментального исследования веществ при высоких (мегабарных и выше) давлениях в широком диапазоне температур от криогенных до десятков тысяч градусов. Для этого использовались ударные волны, алмазные наковальни, короткоимпульсные мощные лазеры, Z-пинч. Особое внимание уделяется водороду в различных агрегатных состояниях в широком диапазоне температур. Для изучения свойств неидеальной плазмы часто использовался ксенон как удобное модельное вещество для исследования широкого диапазона свойств при различных параметрах неидеальности.

Кратко рассмотрим примеры использования упомянутых выше методов для диагностики фазовых переходов в разогретом плотном дейтерии и водороде. В эксперименте 1996 года [1] был использован метод отраженных ударных волн, при котором происходило девятикратное сжатие водорода/дейтерия по плотности в течение 100 нс. При сжатии в диапазоне давлений $P = 93 - 140$ ГПа наблюдалось возрастание электропроводности более чем на 4 порядка до значения $2000 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$, которое оставалось неизменным при дальнейшем сжатии до 180 ГПа. При этом происходит непрерывный переход из полупроводника в металлическое состояние без указания на фазовый пе-

реход первого рода. Каких-либо различий между дейтерием и водородом в давлении образования металлического состояния обнаружено не было.

Первой работой, в которой был экспериментально зафиксирован фазовый переход первого рода в разогретом плотном веществе, стала статья Фортова, Ильяева, Мочалова и др. [2], вышедшая в 2007 году. Эксперимент проведен в РФЯЦ, объектом исследования выбран дейтерий. Использовался метод реверберации ударной волны в образце. Был обнаружен пологий излом зависимости давления P от плотности ρ в диапазоне значений $P = 127 - 150$ ГПа и $\rho = 1.36 - 1.78$ г/см³. Одновременно с этим в заданном диапазоне параметров наблюдался резкий рост значения электропроводности более чем на 5 порядков. Полученный результат был интерпретирован как указание на фазовый переход первого рода, возникающий вследствие ионизации давлением и описываемый в рамках механизма плазменного фазового перехода со скачком плотности в 20%. Диагностика плазмы в этой пионерской работе была достаточно сложной и потребовала серьезной теоретической работы.

Следующие экспериментальные наблюдения фазового перехода были проведены Сильверой и его учениками в Гарварде [3, 4]. Применялась другая техника: ударная волна, запущенная импульсом лазера в образце водорода, предварительно сжатом в ячейке с алмазной наковальней (diamond anvil cell - DAC). Та же техника использовалась в работе японских авторов [5]. Краткий обзор теоретических и экспериментальных работ по этому фазовому переходу представлен в [6]. В данных экспериментах было обнаружено плато на зависимости температуры от мощности лазера, что было интерпретировано как наличие скрытой теплоты фазового перехода, так что дополнительная лазерная мощность требуется для поддержания температуры.

В работе 2015 года [7] представлены результаты серии экспериментов по динамическому сжатию жидкого дейтерия на Z-машине Сандийских наци-

ональных лабораторий. Сжатие производится посредством взаимодействия образца в исследуемой ячейке с ударником – плоской металлической пластиной, разгоняемой с помощью сильного магнитного поля. На образование металлической фазы указывает резкое увеличение коэффициента отражения дейтерия, что в свою очередь однозначно связано с ростом проводимости в диапазоне давлений от 280 до 305 ГПа.

В эксперименте 2018 года [8], проведенном в Национальном комплекса лазерных термоядерных реакций (National Ignition Facility, NIF), были представлены результаты измерений отражения и поглощения лазерного излучения от жидкого дейтерия. Процесс сжатия дейтерия проводился с использованием 168 лазеров, доставляющих с двух сторон до 300 кДж ультрафиолетового излучения на стенки хольраума, которое в свою очередь генерируют рентгеновское излучение, давящее на образец. Состояние образца диагностируется при помощи линейного доплеровского скоростного интерферометра. Полученные данные указывают на возникновение металлической состояния, характеризующегося значениями коэффициента отражения выше 30%, при давлении около 200 ГПа и температуре ниже 2000 К.

Прогресс экспериментов, естественно, стимулировал теоретические исследования. Так совпало, что в это же время появились и суперкомпьютеры. Это позволило применить теорию функционала плотности (ТФП), квантовую молекулярную динамику (КМД) и другие квантовые методы в теории конденсированного состояния. Тогда как ранее для этих целей использовались только весьма приближённые подходы в рамках химической модели плазмы.

Метод ТФП, предложенный в работе [9], является одним из наиболее эффективных методов изучения свойств разогретого плотного вещества из первых принципов. Фундаментальность данного подхода позволяет применять его для изучения широкого спектра явлений, в том числе, для описания термодинамических и оптических свойств разогретого плотного вещества в

области высоких давлений и температур [10–42].

Применение метода ТФП позволило существенно продвинуться в понимании механизма образования проводящего состояния разогретого плотного водорода/дейтерия, наблюдаемого в упомянутых ранее экспериментах. В работе [11] в рамках ТФП впервые обнаружен фазовый переход первого рода во флюиде водорода, характеризующийся скачкообразным увеличением плотности на 6% на изотерме 1500 К при давлении 125 ГПа, сопровождающееся закрытием щели на уровне Ферми на плотности электронных состояний (что указывает на металлизацию) и исчезновением молекулярного пика на профиле парной корреляционной функции (ПКФ), что трактовалось как распад молекул водорода на атомы. Фазовый переход первого рода флюид-флюид обнаружен также в [12, 13] в рамках КМД в каноническом ансамбле при давлении 200 ГПа и температуре 1000 К. При этом результаты работ [16, 17] указывают на непрерывный переход молекулярного флюида водорода в состояние атомарного флюида в диапазоне температур от 1000 до 4000 К и давлении до 200 ГПа. Таким образом, как экспериментальные так и теоретические подходы к исследованию свойств флюида водорода при высоких давлениях указывают на наличие фазового перехода первого рода флюид-флюид, но не позволяют точно локализовать положение линии фазового равновесия на фазовой диаграмме [37]. В представленной диссертации не ставится задача определения точных параметров перехода флюид-флюид, но рассматривается механизм образования проводящей фазы.

Подходы ТФП и КМД стали мощным, развивающимся направлением теоретической физики. Они позволяют проводить моделирование объекта исследований исходя из первых принципов, как говорят *ab initio*. Те же подходы *ab initio* применяются и для диагностики, т.е. для нахождения свойств созданных объектов исследований. Открывшиеся возможности, в свою очередь, стимулировали искать выражения и подходы *ab initio* для всё новых

объектов и свойств в теоретической физике.

Цели и задачи диссертационной работы.

1. Развитие подхода для расчета равновесных и метастабильных термодинамических и структурных свойств, электропроводности, плазменной частоты и коэффициента отражения веществ при сверхвысоких давлениях в рамках ТФП и КМД.
2. Исследование механизма образования полуметаллического состояния при сжатии молекулярного кристаллического водорода на основе расчета уравнения состояния, структурных и электронных свойств в рамках ТФП и КМД.
3. Определение параметров образования и структуры металлического молекулярного кристалла водорода при дальнейшем сжатии на основе расчета уравнения состояния, ПКФ, зонной структуры и электропроводности.
4. Определение параметров образования и структуры атомарной решетки кристаллического водорода в области сверхвысоких давлений на основе расчета уравнения состояния и ПКФ в рамках ТФП и КМД.
5. Определение области существования и структуры метастабильных состояний атомарного и молекулярного кристаллического водорода. Определение минимального давления, при котором существует атомарная фаза.
6. Исследование уравнения состояния, структурных и оптических свойств разогретого плотного водорода в области экспериментально наблюдаемого перехода в проводящее состояние. Определение механизма перехода да флюид–флюид.

7. Определение области существования метастабильных состояний разогретого плотного водорода.
8. Исследование электронных и оптических свойств плотной плазмы ударно сжатого ксенона. Расчет зависимости электропроводности и плазменной частоты от плотности. Исследование влияния неоднородности фронта ударной волны на коэффициент отражения для различных значений плотности, длин волн и углов падения.

Научная новизна.

1. Предложен метод, позволяющий самосогласованно описывать термодинамические, оптические и электронные свойства веществ при сверхвысоких давлениях в рамках КМД и ТФП. Расчет уравнения состояния проводится с учетом метастабильных состояний. ТФП используется для расчета диэлектрической проницаемости (ДП), которая является ключевой величиной, определяющей следующие параметры: электропроводность, плазменная частота, коэффициент отражения.
2. Выявлено образование полуметаллического состояния при сжатии молекулярного кристаллического водорода и определена область существования таких состояний на изотерме.
3. Исследована динамика перехода молекулярного кристаллического водорода из полуметаллического в металлическое состояние при сжатии. Показано, что этот переход является структурным.
4. Проведен расчет уравнения состояния, ПКФ и статической электропроводности кристаллического водорода в области перехода в проводящее атомарное состояние. Показано, что переход молекулярного кристаллического водорода в атомарное состояние при сжатии является фазовым переходом первого рода.

5. Исследовано образование метастабильных состояний атомарного и молекулярного кристаллического водорода. Обнаружено перекрытие ветвей изотермы молекулярной и атомарной фаз кристаллического водорода, обусловленное существованием метастабильных состояний.
6. Предложен механизм фазового перехода флюид–флюид в разогретом плотном водороде на основе анализа результатов расчета уравнения состояния, ПКФ и электропроводности. Для анализа структурных изменений помимо ПКФ также рассматривается разность ПКФ при значениях плотности после и до фазового перехода при постоянной температуре. Показано, что природа фазового перехода сочетает ионизацию и изменение структуры.
7. Предложен метод получения метастабильных состояний в рамках ТФП и КМД, при котором определенным образом подбирались начальные конфигурации и проводилась релаксация рассматриваемой системы в микроканоническом ансамбле. Получена метастабильная ветвь изотермы молекулярного флюида водорода.
8. Используется выражение для продольного тензора ДП вместо формулы Кубо–Гринвуда, что приводит к заметному улучшению согласия с экспериментом. Данное расхождение возникает в силу неточности формулы Кубо–Гринвуда, при описании систем с нелокальным потенциалом взаимодействия в рамках ТФП. Исследовано влияние оптической неоднородности на отражательную способность плазмы ударно сжатого ксенона.

Научная значимость работы определяется тем, что свойства экстремальных состояний вещества ещё слабо изучены. Сведений часто просто нет. Даже там, где сведения имеются, результаты разных авторов зачастую

противоречат друг другу. Противоречат друг другу некоторые как теоретические, так и экспериментальные данные. Не всегда есть согласие между теорией и экспериментом. Особый интерес в этой новой области представляют такие эффекты, как фазовые переходы. Водород, казалось бы, простейший химический элемент, однако данные для него при высоких давлениях очень противоречивы.

Практическая значимость обусловлена тем, что свойства экстремальных состояний вещества определяют структуру, эволюцию и светимость звезд и больших планет. Для моделирования данных астрофизических объектов необходим точный расчет уравнения состояния в виде зависимости давления от температуры, плотности и состава. Ошибки в расчете уравнении состояния приводят, в частности, к недостоверным оценкам состава планет. В земных условиях экстремальные состояния вещества возникают в некоторых новых мощных энергетических установках. Знание термодинамических и оптических свойств разогретого плотного вещества необходимо для разработки и расчетов импульсного управляемого термоядерного синтеза, для реализации кластерного термоядерного синтеза, управляемого лазерного термоядерного синтеза, взаимодействия мощных лазерных и релятивистских электронных пучков с металлическими мишенями, разработки мощных импульсных источников света с определенными спектральными характеристиками, наномодификация поверхности лазерным излучением.

Методология и методы исследования. Используются методы квантового молекулярного моделирования: КМД в рамках ТФП. Для проведения расчетов электронной структуры и КМД используется псевдопотенциальное представление электронной подсистемы в базисе плоских волн, программно реализованных в пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [43–46]. Проводится расчет давления, ПКФ, электропроводности. Для кристаллического водорода также рассчитывается зонная структура. Для обменно-корре-

ляционной части функционала электронной плотности вводится приближение обобщенных градиентов (GGA). Используемая параметризация функционала для расчета давления и ПКФ – PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof) [47]. Для расчета электропроводности и зонной структуры используется гибридный нелокальный функционал HSE (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) [48]. Расчеты выполнены на суперкомпьютерах МСЦ РАН, ОИВТ РАН и НИУ ВШЭ.

Положения, выносимые на защиту.

1. Предложенный подход для расчета термодинамических, структурных и оптических свойств является самосогласованным в рамках КМД и ТФП, поскольку все свойства определяются электронной плотностью.

2. Диэлектрический молекулярной кристаллический водород переходит в состояние полуметалла при изотермическом сжатии в области сверхвысоких давлений. Данный переход не является фазовым.

3. Полуметаллический молекулярной кристаллический водород переходит в металлическое состояние при дальнейшем изотермическом сжатии. Такой переход является структурным, но не фазовым.

4. Металлическое состояние атомарного кристаллического водорода возникает из молекулярного металлического состояния при дальнейшем изотермическом сжатии. Этот переход является фазовым переходом первого рода.

5. Существуют две области метастабильных состояний кристаллического водорода, сопутствующие переходу молекулярного кристалла в атомарный и обратно. Из-за этого возникает гистерезис зависимости давления от плотности, величина которого по давлению соответствует области существования метастабильных состояний.

6. Фазовый переход флюида водорода в проводящее состояние имеет плазменную природу, поскольку связан с частичной ионизацией молекул водорода и существованием плазменных колебаний.

7. Существуют метастабильные состояния разогретого плотного водорода

да в области параметров перехода в проводящее состояние. Форма изотерм включает сильное перекрытие по плотности стабильной и метастабильной ветвей. Это дополнительно указывает на плазменную природу фазового перехода в разогретом плотном водороде.

8. Расчет диэлектрической проницаемости в рамках ТФП и КМД позволяет достичь удовлетворительного согласия с экспериментом по отражательной способности и электропроводности плазмы ксенона. Учет неоднородности фронта ударной волны улучшает это согласие.

Степень достоверности результатов. Результаты расчета исследованы на сходимость по параметрам используемой модели, что обуславливает их достоверность. Электронные свойства, такие как плазменная частота и электропроводность, и уравнение состояния определяются распределением электронной плотности, что указывает на их согласованность. Результаты численного моделирования оптические и электронных свойств водорода и плазмы ксенона, достаточно хорошо согласуются с данными эксперимента, что также дополнительно определяет их достоверность.

Апробация результатов. Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях: Конференция молодых ученых “Проблемы физики твердого тела и высоких давлений” (Сочи 2014, 2016, 2018, 2020, 2022); “Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления” (Троицк 2015 - 2019); Международная тематическая конференция «Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны» (Саров 2015); “Метастабильные состояния и флуктуационные явления” (Екатеринбург 2017); VI Международная конференция “Лазерные, плазменные исследования и технологии - ЛаПлаз-2020” (Москва 2020); XV Российская конференция (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (Москва 2018); 15-й Российский симпозиум “Фундаментальные основы атомистического многомасштабного моделирования” (Новый Афон 2018);

VI Ежегодный всероссийский молодежный научный форум “Open Science 2019” (Гатчина 2019); XLIX Международная звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород 2022); “Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество” и “Уравнения состояния вещества” (Эльбрус 2014 – 2022); Научно-координационная сессия “Исследование неидеальной плазмы” (Москва 2014 - 2019, 2021, 2022); Workshops “Complex systems of charged particles and their interaction with electromagnetic radiation” (Москва 2014 - 2018); XXVI IUPAP Conference on Computational Physics - CCP2014 (Boston 2014); Strongly Coupled Coulomb Systems (Santa Fe 2014, Kiel 2017); The Sanibel Meeting on Quantum Chemistry, Dynamics, Condensed Matter Physics and their biological applications (St. Simons Island, GA 2015); Psi-k Conference (San Sebastian 2015); International Workshop on Warm Dense Matter (Kurashiki 2015, Vancouver 2017, Travemünde 2019); 19th Biennial APS Conference on Shock Compression of Condensed Matter (Tampa, Florida 2015); 16th International Conference on the Physics of Non-Ideal Plasmas (Saint-Malo 2018).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 27 статьях в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в настоящей работе, и в подготовке публикаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации включает восемь оригинальных глав, заключение и библиографию. Логика расположения материала: после краткого введения в теорию функционала плотности в первой главе во второй формулируется схема вычислений, используемая в диссертации, претендующая на подход *ab initio*. Затем рассматривается ряд

приложений от кристаллического водорода (главы 3 и 4) к разогретому плотному водороду (главы 5 и 6) и далее к неидеальной плазме ксенона (глава 8). Предварительно в главе 7 более детально, чем в главе 2, представлен метод расчёта оптических свойств. Рассмотрение таких разных веществ, как водород и ксенон, и в столь разных агрегатных состояниях иллюстрирует универсальность подхода, развитого в диссертации.

Объём диссертации — 210 страниц, включая 48 рисунков и 3 таблицы. Библиография включает 247 наименования.

Глава 1

Теория функционала электронной плотности

Метод МД является одним из наиболее часто используемых теоретических подходов для исследования равновесных термодинамических так и динамических свойств конденсированного состояния вещества при конечном значении температуры. В рамках данного подхода для рассматриваемой системы классические уравнения Ньютона решаются численно, стартуя с заданного начального состояния и граничных условий, соответствующих поставленной задаче. Успешное применение метода МД зависит от наличия адекватных моделей потенциалов взаимодействия между атомами, которые служат основой для расчета сил взаимодействия между ними. Во многих приложениях используются эмпирические модели потенциалов, также известные как силовые поля. Этот подход является достаточно эффективным для описания различных систем, включая простые жидкости и твердые тела, а также полимеры и биологические системы. Однако, стоит отметить, что большинство таких силовых полей не учитывают эффекты электронной поляризации и не могут точно описать процессы образования и разрушения химических связей.

Данная проблема естественным образом разрешается в рамках метода КМД, где межатомное взаимодействие определяется непосредственно из электронной структурой вещества. При этом рассматривается система электронов и ионов в поле кулоновского потенциала.

В основе описания динамики системы заряженных частиц лежит уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

где \hbar - постоянная Планка, \hat{H} - гамильтониан системы или оператор полной энергии, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ - волновая функция, зависящая от координат электронов

и ядер $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_i; \mathbf{R}_I\}$ и времени t . Для случая стационарного оператора \hat{H} волновую функцию можно представить в виде $\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp(-iEt/\hbar) \cdot \Psi(\mathbf{r})$, и уравнение 1.1 можно переписать в виде

$$\hat{H}(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

где E - энергия системы. Таким образом, получаем уравнение на собственные функции и собственные значения оператора Гамильтона, являющееся стационарным уравнением Шредингера.

В общем случае гамильтониан системы, состоящей из n электронов и N ионов с зарядами Z_J можно представить в виде

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_{I=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_I} \Delta_I + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i>j} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i>j} \frac{Z_J e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_J|}, \quad (1.3)$$

где m и M_I - массы электронов и ионов соответственно. Первые два члена в выражении (1.3) кинетические энергии электронов и ионов (обозначим их как \hat{T}_e и \hat{T}_n); третий и четвертый - энергии кулоновского отталкивания электронов и ионов (\hat{V}_{ee} и \hat{V}_{nn}); пятый - электрон-ионное притяжение \hat{V}_{ne} . Таким образом, уравнение (1.2) можно записать как

$$\left(\hat{T}_{ee} + \hat{T}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \right) \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I). \quad (1.4)$$

Далее заметим, что отношение массы ядра к массе электрона $M/m \geq 1836$. Если рассматриваемая система находится в состоянии термодинамического равновесия, когда средние кинетические энергии электронной и ионной подсистем равны, отношение средней скорости электронов к средней скорости ионов превышает значение $\bar{v}_e/\bar{v}_n = \sqrt{M/m} \geq 42.8$. Таким образом, мы можем ожидать, что движение электронов и ядер будет происходить на совершенно разных временных масштабах: электроны движутся гораздо быстрее ядер. Тогда можно рассматривать движение электронов в поле неподвижных

ных ядер, а волновую функцию допустимо представить в виде произведения электронной $\psi(\mathbf{r}_i : \mathbf{R}_I)$ и ядерной функций $\Phi(\mathbf{R}_I)$

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) = \psi(\mathbf{r}_i : \mathbf{R}_I) \cdot \Phi(\mathbf{R}_I), \quad (1.5)$$

где обозначение $(\mathbf{r}_i : \mathbf{R}_I)$ указывает на параметрическую зависимость волновой функции электронов от положения ядер. При этом электронная волновая функция $\psi(\mathbf{r}_i : \mathbf{R}_I)$ является решением уравнения для электронной подсистемы, находящейся в основном состоянии

$$\left(\hat{T}_{ee} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \right) \psi(\mathbf{r}_i : \mathbf{R}_I) = E_0(\mathbf{R}_I) \psi(\mathbf{r}_i : \mathbf{R}_I). \quad (1.6)$$

В данном случае предполагается, что электроны остаются в основном (невозбужденном) состоянии в процессе движения ионов. Такое адиабатическое приближение справедливо для случая, когда масштабы времени, характеризующие движения электронов и ядер заметно отличаются, что позволяет рассматривать их движение независимо друг от друга.

1.1. Теория функционала плотности Кона-Шэма

Подход ТФП основывается на идее, что основные характеристики системы взаимодействующих частиц могут быть выражены с помощью функционала, зависящего от электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, которая в свою очередь является скалярной функцией трех переменных. Распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ содержит всю информацию об основном состоянии и спектре возбуждений рассматриваемой системы. Существование такого функционала для многоэлектронных систем при нулевой температуре было доказано в работе Кона и Хоэнберга [49], а позднее обобщено в другой работе [50]. В работе Мермина [51] эти теоремы были распространены на системы при конечной температуре. Практический метод построения функционала плотности описан в работе Кона и Шэма [9].

В явном виде гамильтониан (1.6) системы взаимодействующих электронов можно записать как

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^n \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + \sum_{i>j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^n V_{ext}(\mathbf{r}_i), \quad (1.7)$$

где аддитивный внешний потенциал V_{ext} соответствует потенциалу взаимодействия электронов и неподвижных ядер \hat{V}_{ne} .

Теоремы Кона-Хюэнберга устанавливают однозначное соответствие между электронной плотностью, внешним потенциалом и волновой функцией многоэлектронной системы. Согласно первой теореме, для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся в поле с внешним потенциалом $V_{ext}(\mathbf{r})$, данный потенциал может быть однозначно определен по электронной плотности основного состояния $\rho_0(\mathbf{r})$.

Электронная плотность $\rho(\mathbf{r})$ системы из n взаимодействующих электронов соответствует вероятности найти электрон на расстоянии \mathbf{r}

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n.$$

Запишем выражение для средней энергии рассматриваемой системы с использованием гамильтониана (1.7) в следующем виде

$$E = \langle \psi | \hat{T}_{ee} + \hat{V}_{int} + \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = T + U + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (1.8)$$

где V_{int} - потенциал взаимодействия электронов. Последний член выражения (1.8) можно переписать в явном виде

$$\begin{aligned} \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle &= \sum_{i=1}^n \int \psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) V_{ext}(\mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \\ &= n \int \psi^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) V_{ext}(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_n = \\ &= \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

В таком случае выражение (1.8) можно представить в виде

$$E = T + U + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.10)$$

Согласно второй теореме Кона-Хоэнберга, существует универсальный функционал $E[\rho]$, зависящий только от электронной плотности ρ , справедливый для любого внешнего потенциала $V_{ext}(\mathbf{r})$. Минимум такого функционала достигается тогда, когда электронная плотность совпадает с плотностью основного состояния системы $\rho_0(\mathbf{r})$. Таким образом, учитывая первую теорему Кона-Хоэнберга, можно определить класс электронных плотностей, которые однозначно определяют любой функционал, зависящий от плотности, в частности, среднюю энергию.

Функционал плотности, соответствующий средней энергии многоэлектронной системы, можно представить в виде следующего выражения

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = F[\rho] + \int V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.11)$$

где функционал $F[\rho]$ определяется всеми внутренними свойствами системы: кинетической энергией T и взаимодействием электронов E_{int} . При этом энергия основного состояния $E_0 = \min E[\rho] = E[\rho_0]$, когда электронная плотность равна плотности основного состояния $\rho_0(\mathbf{r})$.

В работе Кона и Шэма [9] было предложено заменить гамильтониан сложной системы (1.7) на гамильтониан системы, для которой функционал плотности может быть вычислен в явном виде. Авторы предположили, что точная электронная плотность может быть заменена на плотность свободных невзаимодействующих электронов – электронных орбиталей Кона-Шэма с одночастичными волновыми функциями $\phi_i(\mathbf{r})$, удовлетворяющими условию ортонормированности $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$. В таком случае электронная плотность может быть представлена в следующем виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.12)$$

где f_i – заселенность электронных уровней, определяемая функцией распределения Ферми-Дирака. Энергия основного состояния системы взаимодей-

ствующих электронов в поле ядер

$$E_0 = \min_{\rho=\rho_0} (E^{KS} [\{\phi_i\}]), \quad (1.13)$$

является минимумом функционала энергии Кона-Шэма

$$E^{KS} = T_S [\{\phi_i\}] + E_{ext} [\rho] + E_H [\rho] + E_{XC} [\rho]. \quad (1.14)$$

Первое слагаемое (1.14) — кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов

$$T_S [\{\phi_i\}] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n f_i \langle \phi_i | \Delta_i | \phi_i \rangle, \quad (1.15)$$

состоящей из того же числа электронов и находящейся в поле того же внешнего потенциала, что и исходная система с полным взаимодействием. Второе слагаемое соответствует энергии взаимодействия с внешним потенциалом, который в большинстве случаев является потенциалом взаимодействия электронов и ядер

$$E_{ext} [\rho] = \int V_{ext} (\mathbf{r}) \rho (\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.16)$$

Третье слагаемое является энергией электростатического взаимодействия электронов и может быть записана через потенциал Хартри

$$E_H [\rho] = \int V_H (\mathbf{r}) \rho (\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho (\mathbf{r}) \rho (\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.17)$$

Последнее слагаемое в функционале (1.14) представляет собой обменно-корреляционный функционал $E_{XC} [\rho]$, который одновременно включает в себя обменные и корреляционные эффекты. Данный функционал можно выразить как разность между точной энергией многоэлектронной системы (1.10) и ее разложением по методу Кона-Шэма на три первых слагаемых

$$E_{XC} = (T - T_S) + (U - E_H). \quad (1.18)$$

Это сумма двух слагаемых, первое из которых есть разность кинетической энергии взаимодействующих и энергии свободных электронов, а второе — разность точной энергии кулоновского взаимодействия и энергии Хартри.

Для нахождения минимума функционала (1.14) при условии сохранения полного числа электронов рассмотрим соответствующий лагранжиан

$$L = E^{KS}[\rho] - \lambda \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - n \right). \quad (1.19)$$

Приравнивая вариацию лагранжиана по плотности к нулю, получаем систему уравнений Кона-Шэма

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.20)$$

где E_i — множители Лагранжа, соответствующие уровням энергии. Систему (1.20) можно представить в виде

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V_{eff}(\mathbf{r}) \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = H^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) = E_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

если ввести одноэлектронный гамильтониан H^{KS} с локальным эффективным потенциалом $V_{eff}(\mathbf{r})$, учитывающим многочастичные эффекты за счет обменно-корреляционного потенциала

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}.$$

Если температура рассматриваемой системы отлична от нуля, то находится минимум свободной энергии $F[\rho] = E^{KS}[\rho] - TS[\rho]$ [51], где энтропия имеет вид

$$S = - \sum_i f_i \ln f_i + \sum_i (1 - f_i) \ln (1 - f_i).$$

Таким образом, метод, предложенный в работе Кона и Шэма, позволяет свести решение одного уравнения Шредингера относительно многочастичной волновой функции, зависящей от $3n$ переменных к решению n уравнений вида (1.21) для системы невзаимодействующих электронов, находящихся в поле

эффективного потенциала $V_{eff}(\mathbf{r})$, что заметно упрощает решение поставленной задачи.

Решение системы уравнений (1.21) находится посредством последовательных итераций. На первом этапе выбирается начальная приближенная электронная плотность $\rho_1(\mathbf{r})$, для которой рассчитывается эффективный потенциал $V_{1eff}(\mathbf{r})$. Затем находятся волновые функции $\phi_i(\mathbf{r})$, уровни энергии E_i и соответствующие им числа заполнения f_i .

Далее, по формуле (1.12), рассчитывается уточненное значение электронной плотности $\rho_2(\mathbf{r})$. Затем рассчитывается новое значение эффективного потенциала $V_{2eff}(\mathbf{r})$ на основе уточненной плотности, и так далее. Процесс повторяется до тех пор, пока разница между текущим и предыдущим значениями энергии не станет достаточно малой (менее некоторого заданного значения), что и будет определять сходимость данной расчетной схемы.

1.2. Обменно-корреляционный функционал

Для применения ТФП в описании реальных систем критически важно использовать приближение для аппроксимации неизвестного обменно-корреляционного функционала $E_{XC}[\rho]$. Важно отметить, что для обменно-корреляционной энергии существуют удачные аппроксимации, которые обуславливают успех ТФП в практических приложениях.

Одним из наиболее простых способов учета обменно-корреляционного взаимодействия является приближение локальной плотности (local-density approximation или LDA). Подход LDA основывается на предположении о слабом изменении электронной плотности расстоянием, которое позволяет представить обменно-корреляционную энергию в виде локальной функции электронной плотности. В рамках LDA обменно-корреляционный функцио-

нал имеет можно записать в виде

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.22)$$

где $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ — обменно-корреляционная энергия на одну частицу в однородном электронном газе с плотностью $\rho(\mathbf{r})$. Обменная и корреляционная части энергии были вычислены в работе [52] и в атомных единицах имеют вид

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = -\frac{0.458}{r_s(\rho)} - \frac{0.44}{r_s(\rho) + 7.8}, \quad (1.23)$$

где параметр $r_s(\rho) = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ — радиус ячейки Вигнера-Зейтца. Более точные выражения для $\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ электронного газа в приближении LDA были получены в работе [53] в рамках квантового метода Монте-Карло. В настоящее время наиболее распространенной в расчетах является параметризация функционала $E_{xc}^{LDA}[\rho]$, предложенная в работе [54].

Более точное выражение для обменной-корреляционной энергии может быть получено в приближении обобщенных градиентов (generalized gradient approximation или GGA), которое учитывает неравномерность распределения электронной плотности. Для этого в рамках GGA используется разложение в ряд по степеням градиента электронной плотности

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = E_{xc}^{LDA}[\rho] + \int \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|)\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.24)$$

Существует множество различных обменно-корреляционных функционалов в приближении GGA. Наибольшее практическое распространение получила параметризация, предложенная Пердью, Бёрком и Эрнцерхофом (Perdew-Burke-Erzerhof - PBE) в работе [47].

Помимо метода GGA, в подходе metaGGA [55] используется невзаимодействующая плотность кинетической энергии для нахождения плотности обменно-корреляционной энергии.

Также существуют подходы [56], где обменно-корреляционный функционал явным образом зависит от электронных орбиталей $\phi_i(\mathbf{r})$. Примером орбитально-зависимого функционала является гибридный функционал, включающий часть точного обмена из теории Хартри-Фока [57]. Наиболее известными гибридными функционалами являются PBE0 [58] и HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) [48], которые сочетают четверть точного обмена Хартри-Фока и три четверти обменной и корреляционной энергии из PBE. Такие функционалы могут быть использованы, в частности, для описания свойств полупроводников, поскольку позволяют точнее оценить ширину запрещенной зоны на уровне Ферми, но требуют заметно больших вычислительных ресурсов в сравнении со стандартными функционалами. Для подобных задач помимо гибридных функционалов также могут быть применены методы многочастичных функций Грина — приближение GW [59].

Описанные ранее приближения для обменно-корреляционной энергии не учитывают дисперсионные взаимодействия, что может вызывать ошибки в описании термодинамических свойств при низких давлениях. Для учета слабых дисперсионных взаимодействий между молекулами используются функционалы вида vdW-DF [60–63] и полуэмпирические поправки к стандартным функционалам, зависящие от электронной плотности [64].

1.3. Периодические граничные условия и базис плоских волн

Для решения системы уравнений (1.21) одноэлектронные волновые функции обычно разлагаются в ряд по набору базисных функции. В нашем случае этот базис состоит из плоских волн. Согласно теореме Блоха, в периодической

системе каждую волновую функцию можно записать как

$$\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (1.25)$$

Периодическую функцию $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ можно разложить в ряд по плоским волнам

$$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}}^{\hbar^2|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2/2m \leq E_{cut}} c_{i\mathbf{k}}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (1.26)$$

где \mathbf{G} — векторы обратной решетки, E_{cut} — параметр ограничения набора плоских волн в единицах энергии. Волновой вектор \mathbf{k} лежит в пределах первой зоны Бриллюэна. На практике конечная сетка \mathbf{k} -точек, задаваемая, например, по схеме Монкхорста-Пака [65], используется для выборки зоны Бриллюэна.

В рамках данного подхода электронная плотность (1.12) примет вид

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} w_{\mathbf{k}} \rho_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \in BZ} w_{\mathbf{k}} \sum_i f_{i\mathbf{k}} |\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2, \quad (1.27)$$

где $w_{\mathbf{k}}$ - вес \mathbf{k} -точки. Система уравнений (1.21) дополнительно разбиваются на $N_{\mathbf{k}}$ (количество \mathbf{k} -точек) уравнений вида

$$H^{KS} \phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{i\mathbf{k}} \phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.28)$$

Стоит отметить, что для аперриодических систем, таких как жидкости, понятие периодичности является искусственным. Тем не менее, для анализа подобных систем можно применить метод суперячейки, при котором рассматриваемые системы помещаются в ячейки с большим числом частиц, но без внутренней периодичности. Это позволяет уменьшить влияние взаимодействия между повторяющимися образами.

В рамках базиса плоских волн описание сильно локализованных электронных состояний с быстрыми колебаниями волновой функции на небольших расстояниях от атомных ядер становится сложным. Требуется большое количество плоских волн в разложении периодической функции ячейки

$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и, следовательно, большее значение параметра E_{cut} , что может существенно увеличить время расчета. Для решения этой проблемы производится разделение электронов на энергетически более глубокие электроны остова и валентные электроны. Для последних решается система уравнений Кона-Шема с использованием псевдопотенциального подхода

1.4. Псевдопотенциал и метод спроектированных присоединенных волн (PAW)

Псевдопотенциалы играют важную роль в квантово-химических расчетах, так как они учитывают особенности поведения электронов, находящихся на сильно связанных заполненных электронных оболочках атомов. Такие электроны, практически не изменяют свое состояние при взаимодействии с другими атомами (при образовании и разрыве химических связей). Для описания электронов внутренних оболочек атомов, которые находятся в сильном кулоновском поле ядра, можно использовать эффективный псевдопотенциал, который заменяет кулоновский потенциал ядра, учитывая особенности взаимодействия валентных электронов с ядром и с другими электронами.

При построении псевдопотенциалов важно обеспечить соответствие между волновыми функциями валентных электронов атома в полноэлектронном представлении ((all electron – AE) и в представлении с использованием псевдопотенциалов (PS). При этом предполагается, что волновые функции, полученные в полноэлектронном расчете (с кулоновским потенциалом электрон-ионного взаимодействия) равны псевдоволновым функциям на расстояниях, превышающих некоторый радиус обрезки $r > r_c$. Внутри области $r \leq r_c$ псевдоволновая функция является гладкой функцией без узлов. Качественно метод псевдопотенциала представлен на рис. 1.1.

В основе метода спроектированных присоединенных волн (PAW), пред-

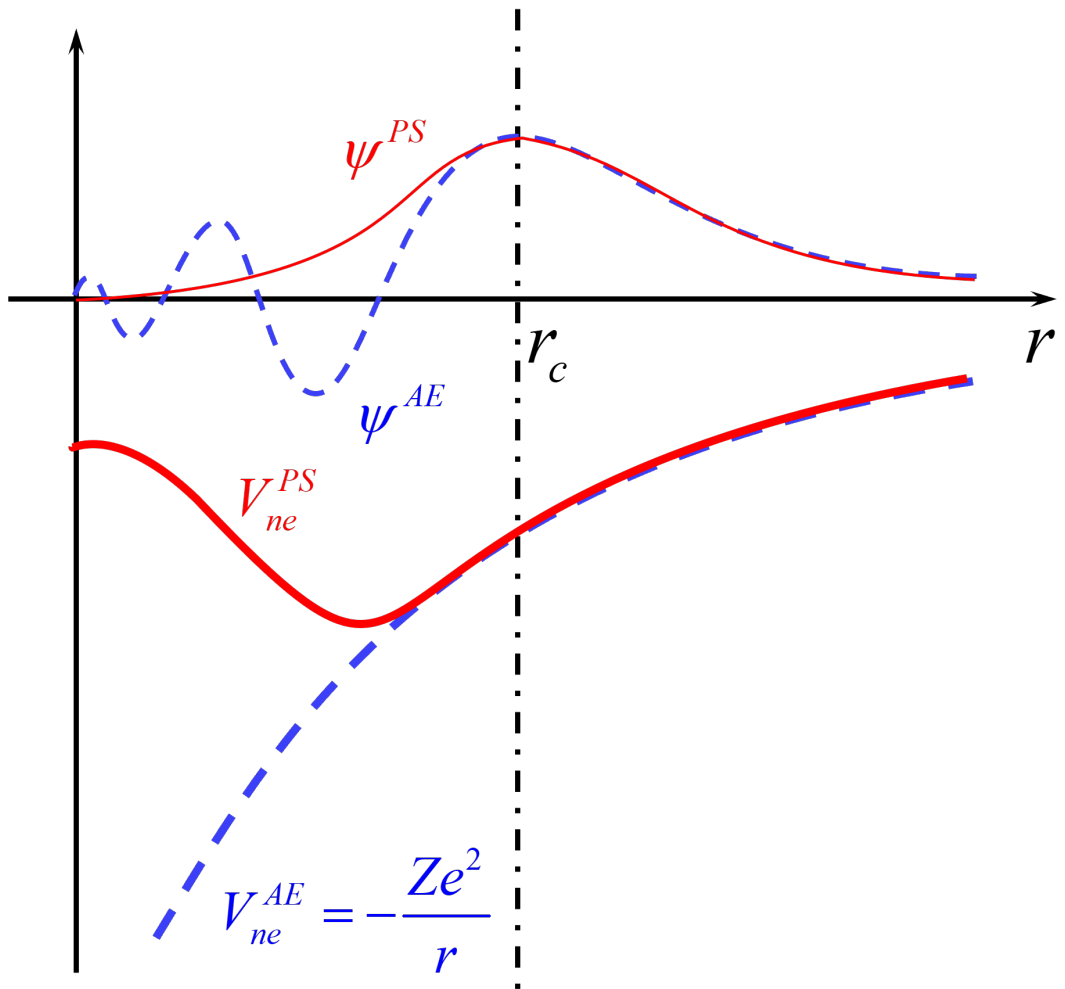


Рис. 1.1. Схема псевдопотенциального метода учета влияния электронов сердцевины атома на валентные электроны.

ложенного в работе [66], линейное преобразование T полноэлектронной волновой функции в псевдоволновую функцию

$$|\phi_{i\mathbf{k}}\rangle = T |\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle = (1 + T_R) |\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle, \quad (1.29)$$

где оператор T_R — локальный вклад атома, с радиус-вектором \mathbf{R} , обуславливающий разницу между полноэлектронной и псевдоволновыми функциями в области (сфере) присоединения (аналог области сердцевинки атома в методе псевдопотенциала). Вне сферы присоединения $T_R = 0$ и функции $|\phi_{i\mathbf{k}}\rangle$ и $|\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle$ совпадают. Таким образом, также, как и в методе псевдопотенциала, целью является преобразование реальной валентной одноэлектронной волновой функции в псевдоволновую функцию, гладкую в сфере присоединения.

Локальные вклады T_R определены для каждой сферы присоединения с помощью парциальных волновых функций $|\varphi_m\rangle$, которые являются решением уравнений Кона-Шэма для случая изолированного атома. Волновые функции могут быть представлены в виде суперпозиции парциальных волн внутри каждой области присоединения вблизи атома с радиус-вектором \mathbf{R}

$$|\phi_{i\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m \subset \mathbf{R}} c_{m,i\mathbf{k}} |\varphi_m\rangle, \quad (1.30)$$

где суммирование ведется по всем парциальным волнам, принадлежащим атому \mathbf{R} . Каждой парциальной волне $|\varphi_m\rangle$ можно привести в соответствие вспомогательную парциальную волну $|\tilde{\varphi}_m\rangle$

$$|\varphi_m\rangle = (1 + T_R) |\tilde{\varphi}_m\rangle. \quad (1.31)$$

Для аппроксимации гладких вспомогательных парциальных волновых функции используются различные способы, такие как линейная комбинация полиномов или функции Бесселя [67].

Каждую псевдоволновую функцию также можно представить в виде аналогичном (1.30) внутри области присоединения, причем исходя из (1.29)

и (1.31) коэффициенты разложения совпадают

$$|\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle = \sum_{m \in \mathbf{R}} c_{m,i\mathbf{k}} |\tilde{\varphi}_m\rangle. \quad (1.32)$$

Подставляя (1.32) в (1.29), с учетом (1.31) получаем выражение

$$|\phi_{i\mathbf{k}}\rangle = |\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle - \sum_m c_{m,i\mathbf{k}} (|\tilde{\varphi}_m\rangle - |\varphi_m\rangle). \quad (1.33)$$

Далее определим коэффициенты разложения $c_{m,i\mathbf{k}}$, введя функции проектирования $|\tilde{p}_m\rangle$ ортогональные вспомогательным парциальным волновым функциям $\langle \tilde{p}_n | \tilde{\varphi}_m \rangle = \delta_{nm}$. Применяя данное свойство к выражению (1.32), получим

$$\langle \tilde{p}_m | \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} \rangle = \sum_n c_{n,i\mathbf{k}} \langle \tilde{p}_n | \tilde{\varphi}_m \rangle = c_{m,i\mathbf{k}}. \quad (1.34)$$

Подставляя (1.34) в (1.33), окончательно имеем

$$|\phi_{i\mathbf{k}}\rangle = |\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle - \sum_m \langle \tilde{p}_m | \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} \rangle (|\tilde{\varphi}_m\rangle - |\varphi_m\rangle). \quad (1.35)$$

Так же как и в псевдопотенциальном подходе в методе PAW существует разделение на состояния сердцевин атома и валентные состояния. Однако, при этом состояния сердцевин не исключаются из рассмотрения и вносят вклад в полную энергию системы. Состояния сердцевин $|\phi^C\rangle$ можно представить в виде суммы трех компонентов аналогично валентным состояниям

$$|\phi^C\rangle = |\tilde{\phi}^C\rangle + |\varphi^C\rangle - |\tilde{\varphi}^C\rangle, \quad (1.36)$$

где $|\tilde{\phi}^C\rangle$ - псевдоволновая функция сердцевин, совпадающая с $|\phi^C\rangle$ вне области присоединения, $|\varphi^C\rangle$ и $|\tilde{\varphi}^C\rangle$ - парциальная полноэлектронная и парциальная псевдоволновые функции сердцевин.

В отличие от представления валентной волновой функции (1.35) выражение (1.36) не содержит функции проектирования, вследствие использования

приближения замороженной сердцевины, при котором соответствующие состояния заимствуются из состояний изолированного атома. При этом, в рамках приближения замороженной сердцевины могут возникать нетривиальные изменения волновых функции сердцевины в процессе самосогласования. Данное приближение ограничивает вариационные степени свободы до простых унитарных преобразований между состояниями сердцевины и заполненными валентными состояниями.

В рамках метода PAW псевдоволновые функции $|\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle$ используются в качестве вариационных параметров. Поэтому далее определим наблюдаемые величины через ожидаемые значения $|\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle$. Рассмотрим произвольный оператор A , ожидаемое значение которого можно определить как

$$\langle A \rangle = \sum_{i,\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \phi_{i\mathbf{k}} | A | \phi_{i\mathbf{k}} \rangle = \sum_{i,\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} | \tilde{A} | \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} \rangle, \quad (1.37)$$

где \tilde{A} - псевдооператор. Для квазилокальных операторов, таких как оператор кинетической энергии и оператор проекции в прямом пространстве $|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|$, необходимых для определения электронной плотности и полной энергии, псевдооператор представим в виде

$$\tilde{A} = A + \sum_{n,m} |\tilde{p}_n\rangle (\langle \varphi_n | A | \varphi_m \rangle - \langle \tilde{\varphi}_n | A | \tilde{\varphi}_m \rangle) \langle \tilde{p}_m|. \quad (1.38)$$

Электронная плотность, являющийся ожидаемым значением проекционного оператора $|\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}|$, имеет вид

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i,\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \phi_{i\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_{i\mathbf{k}} \rangle \quad (1.39)$$

Тогда, используя преобразование (1.38) можно представить плотность в следующем виде

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \sum_{i,\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} \rangle + \sum_{nm} \rho_{nm} \langle \varphi_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \varphi_m \rangle - \\ &- \sum_{nm} \rho_{nm} \langle \tilde{\varphi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\varphi}_m \rangle = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1.40)$$

где

$$\rho_{nm} = \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} | \tilde{p}_n \rangle \langle \tilde{p}_m | \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} \rangle = \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} c_{n,i\mathbf{k}}^* c_{m,i\mathbf{k}}. \quad (1.41)$$

Плотности $n^1(\mathbf{r})$ и $\tilde{n}^1(\mathbf{r})$ - парциальные полноэлектронные и псевдо- плотности внутри сфер присоединения. Матрица ρ_{nm} играет роль матрицы плотности для области внутри сферы присоединения.

Далее для определения вида энергии Хартри и обменно-корреляционного взаимодействия в рамках метода PAW необходимо ввести дополнительные разложения для электронной плотности $n(\mathbf{r})$ [67]. Для энергии Хартри используется разложение плотности вида

$$n + n_{Zc} = (\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}) + (n^1 + n_{Zc}) - (\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}), \quad (1.42)$$

где $n_{Zc} = n_Z + n_c$ - сумма плотностей ядра n_Z с зарядом Z и плотности электронов сердцевин n_c .

Для обменно-корреляционной энергии используется следующее представление плотности

$$n + n_c = (\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c) + (n^1 + n_c) - (\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c). \quad (1.43)$$

Чтобы воспроизвести правильный мультипольный момент полноэлектронной плотности заряда в формулах (1.42) и (1.43) дополнительно вводится плотность компенсационного заряд \hat{n} , определяемая условием

$$\int_{\Omega_a(\mathbf{R}_i)} (n^1 - \tilde{n}^1 - \hat{n}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^L S_{LM}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_i}) d\mathbf{r} = 0 \quad (1.44)$$

где $\Omega_a(\mathbf{R}_i)$ - объем области присоединения, $S_{LM}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_i})$ - сферические функции. Выполнение данного условия приводит к тому, что кулоновский потенциал, созданный на одной сфере, не влияет на другие сферы. Тогда плотность

компенсационного заряда \hat{n} можно выразить как [67]:

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{nmLM} \rho_{nm} Q_{nm}^{LM}(\mathbf{r}), \quad (1.45)$$

$$Q_{nm}^{LM}(\mathbf{r}) = q_{nm}^{LM} g_l(\mathbf{r} - \mathbf{R}) S_{LM}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_i}), \quad (1.46)$$

$$q_{nm}^{LM} = \int_{\Omega_a(\mathbf{R}_i)} Q_{nm}(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|^l S_{LM}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}_i}) d\mathbf{r}, \quad (1.47)$$

$$Q_{nm}(\mathbf{r}) = \varphi_n^*(\mathbf{r}) \varphi_m(\mathbf{r}) - \tilde{\varphi}_n^*(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_m(\mathbf{r}), \quad (1.48)$$

где $g_l(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ – гладкие функции, представимые в виде суммы двух сферических функции Бесселя. Коэффициенты разложения при этом выбираются так, чтобы две первые производные функции $g_l(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ на расстоянии равном радиусу сферы присоединения были равны нулю, а l -ый момент – единице

$$g_l(r) = \sum_{i=1}^2 \alpha_i^l j_l(q_i^l r), \quad \int_0^{r_a} g_l(r) r^{l+2} dr = 1.$$

Следует также определить условие ортогональности для псевдоволновых функций $|\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle$. Применяя условие (1.37) и преобразование (1.38), получим

$$\langle \phi_{i\mathbf{k}} | \phi_{j\mathbf{k}} \rangle = \langle \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} | O | \tilde{\phi}_{j\mathbf{k}} \rangle = \delta_{ij}, \quad (1.49)$$

$$O = 1 + \sum_{n,m} |\tilde{p}_n\rangle (\langle \varphi_n | \varphi_m \rangle - \langle \tilde{\varphi}_n | \tilde{\varphi}_m \rangle) \langle \tilde{p}_m| = 1 + \sum_{n,m} |\tilde{p}_n\rangle q_{nm} \langle \tilde{p}_m|, \quad (1.50)$$

где O - оператор перекрытия. Тогда уравнения Кона-Шема для псевдоволновой функции примет вид

$$H |\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle = E_{i\mathbf{k}} O |\tilde{\phi}_{i\mathbf{k}}\rangle. \quad (1.51)$$

Полную энергию системы (1.14) (функционал Кона-Шема) с учетом энергии кулоновского взаимодействия ионов между собой $U(\mathbf{R}, Z)$ можно запи-

сать в атомных единицах в виде

$$E = \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \phi_{i\mathbf{k}} | - \frac{1}{2} \Delta | \phi_{i\mathbf{k}} \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{(n + n_{Zc})(n + n_{Zc})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + \quad (1.52)$$

$$+ E_{XC} [n + n_c] + U(\mathbf{R}, Z).$$

По аналогии с плотностью полную энергию можно представить в виде разложения $E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1$. Соответствующие компоненты разложения имеют вид

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \phi_{i\mathbf{k}} | - \frac{1}{2} \Delta | \phi_{i\mathbf{k}} \rangle + E_{XC} [\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] + E_H [\tilde{n} + \hat{n}] + \\ &+ \int V_H [\tilde{n}_{Zc}] (\tilde{n} + \hat{n}) d\mathbf{r} + U(\mathbf{R}, Z), \\ \tilde{E}^1 &= \sum_{nm} \rho_{nm} \langle \tilde{\varphi}_n | - \frac{1}{2} \Delta | \tilde{\varphi}_m \rangle + E_{XC} [\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c] + E_H [\tilde{n}^1 + \hat{n}] + \\ &+ \int_{\Omega_a} V_H [\tilde{n}_{Zc}] (\tilde{n}^1 + \hat{n}) d\mathbf{r}, \\ E^1 &= \sum_{nm} \rho_{nm} \langle \varphi_n | - \frac{1}{2} \Delta | \varphi_m \rangle + E_{XC} [n^1 + n_c] + E_H [n^1] + \\ &+ \int_{\Omega_a} V_H [n_{Zc}] n^1 d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (1.53)$$

где \tilde{E} - содержит только гладкие функции и рассчитывается во всем пространстве, E^1 и \tilde{E}^1 - одноцентровые вклады, рассчитываемые внутри сфер присоединения с объемом Ω_a , $E_H [n]$ и $V_H(\mathbf{r})$ - функционал и потенциал Хартри (1.17) соответственно, $E_{XC} [n]$ - обменно-корреляционный функционал.

Далее определим псевдооператор Гамильтона \tilde{H} , как производную полной энергии E по псевдооператору плотности $\tilde{\rho} = \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle f_i \langle \tilde{\phi}_i|$

$$\tilde{H} = \frac{dE}{d\tilde{\rho}} = \frac{\partial E}{\partial \tilde{\rho}} + \int \frac{\delta E}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \frac{\partial \tilde{n}(\mathbf{r})}{\partial \tilde{\rho}} d\mathbf{r} + \sum_{nm} \frac{\partial E}{\partial \rho_{nm}} \frac{\partial \rho_{nm}}{\partial \tilde{\rho}}. \quad (1.54)$$

Согласно [67] выражение (1.54) принимает вид

$$\tilde{H} = -\frac{1}{2} \Delta + \tilde{V}_{\text{eff}} + \sum_{nm} |\tilde{p}_n\rangle \left(\hat{D}_{nm} + D_{nm}^1 - \tilde{D}_{nm}^1 \right) \langle \tilde{p}_m|, \quad (1.55)$$

$$\begin{cases} \hat{D}_{nm} = \sum_{LM} \int \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) Q_{nm}^{LM}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ D_{nm}^1 = \langle \varphi_n | -\frac{1}{2}\Delta + V_{\text{eff}}^1 | \varphi_m \rangle \\ \tilde{D}_{nm}^1 = \langle \tilde{\varphi}_n | -\frac{1}{2}\Delta + \tilde{V}_{\text{eff}}^1 | \tilde{\varphi}_m \rangle + \sum_{LM} \int_{\tilde{\Omega}_a} \tilde{V}_{\text{eff}}^1(\mathbf{r}) Q_{nm}^{LM}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{cases} \quad (1.56)$$

где эффективный потенциал также можно представить в виде разложения $V_{\text{eff}} = \tilde{V}_{\text{eff}} + V_{\text{eff}}^1 - \tilde{V}_{\text{eff}}^1$, компоненты которого имеют вид

$$\begin{cases} \tilde{V}_{\text{eff}} = V_H [\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}] + V_{XC} [\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] \\ V_{\text{eff}}^1 = V_H [n^1 + n_{Zc}] + V_{XC} [n^1 + n_c] \\ \tilde{V}_{\text{eff}}^1 = V_H [\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_{Zc}] + V_{XC} [\tilde{n}^1 + \hat{n} + \tilde{n}_c]. \end{cases} \quad (1.57)$$

1.5. Силы и тензор напряжений

Для исследования динамики системы необходимо определить силы, действующие на ионы. В рамках ТФП силы взаимодействия ионов в общем случае можно записать в следующем виде

$$\mathbf{F} = -\frac{dE}{d\mathbf{R}} = -\frac{d}{d\mathbf{R}} \left(\sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \phi_{i\mathbf{k}} | H^{KS}(\mathbf{r} : \mathbf{R}) | \phi_{i\mathbf{k}} \rangle + U(\mathbf{R}, Z) \right), \quad (1.58)$$

где, как было показано ранее электронный гамильтониан H^{KS} параметрически зависит от положения ионов \mathbf{R} . Применяя к выражению (1.58) теорему Гельмана-Фейнмана [68], получим

$$\mathbf{F} = - \left(\sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \phi_{i\mathbf{k}} | \frac{\partial H^{KS}(\mathbf{r} : \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} | \phi_{i\mathbf{k}} \rangle + \frac{\partial U(\mathbf{R}, Z)}{\partial \mathbf{R}} \right). \quad (1.59)$$

В рамках подхода PAW также необходимо учитывать зависимость оператора перекрытия O (1.50) от положения ионов. В данном случае выражение

для расчета сил имеет вид [69]

$$\mathbf{F} = - \left(\sum_{i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} | \frac{\partial \left(\tilde{H}^{KS}(\mathbf{r} : \mathbf{R}) - E_{i\mathbf{k}} O(\mathbf{R}) \right)}{\partial \mathbf{R}} | \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} \rangle + \frac{\partial U(\mathbf{R}, Z)}{\partial \mathbf{R}} \right). \quad (1.60)$$

Выражение (1.60) можно разложить на 4 слагаемых [67, 70]. Первая компонента учитывает изменение потенциала \tilde{V}_{eff} при движении ионов через зависимость плотности \tilde{n}_{Zc} от положения ядер:

$$\mathbf{F}_1 = - \int (\tilde{n}(\mathbf{r}) + \hat{n}(\mathbf{r})) \frac{\partial V_H(\tilde{n}_{Zc})}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r}. \quad (1.61)$$

Вторая величина учитывает изменение компенсационного заряда при движении ядер:

$$\mathbf{F}_2 = - \sum_{nm, LM} \int \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \rho_{nm} q_{nm}^{LM} \frac{\partial \left(g_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) S_{LM}(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}}) \right)}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r}. \quad (1.62)$$

Третья компонента учитывает зависимость коэффициентов разложения волновой функции на парциальные волновые функции от положения ядер:

$$\mathbf{F}_3 = - \sum_{nm, i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \langle \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} | \frac{\partial |\tilde{p}_n\rangle \langle \tilde{p}_m|}{\partial \mathbf{R}} | \tilde{\phi}_{i\mathbf{k}} \rangle \left(\hat{D}_{nm} + D_{nm}^1 - \tilde{D}_{nm}^1 - E_{i\mathbf{k}} q_{nm} \right). \quad (1.63)$$

Четвертое слагаемое учитывает зависимость обменно-корреляционного потенциала V_{XC} от электронной плотности сердцевины атома \tilde{n}_c :

$$\mathbf{F}_4 = - \int V_{XC} [\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c] \frac{\partial \tilde{n}_c(\mathbf{r} : \mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r}. \quad (1.64)$$

При моделировании конденсированного состояния в рамках ТФП одной из ключевых величин в дополнение к энергии и атомным силам является тензор напряжений, компоненты которого представляют собой производные плотности энергии по отношению к различным типам однородных деформаций, накладываемых на рассматриваемую систему. Компоненты тензора напряжений необходимы для ряда практических приложений, таких как расчет

равновесных постоянных решетки, уравнение состояния в виде зависимости давления от объема и температуры, расчет сдвиговой вязкости в рамках метода МД.

Тензор деформации $\varepsilon_{\alpha\beta}$ описывает упругую деформацию рассматриваемой системы относительно начального состояния. Это соответствует преобразованию всех пространственных координат и величин, зависящих от них, например, положения атомов \mathbf{R} , для которого данное преобразование имеет вид

$$\mathbf{R}_\alpha(\varepsilon) = \sum_{\beta=1}^3 (\delta_{\alpha\beta} + \varepsilon_{\alpha\beta}) \mathbf{R}_\beta(0), \quad (1.65)$$

где α, β - индексы координат.

Для системы с объемом Ω тензор напряжений $\sigma_{\alpha\beta}$ можно определить, как изменение полной энергии системы при симметричной, бесконечно малой деформации $\varepsilon_{\alpha\beta}$

$$\sigma_{\alpha\beta} = \left. \frac{1}{\Omega} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \right|_{\varepsilon=0}. \quad (1.66)$$

Тензор напряжений входит в выражение для внешнего давления P_{ext} , которое можно рассчитать по формуле

$$P_{ext} = - (1/3) \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha\alpha}. \quad (1.67)$$

В работах [71, 72] были получены выражения для компонент тензора напряжений в рамках ТФП для приближения локальной плотности при аппроксимации обменно-корреляционного функционала. Тензор напряжения при этом можно представить в виде суммы вкладов компонентов разложения полной энергии системы (1.14) в основном состоянии с учетом ион-ионного взаимодействия:

$\sigma_{\alpha\beta}^{kin} = \frac{1}{\Omega} \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i\mathbf{k}} \langle \phi_{i\mathbf{k}} | \nabla_\alpha \nabla_\beta | \phi_{i\mathbf{k}} \rangle$ - вклад кинетической энергии невзаимодействующих электронов;

$\sigma_{\alpha\beta}^{ne} = -\frac{e^2}{2\Omega} \sum_I \int V'_{ne}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I) \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)_\alpha (\mathbf{r} - \mathbf{R}_I)_\beta}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ - вклад электрон-ионного взаимодействия;

$\sigma_{\alpha\beta}^{nn} = -\frac{e^2}{2\Omega} \sum_{I \neq J} Z_I Z_J \frac{(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)_\alpha (\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J)_\beta}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|^3}$ - вклад ион-ионного взаимодействия;

$\sigma_{\alpha\beta}^H = -\frac{e^2}{2\Omega} \iint \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')_\alpha (\mathbf{r} - \mathbf{r}')_\beta}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'$ - вклад энергии Хартри;

$\sigma_{\alpha\beta}^{xc} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{\Omega} \int (\varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - V_{xc}(\rho(\mathbf{r}))) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ - вклад обменно-корреляционного взаимодействия.

Выражения для тензора напряжений в рамках метода PAW были получены в работе [70]. Дополнительные поправки, возникающие при этом, имеют вид

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{\alpha\beta}^1 = \frac{1}{\Omega} \delta_{\alpha\beta} \int \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \sigma_{\alpha\beta}^2 = \frac{1}{\Omega} \sum_{nm, LM} \int \rho_{nm} q_{nm}^{LM} \tilde{V}_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \frac{\partial (g_L S_{LM})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} d\mathbf{r} \\ \sigma_{\alpha\beta}^3 = \frac{1}{\Omega} \sum_{nm, i\mathbf{k}} f_{i\mathbf{k}} \frac{\partial (c_{n, i\mathbf{k}}^* c_{m, i\mathbf{k}})}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} (D_{nm} - E_{i\mathbf{k}} q_{nm}) \\ \sigma_{\alpha\beta}^4 = \frac{1}{\Omega} \delta_{\alpha\beta} \int V_{XC}(\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c) \tilde{n}_c d\mathbf{r} + \frac{1}{\Omega} \int V_{XC}(\tilde{n} + \hat{n} + \tilde{n}_c) \frac{\partial \tilde{n}_c}{\partial \varepsilon_{\alpha\beta}} \tilde{n}_c d\mathbf{r}. \end{array} \right. \quad (1.68)$$

Глава 2

Общая схема вычислений

В настоящей главе представлена общая схема расчетов с использованием квантового метода молекулярной динамики (КМД) в рамках ТФП. Особое внимание уделено расчету оптических и электронных свойств таких как диэлектрическая проницаемость (ДП), коэффициент отражения, электропроводность и плазменная частота в рамках самосогласованного подхода.

2.1. Квантовый метод молекулярной динамики

В рамках метода КМД траектории ионов с массами M_I можно рассчитать, интегрируя классические уравнения движения Ньютона

$$M_I \frac{d^2 \mathbf{R}_I}{dt^2} = \mathbf{F}_I, \quad (2.1)$$

где силы взаимодействия ионов \mathbf{F}_I , вычисляются на основе расчета электронной структуры в рамках ТФП по формулам (1.59), (1.60).

Общая схема расчетов, представленная на рис. 2.1, содержит центральный цикл, в котором на каждом шаге по времени параллельно рассчитываются координаты и скорости ионов, распределение плотности, волновые функции и уровни энергии электронов. Входными параметрами задачи являются геометрия расчетной ячейки, количество атомов, их начальные координаты $\mathbf{R}_I(0)$ и скорости $\mathbf{V}_I(0)$.

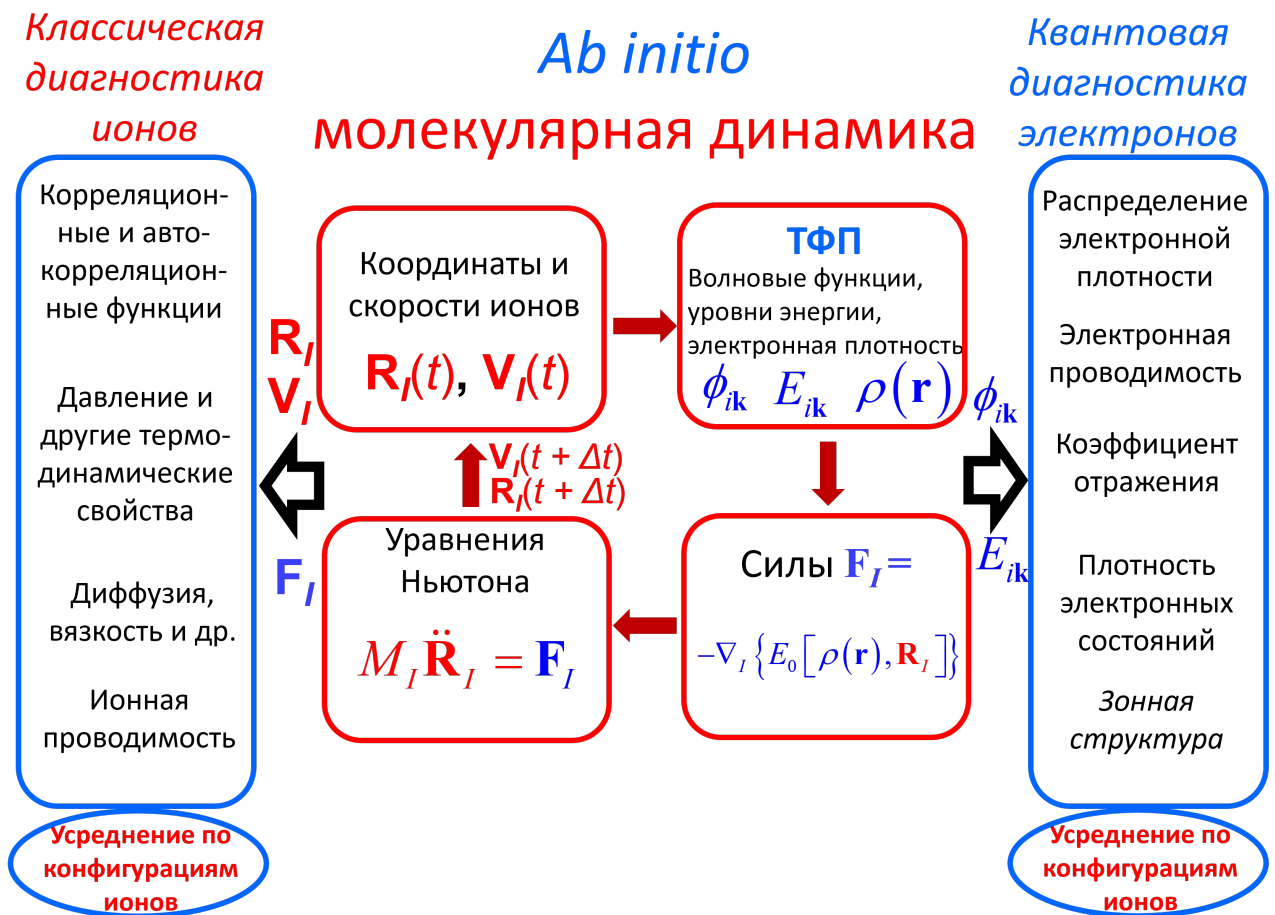


Рис. 2.1. Общая схема расчета в рамках КМД. Расчет зонной структуры (выделен курсивом) проводится для кристаллической решетки и не усредняется по времени в отличие от других параметров.

Решение системы уравнений Кона-Шэма (1.21) для конфигурации ионов с периодическими граничными условиями находится в виде суммы плоских волн (1.25), (1.26). Решение рассчитывается при заданном параметре обрезания базиса плоских волн E_{cut} и сетке k -точек в зоне Бриллюэна, генерируемая по схеме Монкхорста-Пака [65].

Для описания электрон-ионного взаимодействия применяется потенциал в рамках подхода PAW. Следует заметить, что в общем случае, для тяжелых элементов также важен учет релятивистских эффектов [73–76]. Однако, для легких элементов, таких как водород, данные эффекты малы, поэтому спин-орбитальным взаимодействием можно пренебречь.

Функционал PBE используется для описания обменно-корреляционного взаимодействия. Решая систему уравнений (1.21), находим электронные орбитали $\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, уровни энергии $E_{i\mathbf{k}}$ и пространственное распределение электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$.

Далее на основе расчета энергии основного состояния $E_0[\rho(\mathbf{r}), \mathbf{R}_I]$ рассчитываются силы взаимодействия между ионами по формуле для метода PAW (1.60). Используя полученные силы, численно находится решение системы уравнений движения (2.1). Координаты и скорости ионов на следующем шаге по времени рассчитываются с использованием схемы интегрирования Верле

$$\begin{cases} \mathbf{R}_I(t + \Delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \mathbf{V}_I(t) \Delta t + \mathbf{F}_I(t) \frac{\Delta t^2}{2M_I} \\ \mathbf{V}_I(t + \Delta t) = \mathbf{V}_I(t) + (\mathbf{F}_I(t) + \mathbf{F}_I(t + \Delta t)) \frac{\Delta t}{2M_I}, \end{cases} \quad (2.2)$$

где Δt - шаг по времени.

Расчеты проводятся для канонического ансамбля. Температура ионов регулируется посредством термостата Нозе-Хувера [77, 78]. Равная ей температура электронов задается как параметр распределения Ферми-Дирака, определяющего заселенность электронных уровней $f_{i\mathbf{k}}$. Данный цикл продол-

жается до окончания заданного количества шагов по времени.

Зная координаты ионов и силы на каждом шаге по времени, можно найти мгновенные значения корреляционных и автокорреляционных функций, давления, коэффициентов диффузии и вязкости, электропроводность. Для расчета полного давления рассматриваемой системы необходимо внести поправку, учитывающую давление идеального газа ионной подсистемы, поскольку функционал свободной энергии не содержит кинетическую энергию ионов

$$P = (\rho_i/\mu) RT + P_{ext}, \quad (2.3)$$

где μ — молярная масса, ρ_i — плотность ионов, R — газовая постоянная, T — температура. Результаты расчета усредняются по набору равновесных конфигураций.

Для части рассматриваемых в работе задач необходим анализ зонной структуры кристалла — зависимости уровней энергии $E_i(\mathbf{k})$ от направления вектора \mathbf{k} в зоне Бриллюэна. Колебания решетки усредняются по времени, после чего определяется элементарная ячейка для получившейся структуры, для которой проводится расчет зонной структуры. Следовательно, в отличие от других параметров, зонная структура не усредняется по конфигурациям, а определяется для элементарной ячейки усредненной решетки. Из-за этой особенности, на рис. 2.1 данный параметр выделен курсивом.

2.2. Оптические свойства

Рассчитав электронные орбитали $\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ и уровни энергии $E_{i\mathbf{k}}$, для набора ионных конфигураций можно определить следующие оптические и электронные характеристики системы: плотность электронных состояний, коэффициент отражения, электропроводность и плазменная частота. Для таких расчетов в работе как правило используется функционал HSE [48], позволяющий более корректно оценить ширину щели между связанными и свободными электронными состояниями и ее влияние на оптические свойства.

Для определения обозначенных выше параметров проводится расчет мнимой части ДП, с использованием выражения для продольного тензора ДП в длинноволновом пределе [79]

$$\varepsilon_L^{(2)}(\omega) = \frac{1}{3} \cdot \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \cdot [f(E_{i,\mathbf{k}}, T) - f(E_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q}, T)] \times \quad (2.4)$$

$$\times |\langle u_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q} | u_{i,\mathbf{k}} \rangle|^2 \cdot \delta(E_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q} - E_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega),$$

в которое включено представление электронных орбиталей $\phi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ в виде (1.25). Формула (2.4) также содержит волновой вектор падающего излучения \mathbf{q} и единичный вектор \mathbf{e}_α , определяющий направление декартовой оси, соответствующей координате α . Для расчета оптических свойств используется усредненный по трём пространственным координатам след тензора ДП, что учтено в формуле (2.4) посредством множителя $1/3$ и суммирования по индексу α .

Следует заметить, что формула (2.4) в рамках ТФП является более точной в сравнении с также часто применяемой формулой Кубо-Гринвуда [80, 81]

$$\varepsilon_T^{(2)}(\omega) = \frac{1}{3} \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2 \Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \cdot [f(E_{i,\mathbf{k}}, T) - f(E_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q}, T)] \times \quad (2.5)$$

$$\times |\langle u_{j,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha - i\mathbf{k}_\alpha | u_{i,\mathbf{k}} \rangle|^2 \cdot \delta(E_{j,\mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q} - E_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega),$$

поскольку позволяет учесть нелокальность псевдопотенциала и обменно-корреляционного функционала, как это было показано в работах [82, 83]. Авторы

[84, 85] показали, что использование формулы (2.4) позволяет достичь лучшего согласия с экспериментом по отражательной способности плазмы ксенона в сравнении с формулой Кубо-Гринвуда. Теоретические основы расчета оптических свойств в рамках ТФП и оптические свойства плазмы ксенона будут рассмотрены более подробно в Главах 7 и 8.

Спектр собственных $E_{i,\mathbf{k}}$ значений является конечным в силу конечности объема моделируемой системы, что обуславливает необходимость использования приближений для δ -функции, входящей в формулу (2.4). Для решения данной проблемы δ -функции может быть аппроксимирована функцией Гаусса с конечной шириной ΔE

$$\delta(E) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta E} \exp\left(-\frac{E^2}{2(\Delta E)^2}\right). \quad (2.6)$$

В рамках ТФП такое приближение является стандартным для расчета оптических характеристик [10, 25, 86–88]. Величина ΔE принимается настолько малой, насколько это возможно без появления локальных колебаний мнимой ДП, возникающих из-за дискретности спектра собственных значений [10, 25, 87]. В работе [10] предложен метод определения минимально возможной ширины ΔE как среднего значения произведения разностей энергий соседних уровней и соответствующих им заселенностей

$$\Delta E_{\min} = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \frac{1}{N_b} \sum_{n,\mathbf{k}} |(E_{n+1,\mathbf{k}} - E_{n,\mathbf{k}}) (f_{n+1,\mathbf{k}} - f_{n,\mathbf{k}})|, \quad (2.7)$$

где N_b — число электронных орбиталей, $N_{\mathbf{k}}$ — число \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна.

Преобразование Крамерса-Кронига применяется для расчета действительной части ДП

$$\varepsilon^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} d\omega' \frac{\varepsilon^{(2)}(\omega')\omega'}{(\omega')^2 - (\omega + i\eta)^2}, \quad (2.8)$$

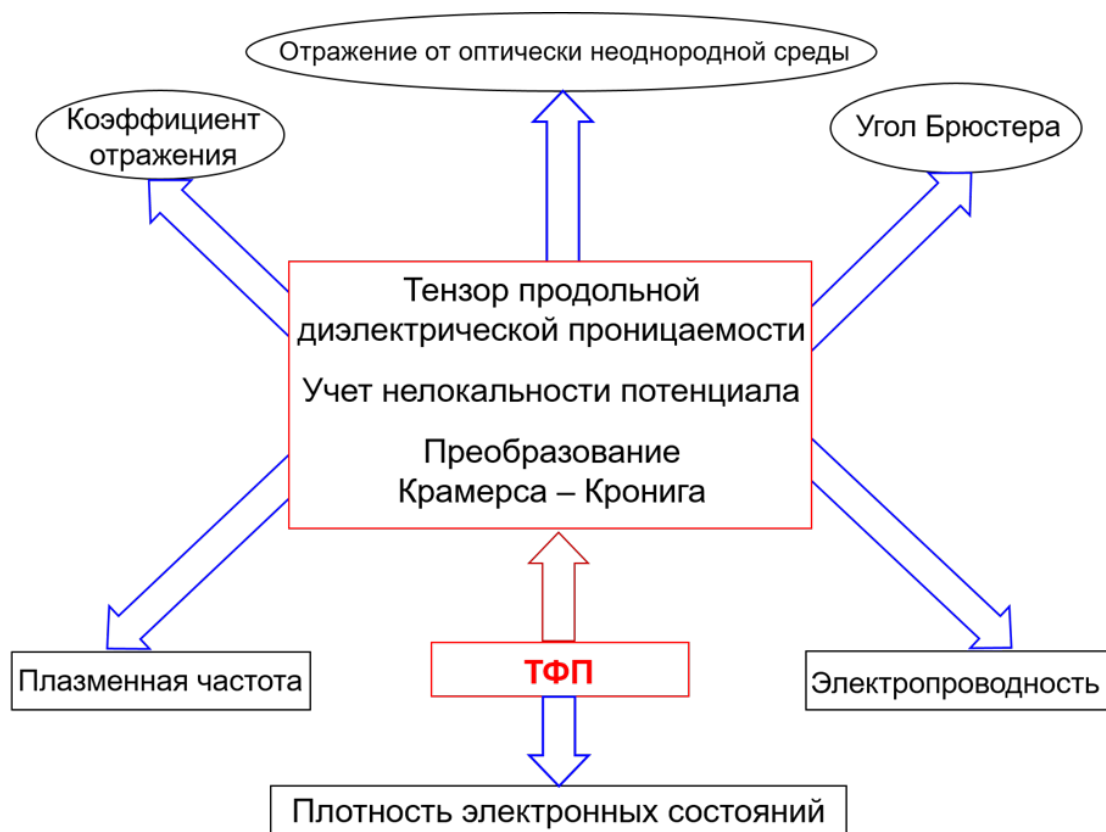


Рис. 2.2. Самосогласованный подход для расчета оптических и электронных свойств.

где символ P , обозначает нахождение интеграла в смысле главного значения (в пределе $\eta \rightarrow 0$).

Подход, предложенный для описания оптических и электронных свойств в рамках ТФП представлен схематически на рис. 2.2. Основа подхода представлена в двух красных прямоугольниках. Мнимая часть ДП рассчитывается по формуле (2.4), которая, как было упомянуто ранее, позволяет корректно учитывать нелокальность потенциала. Преобразование (2.8) мнимой ДП позволяет рассчитать действительную часть ДП. Имея компоненты ДП, можно вычислить оптические (зависимость коэффициента отражения от угла падения излучения, угол Брюстера, отражение с учетом неоднородности переходного слоя на границе сред) и электронные (электропроводность, плаз-

менная частота) характеристики исследуемой системы. Метод учета отражения от оптически неоднородной среды как для случая нормального падения излучения, так и отражения различных компонент излучения в зависимости от их поляризации будет рассмотрен в Главе 8. Зная уровни энергии, можно рассчитать плотность электронных состояний. В рамках описанного подхода, мнимая часть ДП входит в выражения, как коэффициента отражения, так и плазменной частоты, однозначным образом определяя их значения.

2.2.1. Электропроводность

В общем случае, динамическая электропроводность и мнимая часть ДП связаны соотношением

$$\sigma(\omega) = \omega \varepsilon^{(2)}(\omega) / 4\pi. \quad (2.9)$$

Выражение (2.9) совместно с (2.4) дает значение электропроводности, равное нулю при частоте $\omega = 0$. Поскольку данная функция не является аналитической в нуле, для вычисления статической электропроводности $\sigma(0)$, необходимо найти значение предела зависимости $\sigma(\omega)$ справа от нуля. Одним из методов определения значения $\sigma(0)$ является линейная экстраполяция двух ближайших к нулю по частоте точек зависимости $\sigma(\omega)$ [10, 25, 86, 87].

Формула (2.9) справедлива для любых проводников: металлов, полуметаллов, полупроводников, плазмы, сред с низкой проводимостью и др. Для сред с высокой проводимостью, где динамическая электропроводность в области малых частот имеет лоренцевский профиль, возможна аппроксимация зависимости $\sigma(\omega)$ формулой Друде [10, 25, 86, 87]

$$\sigma_D(\omega) = \sigma_0 / (1 + \omega^2 \tau_{\text{eff}}^2). \quad (2.10)$$

Такой подход позволяет оценить, помимо статической электропроводности σ_0 , эффективное время релаксации τ_{eff} .

Описанные выше методы определения статической электропроводности используются как для состояния флюида или плазмы, так и для твердого тела [10, 25, 86–88]. В последнем случае применимы также более точные методы расчета тензора статической электропроводности по формуле Друде [89]

$$\sigma_{\alpha\beta}(0) = e^2 \tau_{tr} \left(\frac{n_e}{m_e} \right)_{\text{eff}} = \tau_{tr} \frac{e^2}{\Omega} \sum_{i,\mathbf{k}} \left(\frac{\partial E_{i,\mathbf{k}}}{\partial \hbar k_\alpha} \right) \left(\frac{\partial E_{i,\mathbf{k}}}{\partial \hbar k_\beta} \right) \left(-\frac{\partial f}{\partial E_{i,\mathbf{k}}} \right), \quad (2.11)$$

где τ_{tr} - транспортное время релаксации, содержащее в себе различные эффекты рассеяния. В общем случае $1/\tau_{tr} = 1/\tau_{imp} + 1/\tau_{ep} + 1/\tau_C$, где величина $1/\tau_{imp}$ - частота рассеяния на примесях, $1/\tau_{ep}$ - частота электрон-фононного рассеяния, $1/\tau_C$ - частота кулоновского рассеяния. Для твердого тела предполагается, что основным механизмом рассеяния является электрон-фононный, для определения времени релаксации которого используется приближенное выражение $1/\tau_{ep} \approx k_B T / \hbar$ [89].

Значения электропроводности при заданных значениях плотности и температуры моделируемой среды рассчитываются для различных ионных конфигураций и далее усредняются по ним.

2.2.2. Учет влияния температуры на оптические свойства

Электронная температура входит в выражение для ДП (2.4) через заселенность электронных уровней $f(E_{i,\mathbf{k}}, T)$, определяемую функцией распределения Ферми-Дирака. Значение ДП и электропроводности находятся для заданной конфигурации ионов. Расчет данных величин для различных конфигураций позволяет учесть динамику ионов при заданной температуре. Таким образом, влияние ионной температуры на ДП и электропроводность учитывается посредством усреднения по конфигурациям ионов.

На рис. 2.3 представлена динамическая электропроводность $\sigma(\omega)$ флюида водорода при температуре 1000 К и плотности 1 г/см^3 , усредненная по

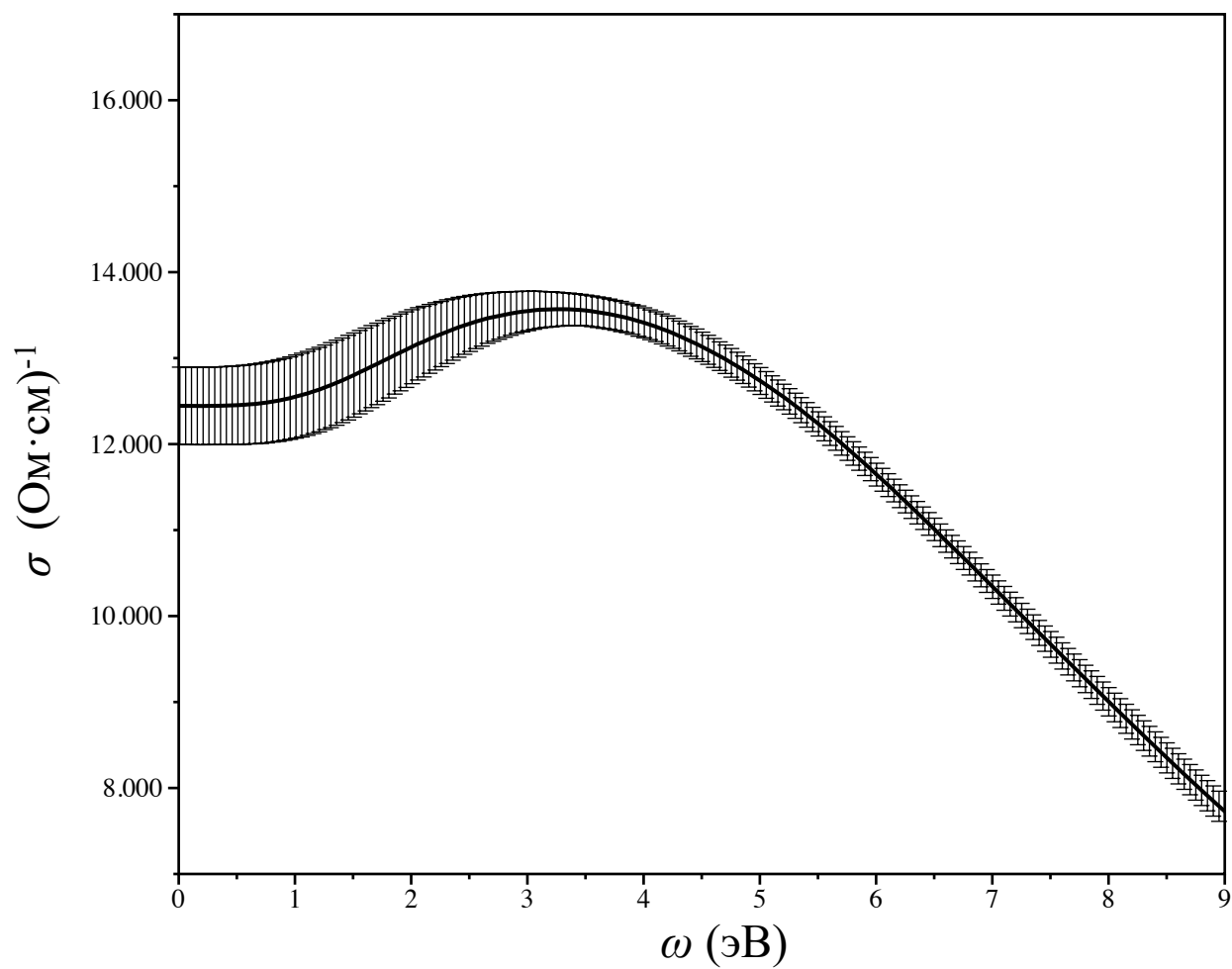


Рис. 2.3. Усредненная по ионным конфигурациям динамическая электропроводность флюида водорода при плотности 1 г/см^3 и $T = 1000 \text{ К}$

10 конфигурациям ионов. Для каждого значения частоты ω рассчитано значение дисперсии $\Delta\sigma = \sqrt{\overline{\sigma^2} - \bar{\sigma}^2}$, где верхняя черта обозначает усреднение значения по конфигурациям. Величина дисперсии связана с влиянием эффектов ионной температуры.

2.2.3. Плазменная частота

Плазменную частоту ω_p можно оценить, зная мнимую ДП, используя правило сумм

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon^{(2)}(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2. \quad (2.12)$$

Рассмотрим следующую функцию, зависящую от верхнего предела интегрирования ω_{max}

$$S(\omega_{max}) = \frac{2m\Omega}{2\pi^2 N_e e^2} \int_0^{\omega_{max}} \varepsilon^{(2)}(\omega) \omega d\omega. \quad (2.13)$$

Выражение (2.13) можно вывести из (2.12) заменой бесконечности в верхнем пределе интеграла (2.12) на ω_{max} и с учетом выражения для плазменной частоты

$$\omega_p^2 = 4\pi N_e e^2 / m\Omega. \quad (2.14)$$

Пример функции $S(\omega_{max})$ для случая плазмы ксенона с плотностью $\rho = 2.2 \text{ г/см}^3$ и температурой $T = 35000 \text{ К}$ представлен на рис. 2.4. Количество электронов N_e , входящее в формулу (2.14), в рамках подхода ТФП определяется числом валентных электронов в псевдопотенциале и в данном примере равно $N_e = 8N$, где N - количество тяжелых частиц в расчетной ячейке.

При расчете мнимой ДП учитываются все возможные переходы между электронными уровнями. Эти переходы можно разбить на два типа: межзонные и внутризонные. Межзонные переходы в плазме возможны между различными дискретными связанными состояниями (переходы между состояни-

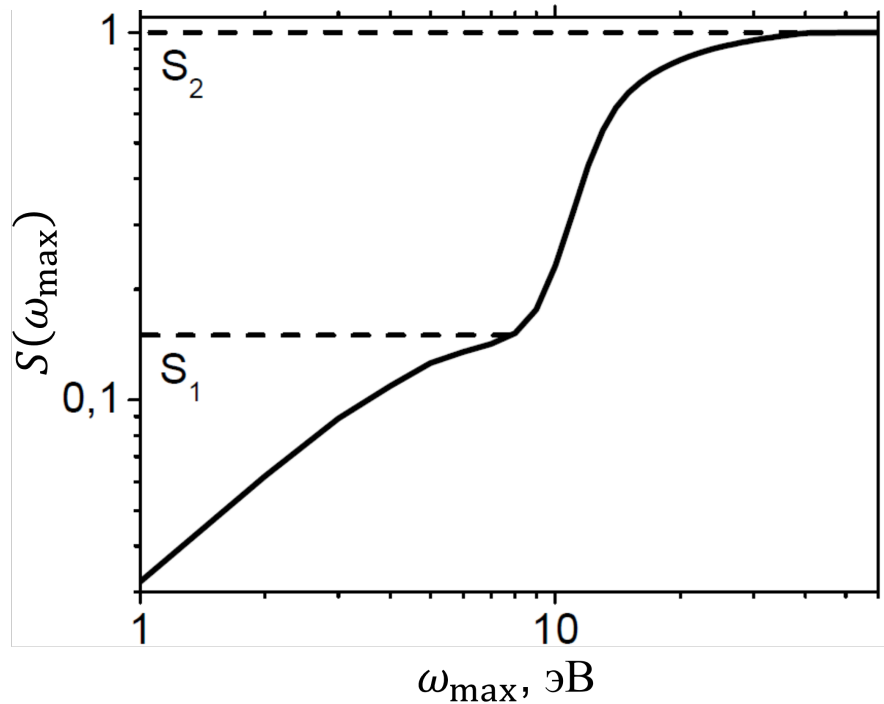


Рис. 2.4. Зависимость функции S от верхнего предела интегрирования ω_{max} .

ями с различным главным квантовым числом) и между связанными и свободными состояниями (фотоионизация). Внутризонные переходы возможны как в непрерывном спектре, так и внутри связанного состояния (переходы между состояниями с одинаковым главным квантовым, но с разным орбитальным числом). Плазменная частота определяется вкладом свободных электронов, и в данном случае соответствует внутризонным переходам в непрерывном спектре.

Как можно видеть из рис. 2.4, функция $S(\omega_{max})$ имеет два стационарных значения, обозначим их как S_1 и S_2 . Значение $S_2 = 1$ соответствует 8 электронам, что указывает на правильность проведенного расчета. При этом при заданных значениях плотности и температуры не все валентные электроны являются свободными. Первое стационарное значение S_1 является вкладом низкочастотных переходов и может быть соотнесено со внутризонными переходами между электронными уровнями. По-этому это значение можно

использовать для оценки плазменной частоты, применяя выражение

$$\omega_p^2 = (4\pi N_e e^2 / m\Omega) \cdot S_1. \quad (2.15)$$

Таким образом, описанный выше подход однозначным образом позволяет связать значения оптических свойств, таких как коэффициент отражения, и электронных характеристик среды, таких как статическая электропроводность и плазменная частота.

Глава 3

Молекулярный кристаллический водород

Исследования проблемы металлизации кристаллического водорода начались с 1935 года. В первоначальной работе Вигнера и Хантингтона [90] предполагалось, что молекулы водорода диссоциируют, образуя объемно-центрированную кубическую кристаллическую решетку. Ашкрофт в работе 1968 года [91] оценил критическую температуру перехода для твердого водорода в сверхпроводящее состояние около 400 К. Это непосредственно указывает на возможность высокотемпературной сверхпроводимости кристаллического водорода при давлениях, вплоть до нормальных, за счет широкой области метастабильных состояний, как было показано в серии работ [92–96].

На данный момент существует два основных механизма образования металлического кристаллического водорода. Первый механизм предполагает диссоциацию молекул водорода с образованием атомарной решетки. Этот механизм был изучен теоретически с использованием разных первопринципных методов, включая такие как ТФП [97–103] и квантовый метод Монте-Карло [104, 105]. Эти исследования предсказывают образование атомарной решетки в диапазоне давлений 370–500 ГПа. Первое экспериментальное указание на образование металлической фазы водорода было обнаружено в работе [106], где наблюдался резкий рост коэффициента отражения (металлический блеск) твердого водорода при статическом сжатии в алмазных наковальнях при температурах 5.5 и 83 К. При достижении давления 495 ГПа было зафиксировано возникновение металлической фазы кристаллического водорода.

Другие работы также указывают на металлизацию твердого водорода: [107] и [108] при давлениях 440 и 425 ГПа соответственно. Анализ изменения коэффициента отражения [106] с использованием формулы Друде для

расчета ДП позволил оценить плазменную частоту и концентрацию свободных электронов. Такой подход также позволил оценить степень ионизации, близкую к 100% при давлениях перехода, что указывает на то, что образовавшаяся металлическая фаза водорода является атомарной. Этот сценарий металлизации кристаллического водорода будет подробно рассмотрен в следующей главе.

В настоящей главе рассматривается второй механизм металлизации, который связан с перекрытием зон проводимости и валентности, при сохранении молекулярной структура кристалла водорода. При этом происходит появление и постепенный рост электропроводности в фазе III молекулярного кристаллического водорода. Такой механизм был исследован теоретически в рамках методов первопринципного моделирования, таких как ТФП и квантовый метод Монте-Карло. Следующие источники [97, 108–122] являются примерами таких исследований.

Наиболее вероятной структурой кристаллического молекулярного водорода в фазе III (при давлениях свыше 200 ГПа) является моноклинная решетка с симметрией $C2/c$ и 12 атомами в элементарной ячейке, согласно данным из работы [97]. По оценкам [103, 108–117], металлизация молекулярного кристалла возникает при давлениях в диапазоне значений 250–500 ГПа. Результаты расчетов указывают на следующие наиболее вероятные структуры молекулярного металла: моноклинная решетка с симметрией $C2/c$ и две ромбические решетки $Cmca-12$ и $Cmca-4$, содержащие 12 и 4 атома водорода в элементарной ячейке соответственно. Как будет показано в следующей главе, структура $Cmca-4$ также может соответствовать метастабильному состоянию молекулярного кристаллического водорода при температуре 100 К и давлениях выше 544 ГПа [118–120].

В экспериментальных работах [107, 108] в отличие от [106] было высказано предположение, что образующееся металлическое состояние водо-

рода сохраняет молекулярную структуру. Результаты [107], полученные на основе исследования зависимости удельного сопротивления и профилей рамановского спектра от температуры T в области параметров $T < 200$ К и $P = 195 - 480$ ГПа, указывают на существование полуметаллического состояния молекулярного водорода при $P = 350 - 440$ ГПа. В приведенном диапазоне давлений зависимость удельного сопротивления от температуры проходит через минимум, что является характерным признаком полуметалла. Абсолютные значения электропроводности, измеренные в эксперименте, также являются типичными для полуметаллов, в частности, таких как висмут [123, 124]. Профиль зависимости удельного сопротивления молекулярного кристаллического водорода от давления схож с аналогичной зависимостью для ксенона и кислорода [125–127], в которых металлизация также проходит через образование промежуточного полуметаллического состояния.

Следует заметить, что в диапазоне $P = 350 - 440$ ГПа не наблюдается структурных изменений и кристаллический водород остается в фазе III, с предполагаемой структурой $C2/c$. При давлениях, превышающих 440 ГПа, на рамановском спектре наблюдается исчезновение молекулярного пика, что, согласно выводам [107], может указывать на последующее преобразование как в хороший молекулярный металл, так и переход в состояние с атомарной решеткой.

В эксперименте [108] было зафиксировано резкое уменьшение прямой щели с 0.6 до 0.1 эВ при давлении 425 ГПа и температуре 80 К, что является признаком образования металла. Эти результаты эксперимента [108] хорошо согласуются с расчетами [105], что указывает на возможное превращение диэлектрической молекулярной структуры с симметрией $C2/c$ в металлическое состояние с ромбической структурой $Cmca-12$ молекулярного кристаллического водорода. Металлический характер проводимости структуры $Cmca-12$ также показан в работах [102, 113, 122]. Дополнительным указанием на то,

что металлическое состояние кристаллического водорода сохраняет молекулярную структуру, является отсутствие гистерезиса зависимости прямой щели от давления. Таким образом, наблюдаемое экспериментально в работе [108] образование металлического кристаллического водорода не является результатом фазового перехода первого рода, а происходит вследствие перехода между молекулярными структурами без резкого изменения плотности.

В данной главе представлены результаты расчета в рамках ТФП и КМД уравнения состояния, распределения электронной плотности и ПКФ молекулярного кристаллического водорода при температуре 100 К в диапазоне давлений $P = 302 - 626$ ГПа. Основное внимание уделено исследованию механизма проводимости на основе расчета зонной структуры и электропроводности.

3.1. Метод расчета

В соответствии со схемой, представленной на рис. 2.1, метод расчета содержит два этапа. На первом этапе рассчитываются траектории протонов в рамках КМД. В течение первых 1000 шагов по времени система выводится на равновесие. На равновесном участке траектории проводится расчет ПКФ и давления на каждом шаге по времени. Результаты усредняются по набору равновесных ионных конфигураций. В зависимости от плотности частиц в расчетной ячейке траектории насчитывают от 10000 до 20000 шагов с шагом 0.5 фс, внутри которых выделяется от 1000 до 2000 конфигураций, по которым усредняются ПКФ и давление. Расчеты проводятся для канонического ансамбля при температуре 100 К.

Решение системы уравнений Кона-Шема находится в базисе плоских волн с параметром ограничения E_{cut} , равным 1200 эВ, что является достаточным для достижения сходимости результатов расчета. При расчета давления и ПКФ используется потенциал PAW с обменно-корреляционным функцио-

налом РВЕ. Число k -точек в зоне Бриллюэна выбиралось равным 27, что обеспечивает сходимость результатов расчета давления.

Количество частиц в расчетной ячейке, находящейся в периодических граничных условиях, 192. Начальная конфигурация — моноклинная решетка с симметрией $C2/c$ с 12 атомами водорода в элементарной ячейке. Параметры расчетной ячейки взяты из работы [97]. В качестве начальной была выбрана плотность, равная 1.14 г/см^3 . Последующие плотности получаются изотропным уменьшением объема начальной ячейки. Исследуемый диапазон плотностей водорода $\rho = 1.14 - 1.56 \text{ г/см}^3$.

Равновесные структуры, обсуждаемые ниже, образуются в процессе релаксации молекулярно-динамической траектории при постоянном объеме и температуре. Группы симметрии и элементарные ячейки усредненных по времени структур определяются с использованием кода FINDSYM [128].

На втором этапе для полученных структур проводится расчет зонной структуры и электропроводности. Рассматриваются две структуры кристаллического молекулярного водорода: моноклинная с симметрией $C2/c$ с 12-ю атомами в элементарной ячейке и ромбическая с симметрией $Cmca$ с 4 атомами в элементарной ячейке. Расчеты зонной структуры проводятся для ячеек с 12-ю атомами в структуре с симметрией $C2/c$ и 8-ю атомами в структуре с симметрией $Cmca$. Электропроводность рассчитывается по формуле (2.9). На данном этапе используется гибридный нелокальный функционал HSE. Дается сетка из $12 \times 12 \times 12$ k -точек, что обеспечивает сходимость результатов расчета.

3.2. Уравнение состояния и структура

Результат расчета зависимости давления P от плотности ρ при температуре 100 К представлен на рис. 3.1(а). В диапазоне плотностей от 1.14

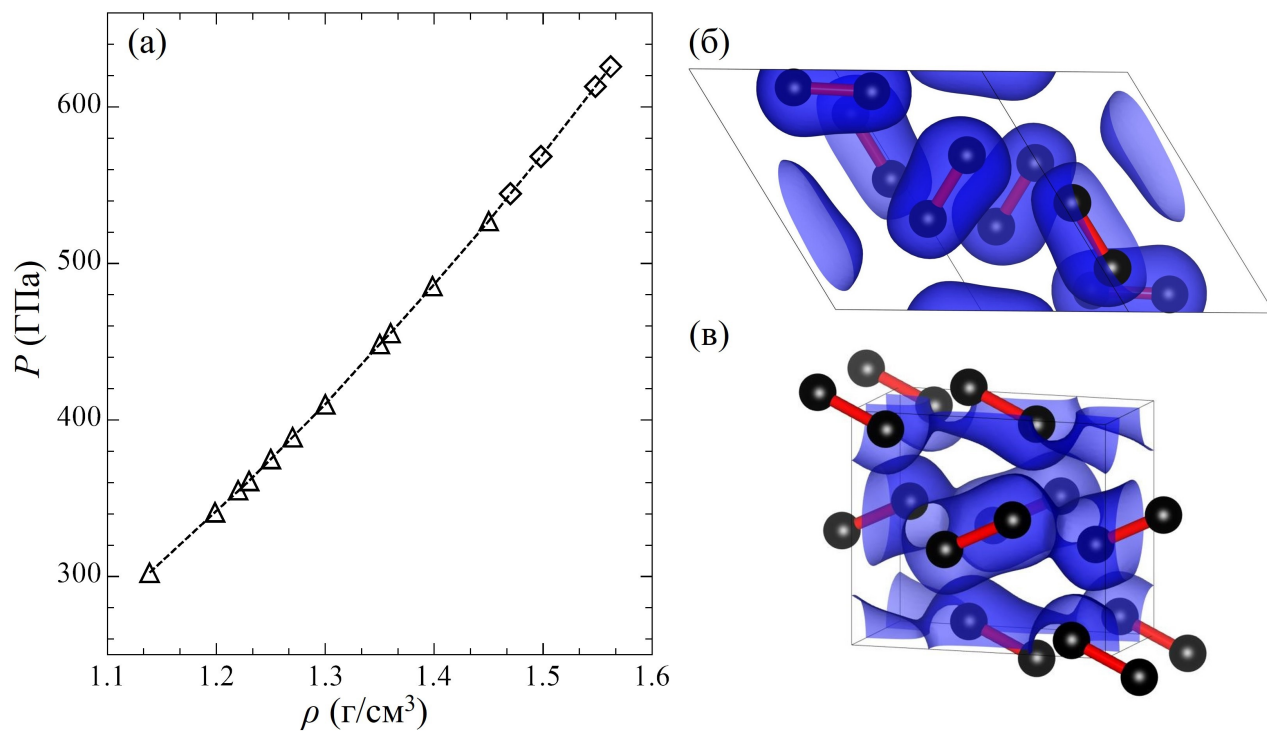


Рис. 3.1. (а) – изотерма 100 К молекулярного кристаллического водорода: треугольники соответствуют моноклинной структуре с симметрией $C2/c$, ромбы – ромбическая структура с симметрией $Cmca$. Пространственное расположение атомов водорода в элементарных ячейках структур $C2/c$ (б) и $Cmca$ (в). Синим изображена изоповерхность электронной плотности при значении 0.8 \AA^{-3} .

до 1.45 г/см^3 кристаллический молекулярный водород сохраняет моноклинную структуру $C2/c$. Точки, соответствующие данной структуре обозначены треугольниками. При значении плотности 1.47 г/см^3 происходит изменение структуры с моноклинной на ромбическую с группой симметрии $Cmca$ с 4-мя атомами в элементарной ячейке (ромбы на рис. 3.1(а)). Следует заметить, что данный переход является структурным, так как в данном случае не наблюдается скачка плотности.

Пространственное расположение атомов водорода в элементарных ячейках молекулярных фаз с симметрией $C2/c$ и $Cmca-4$ при $\rho = 1.14 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 1.562 \text{ г/см}^3$ показано на рис. 3.1(б) и (в) соответственно. На молекулярный характер представленных структур также указывает форма изоповерхности электронной плотности со значением 0.8 \AA^{-3} . При сжатии и переходе в структуру с симметрией $Cmca$ кристаллический водород остается молекулярным, при этом происходит увеличение значения электронной плотности в пространстве между молекулами и наблюдается перекрытие на уровне 0.8 \AA^{-3} , как это можно заметить из рис. 3.1(в).

Соответствующие полученным структурам ПКФ $g(r)$ при различных значениях давления показаны на рис. 3.2. Видно, что первый пик ПКФ при давлении 302 ГПа находится на расстоянии $d(\text{H}_2) = 0.75 \text{ \AA}$, близком к характерному межатомному расстоянию в молекуле водорода 0.74 \AA в основном состоянии. При сжатии в структуре $C2/c$ происходит плавное увеличение расстояния $d(\text{H}_2)$, соответствующего первому максимуму ПКФ. Как видно из вставки на рис. 3.2 величина $d(\text{H}_2)$ достигает значения 0.78 \AA при образовании структуры $Cmca$ при давлении 544 ГПа и далее остается неизменной при сжатии до 626 ГПа. Таким образом, при сжатии решетки $C2/c$ наблюдается незначительное увеличение межатомного расстояния в молекуле водорода от 0.75 \AA до 0.78 \AA . При этом в ромбической структуре $Cmca$ данная величина остается неизменной при увеличении давления.

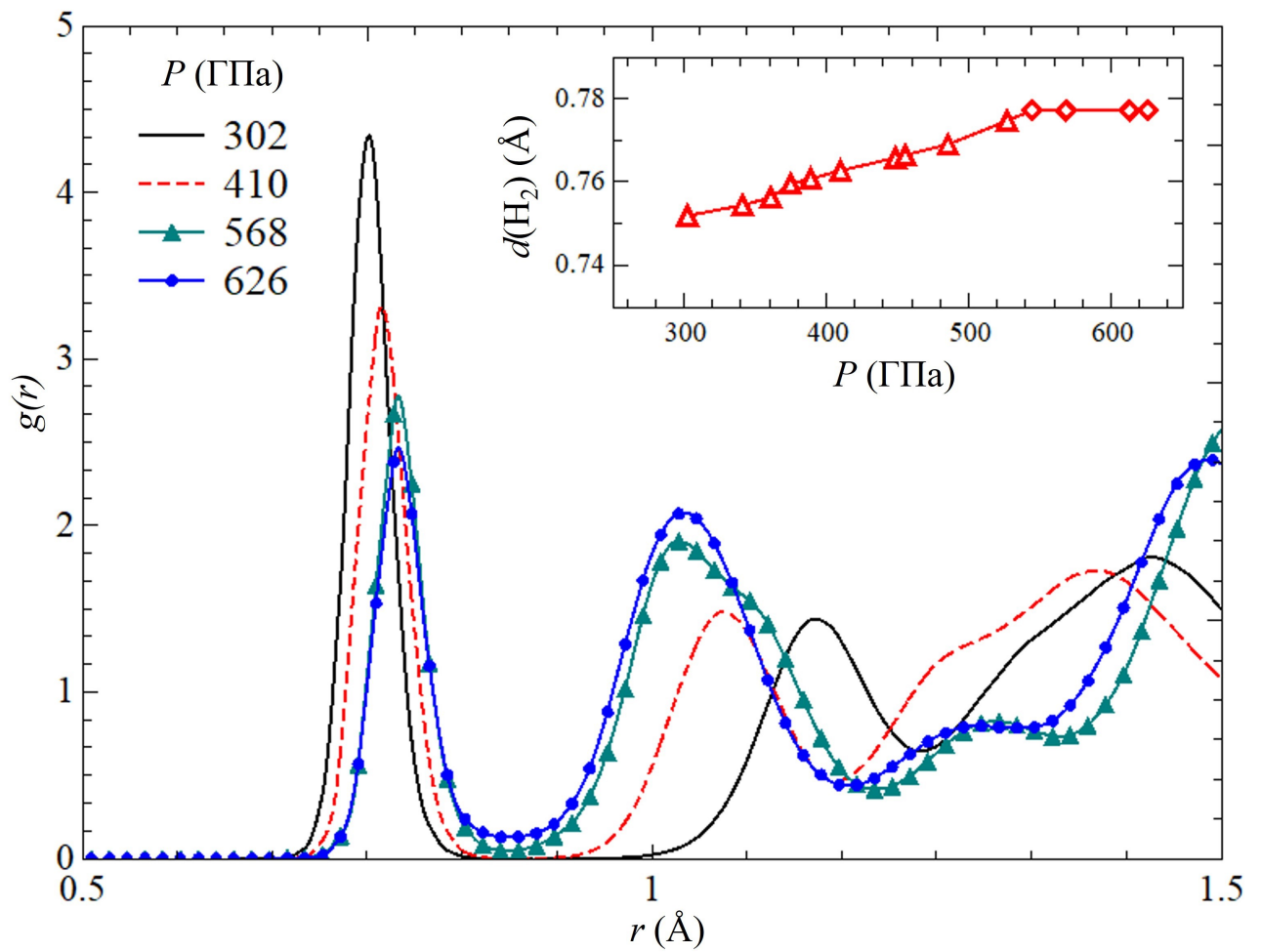


Рис. 3.2. ПКФ молекулярного кристаллического водорода при различных значениях давления. Вставка: зависимость положения первого максимума ПКФ от давления.

3.3. Полупроводниковые и полуметаллические состояния

Для анализа характера проводимости рассматриваемых структур проведен расчет зонной структуры. Для обсуждения представленных далее результатов необходимо пояснить понятия прямой и непрямой щели между зонами валентности и проводимости. Непрямую щель Δ_I можно определить как минимум разницы границ зон проводимости $E_c(\mathbf{k})$ и валентности $E_v(\mathbf{k})$, при условии, что минимум спектра зоны проводимости и максимум зоны валентности соответствуют разным \mathbf{k} -векторам в зоне Бриллюэна. Таким образом, Δ_I можно записать в виде

$$\Delta_I = \min_{i \neq j} (E_c(\mathbf{k}_i) - E_v(\mathbf{k}_j)). \quad (3.1)$$

В данном случае переход электрона из зоны проводимости в валентную зону сопровождается изменением импульса $\hbar\Delta\mathbf{k} = \hbar(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_i)$. При этом в процессе поглощения энергии, кроме электрона и фотона, участвует фонон, который забирает дополнительный импульс.

Если переход происходит без изменения импульса, что эквивалентно случаю, когда минимум спектра зоны проводимости и максимум спектра валентной зоны соответствуют одной и той же \mathbf{k} -точке в зоне Бриллюэна, щель является прямой. Прямую щель Δ_D можно выразить как

$$\Delta_D = \min_{i=j} (E_c(\mathbf{k}_i) - E_v(\mathbf{k}_j)). \quad (3.2)$$

Для случая полупроводника величины обеих щелей отличны от нуля: $\Delta_I \neq 0$ и $\Delta_D \neq 0$. При условии $\Delta_I < \Delta_D$ полупроводник является непрямозонным. В обратном случае $\Delta_I \geq \Delta_D$ — прямозонным.

В металлах и полуметаллах запрещенная зона отсутствует, т.е. всегда выполнено условие $\Delta_I = 0$. В металле также отсутствует и прямая щель

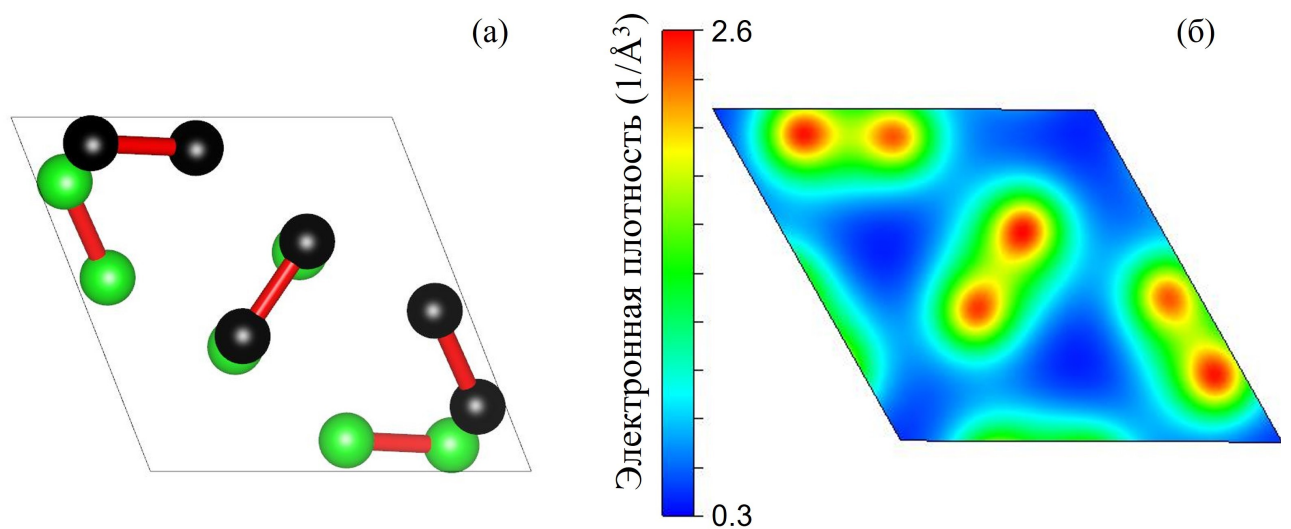


Рис. 3.3. Структура элементарной ячейки с симметрией $C2/c$ при плотности 1.14 г/см^3 : (а) – пространственное расположение атомов в элементарной ячейке, атомы в молекулах соединены для наглядности, задние атомы изображены зеленым; (б) – распределение электронной плотности в передней плоскости элементарной ячейки в диапазоне значений от 0.3 до 2.6 \AA^{-3} , шкала равномерная

$\Delta_D = 0$. В полуметалле характерно наличие прямой щели ($\Delta_D \neq 0$) между зоной проводимости и валентной зоной по всем направлениям вектора \mathbf{k} в зоне Бриллюэна. Таким образом, происходит перекрытие валентной зоны в одном или нескольких секторах вектора \mathbf{k} с зоной проводимости в одном или нескольких других секторах вектора \mathbf{k} . Вследствие этого электроны, оказавшиеся в валентной зоне выше уровня Ферми, «перетекают» в области зоны проводимости, оказавшиеся ниже уровня Ферми. Образующиеся при этом дырочный «карман» или «карманы» в валентной зоне и электронный «карман» или «карманы» в зоне проводимости являются признаками полуметалла. Такой вид зонной структуры полуметалла отличает его от металла, где валентная зона заполнена полностью [123, 129–136]. Объёмы электронных и дырочных «карманов» определяют величину электропроводности полуметалла [130].

Моноклинная структура с симметрией $C2/c$ молекулярного кристалли-

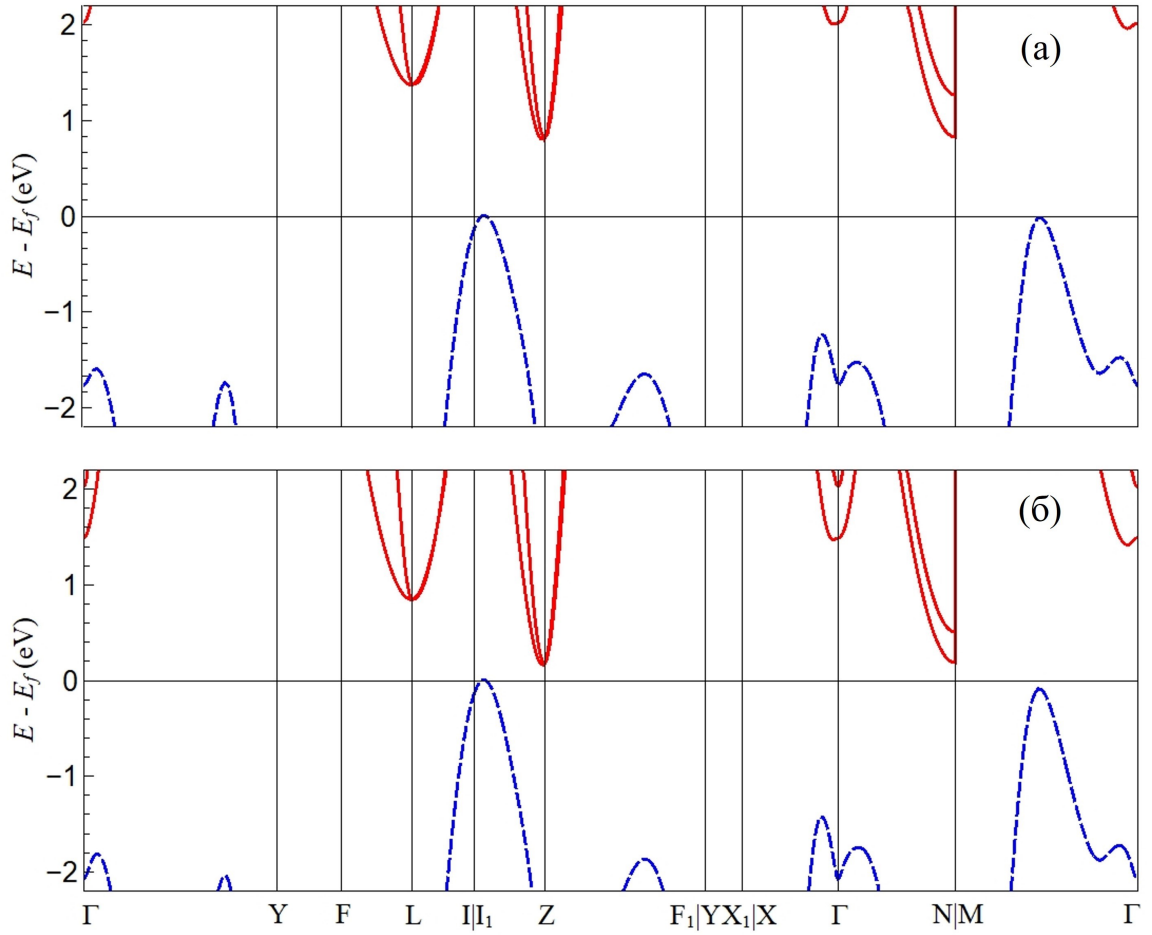


Рис. 3.4. Зонная структура при значениях давления (а) – 302 ГПа, (б) – 355 ГПа. Красные сплошные линии соответствуют зоне проводимости, синие пунктирные линии – валентной зоне.

ческого водорода является устойчивой при температуре 100 К в диапазоне давлений от 302 до 544 ГПа, как видно из рис. 3.1. Элементарная ячейка структуры C2/c и рассчитанное распределение электронной плотности при значении давления 302 ГПа представлены на рис. 3.3.

Зонная структура для данной решетки при значениях давления 302 и 355 ГПа представлены на рис. 3.4(а) и (б) соответственно. Значения энергии E отсчитываются от энергии Ферми E_f . Значения прямой и непрямой щели при давлении 302 ГПа равны $\Delta_I = 0.802$ эВ и $\Delta_D = 2.96$ эВ (в k-точке близкой к Z). Размер щели заметно превышает величину температуры $k_B T = 0.0086$ эВ,

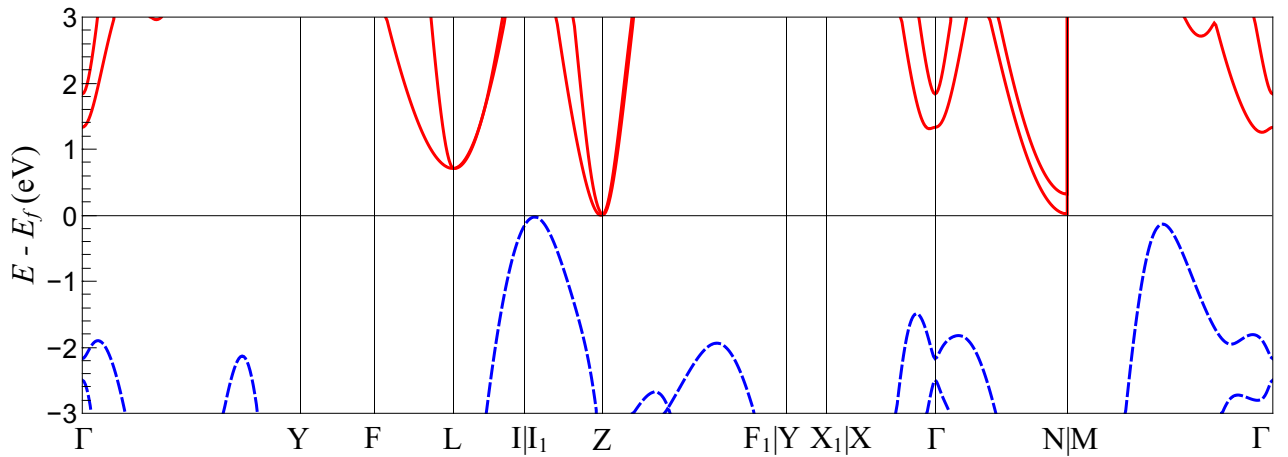


Рис. 3.5. Зонная структура при значении давления 361 ГПа. Обозначения аналогичны представленным на рис. 3.4

что обуславливает низкую электропроводность $\sigma(0) = 0.58 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. При увеличении давления до 355 ГПа происходит сближение границ зоны проводимости и валентной зоны и уменьшение значений Δ_I и Δ_D до 0.16 и 2.6 эВ соответственно.

При расчете зонной структуры рассматривалось 12 электронных орбиталей, что при заданных условиях соответствовало решению системы уравнений Кона-Шэма с 7-ю заполненными и 5-ю незаполненными орбиталями. Для нахождения прямой щели находился минимум разности между спектром последней заполненной и первой незаполненной электронной орбитали. В данной случае рассматривалась разница между 8-ой и 7-ой орбиталями и значения прямой щели определялись как

$$\Delta_D = \min_{i=j} (E_8(\mathbf{k}_i) - E_7(\mathbf{k}_j)).$$

Рис. 3.5 показывает, что при давлении 361 ГПа непрямая щель закрывается. Величина прямой щели при этом уменьшается до 2.5 эВ. Таким образом, в диапазоне давлений $P = 302 - 361$ ГПа кристаллический молекулярный водород является непрямозонным полупроводником.

При увеличении давления происходит возрастание значений электрон-

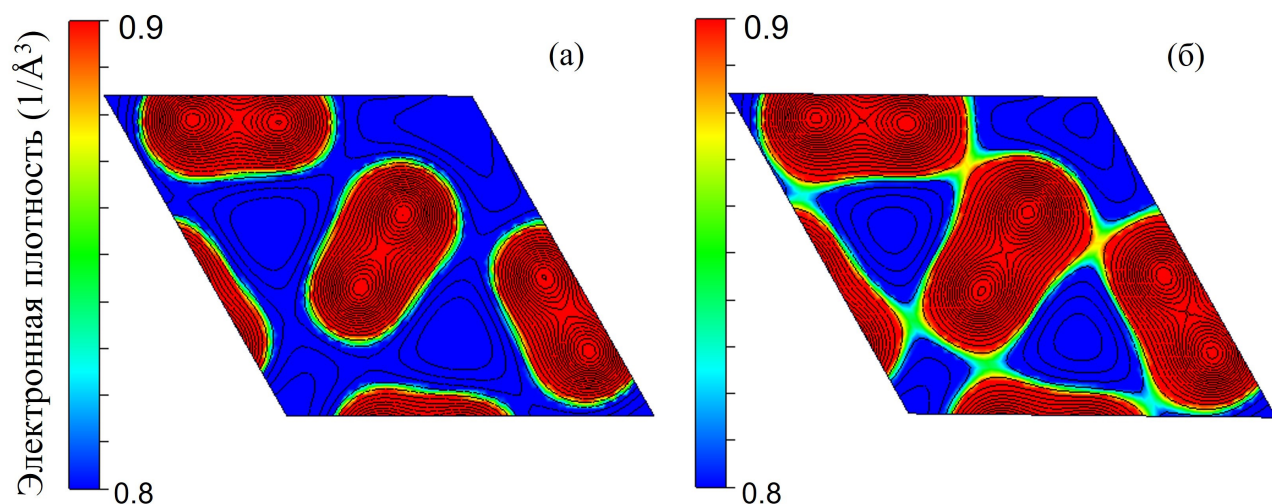


Рис. 3.6. Распределение электронной плотности структуры с симметрией $C2/c$ в диапазоне значений от 0.8 до 0.9 \AA^{-3} при различных значениях давления: (а) — 302 ГПа ; (б) — 410 ГПа

ной плотности в седловых точках между молекулами, как это можно видеть из сравнения профилей электронной плотности при давлениях 302 и 410 ГПа , представленного на рис. 3.6. Такое изменение распределения электронной плотности приводит к росту электропроводности до значений $12.7 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}$ что более чем на порядок больше значения при давлении 302 ГПа .

На рис. 3.7(а-в) представлены зонные структуры при давлениях 389 , 485 и 527 ГПа соответственно. При сжатии до давлений выше 361 ГПа возникает перекрытие зоны проводимости и валентной зоны. При этом валентная зона становится частично незаполненной и за этот счёт зона проводимости оказывается частично заполненной. Как можно видеть из рис. 3.7(в) при возрастании давления до 527 ГПа величина перекрытия зон увеличивается до 2.7 эВ , величина прямой щели уменьшается до 0.654 эВ . Полученный профиль зонной структуры указывает на образование полуметаллического состояния.

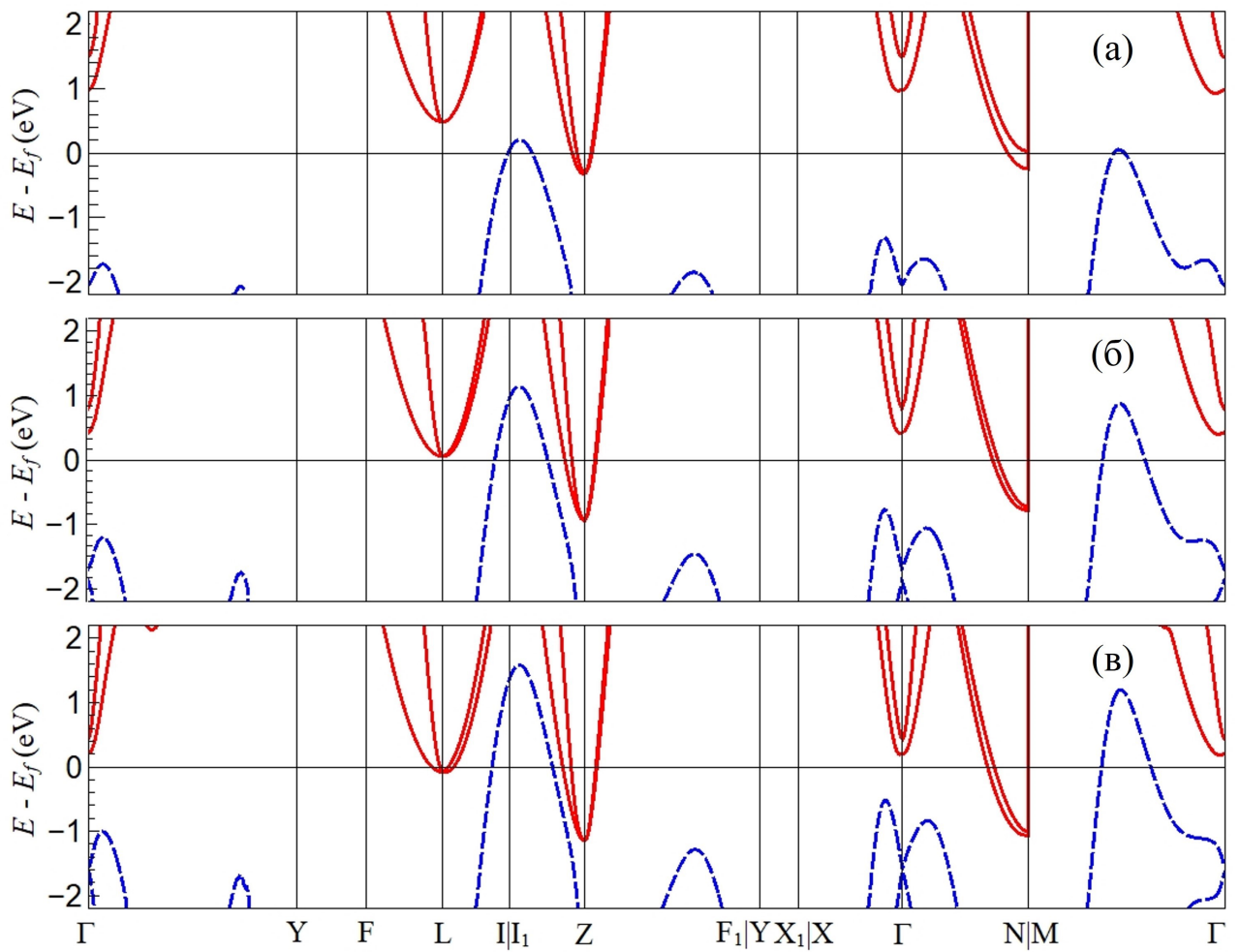


Рис. 3.7. Зонная структура при значениях давления (а) – 389 ГПа, (б) – 485 ГПа, (в) – 527 ГПа. Обозначения аналогичны представленным на рис. 3.4

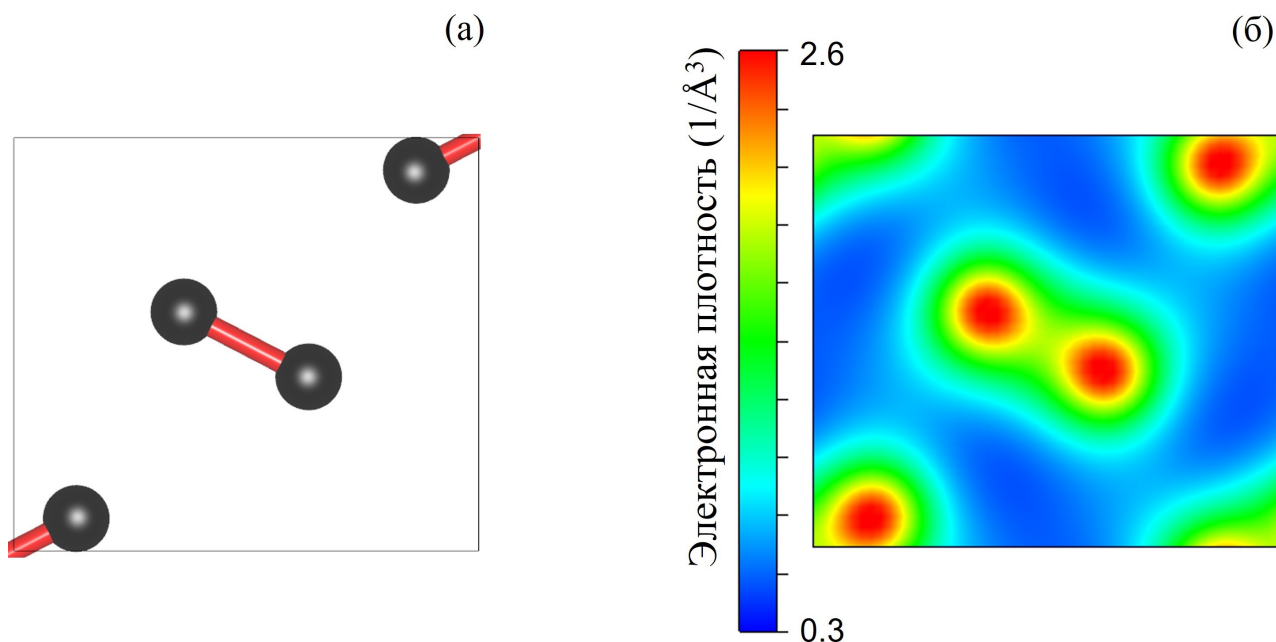


Рис. 3.8. Структура элементарной ячейки с симметрией C_{2h} при плотности 1.562 г/см^3 : (а) — пространственное расположение атомов; (б) — распределение электронной плотности в диапазоне значений от 0.3 до 2.6 \AA^{-3}

3.4. Металлический молекулярный кристаллический водород

При значении плотности 1.47 г/см^3 и давлении 544 ГПа происходит изменение структуры молекулярного водорода с моноклинной на ромбическую с группой симметрии C_{2h} с 4-мя атомами в элементарной ячейке. Такая структура молекулярного водорода существует при температуре 100 К в диапазоне давлений от 544 до 626 ГПа . В этом диапазоне давлений электропроводность заметно больше в сравнении с $C2/c$ и возрастает до значения $1200 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ при давлении 626 ГПа . Элементарная ячейка и профиль распределения электронной плотности в структуре C_{2h} -4 при давлении 626 ГПа представлены на рис. 3.8. Кристаллический водород при данных условиях сохраняет молекулярную структуру, что подтверждается распределением электронной плотности, представленным на рис. 3.8(б).

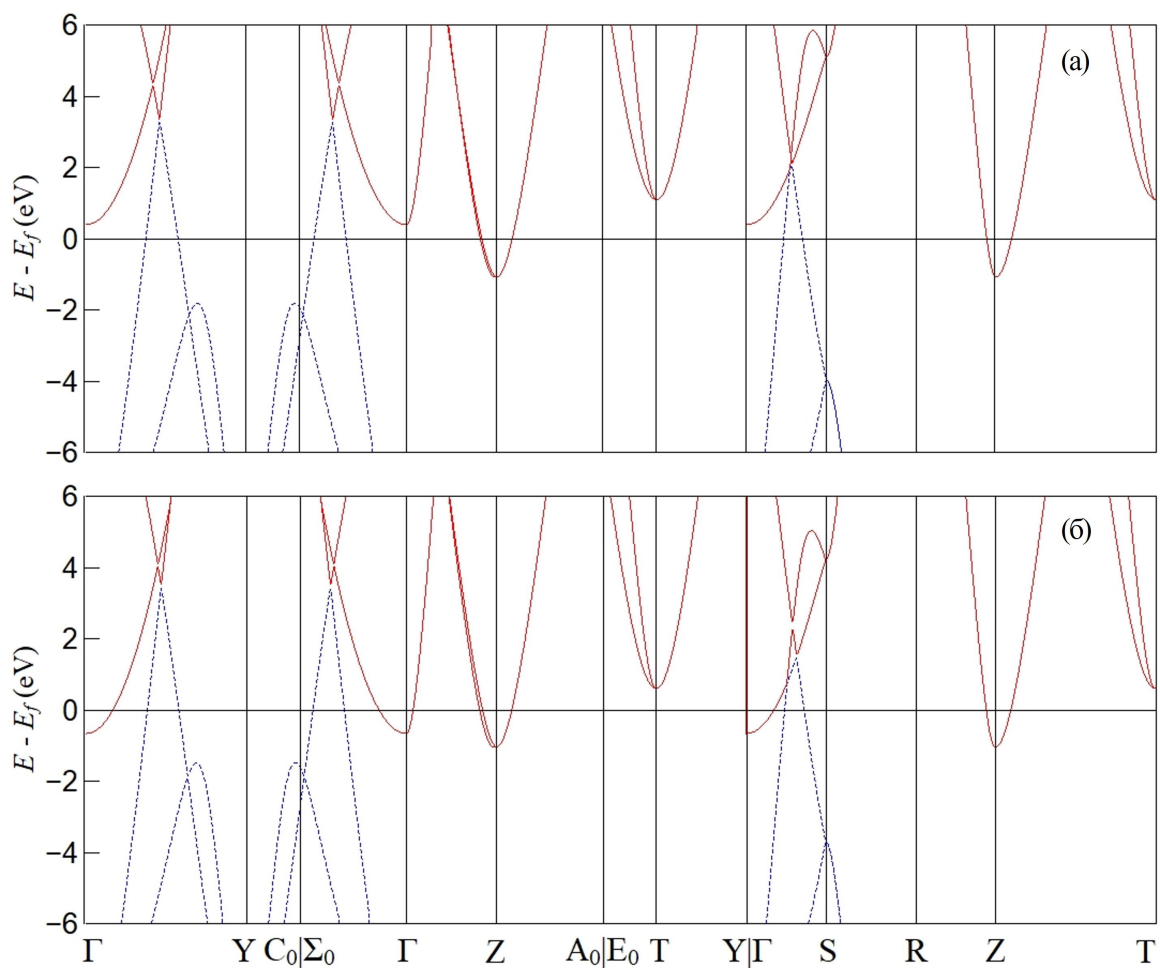


Рис. 3.9. Зонная структура при значениях давления (а) – 544 ГПа, (б) – 626 ГПа. Обозначения аналогичны представленным на рис. 3.4

Как видно из рис. 3.9 в структуре Cmca-4 при давлениях 544 и 626 ГПа возникает перекрытие валентной зоны и зоны проводимости, причем валентная зона оказывается частично незаполненной, а дно зоны проводимости — частично заполненным, так же, как и в случае моноклинной структуры с симметрией C2/c при в диапазоне давлений от 361 до 527 ГПа. Однако в отличие от C2/c, в структуре Cmcas происходит закрытие прямой щели. Таким образом, кристаллический молекулярный водород со структурой Cmca-4 в диапазоне $P = 544 - 626$ ГПа является металлом. Причем, как можно видеть из рис. 3.1, формирование металлического состояния связано с изменением структуры, происходящим без скачка плотности.

3.5. Обсуждение результатов

На основе анализа результатов расчета зонной структуры и зависимости величины прямой и непервой щели от давления, представленной на рис. 3.10, в диапазоне $P = 302 - 626$ ГПа можно выделить три области с различным типом проводимости. Моноклинная структура с симметрией C2/c при давлениях 302–361 ГПа является непервойзонным полупроводником. При давлениях выше 361 ГПа образуется полуметаллическое состояние структуры C2/c. При плотности 1.47 г/см^3 и соответствующем давлении 544 ГПа происходит образование ромбической структуры с симметрией Cmca-4 и закрытие прямой щели, что указывает на металлический характер проводимости структуры Cmca-4 в диапазоне давлений 544–626 ГПа.

Полученное давление образование полуметаллического состояния структуры C2/c близко к экспериментально измеренному значению 350 ГПа [107].

Наблюдаемое образование металлической структуры Cmca-4 хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями [102–105, 110–117, 137]. Следует отметить, что при молекулярно-динамическом моделировании образования

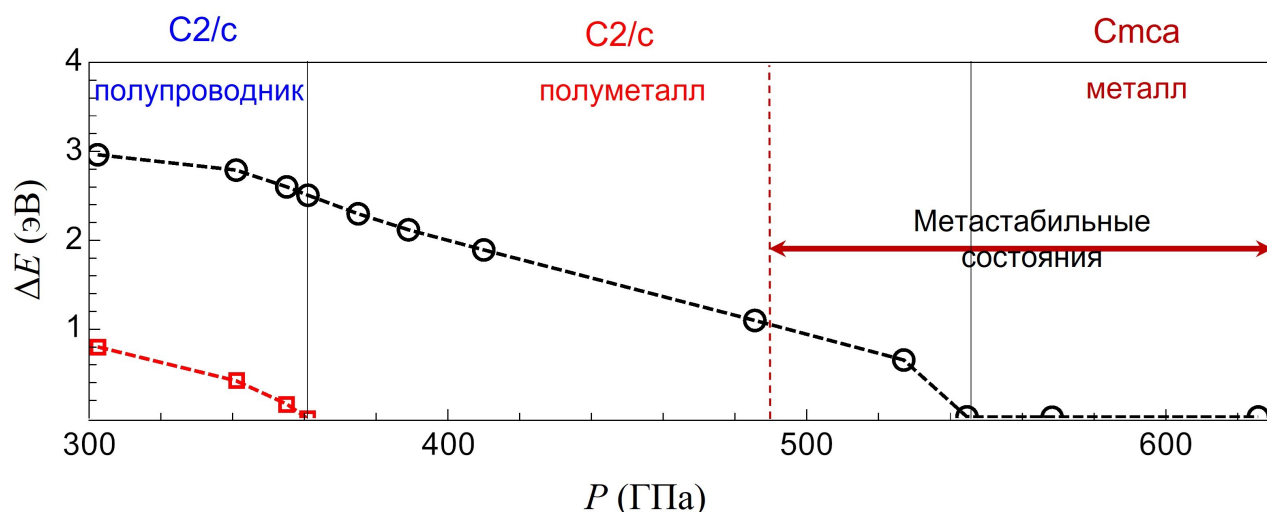


Рис. 3.10. Зависимость прямой (черные круги, соединенные пунктирной линией) и непрямой (красны квадраты, соединенные пунктирной линией) от давления. Черные вертикальные линии ограничивают области проводника, полуметалла и металла. Красная вертикальная пунктирная линия – граница области метастабильных состояний, согласно оценке [119, 120]

металлической ромбической структуры Cmca-12, рассмотренной в [110–116, 137], не наблюдается.

Согласно оценкам, полученным в [119, 120], структуры, возникающие при давлениях выше 487 ГПа являются метастабильными. Таким образом, полуметаллическое состояние с симметрией C2/c является метастабильным в диапазоне давлений от 487 до 544 ГПа. Молекулярная металлическая фаза Cmca, существующая по результатам расчетов в диапазоне давлений $P = 544 - 626$ ГПа, полностью расположена в метастабильной области.

Поскольку в экспериментах [106–108] наблюдаются только устойчивые состояния, приведенный выше результат позволяет предположить, что образование металлического состояния кристаллического водорода соответствует фазовому переходу первого рода из стабильного полуметаллического состояния со структурой C2/c в стабильную атомную решетку. Это предположение исключает наблюдение металлического молекулярного кристалла водорода, предполагаемого в эксперименте [108], и соответствует исходному предска-

нию [90] и данным эксперимента [106].

3.6. Заключение к главе 3

В рамках КМД и ТФП проведено моделирование изменения структуры и исследован характер проводимости молекулярного кристаллического водорода. Проведен расчет давления, ПКФ протонов, зонной структуры и электропроводности при температуре 100 К в диапазоне плотностей водорода от 1.14 до 1.562 г/см³. Представленные в настоящей главе результаты можно суммировать в виде следующих выводов:

1. Получены две структуры молекулярного кристаллического водорода: моноклинная решетка с симметрией $C2/c$ с 12-ю атомами в элементарной ячейке, устойчивая в диапазоне давлений $P = 302 - 544$ ГПа и ромбическая решетка с симметрией $Cmca$ с 4 атомами в элементарной ячейке при давлениях $P = 544 - 626$ ГПа.
2. При сжатии структуры с симметрией $C2/c$ наблюдается увеличение межатомного расстояния в молекуле водорода от 0.75 до 0.78 Å. В ромбической структуре с симметрией $Cmca$ -4 данный параметр равен 0.78 Å и остается неизменным при сжатии до 626 ГПа.
3. Молекулярный кристалл с симметрией $C2/c$ является непрямозонным полупроводником в диапазоне давлений $P = 302 - 361$ ГПа.
4. Непрерывный переход из состояния непрямозонного полупроводника в полуметалл наблюдается в решетке $C2/c$ при давлении 361 ГПа, что хорошо согласуется с экспериментальным давлением образования полуметаллического состояния 350 ГПа [107].

5. Непрерывный переход от полуметаллического состояния со структурой $C2/c$ к металлическому состоянию со структурой $Cmca-4$ обнаружен при давлении 544 ГПа. Таким образом, полученные результаты показывают, что переход от полупроводникового молекулярного кристаллического водорода к металлическому состоянию происходит через промежуточное полуметаллическое состояние.

Атомарный кристаллический водород

В данной главе представлены результаты моделирования образования атомарной фазы кристаллического водорода при высоких давлениях. Ранее было упомянуто, что исследование образования атомарной решетки считается основным механизмом металлизации твердого водорода при сжатии, как было предложено в работе [90].

Первопринципные методы расчета, основанные на методах Монте-Карло и ТФП, предсказывают структуры атомарного кристаллического водорода, которые гораздо более сложны, чем объёмно-центрированная кубическая решетка, предложенная в [90]. В частности, согласно работам [98, 104], наиболее вероятной структурой металлического атомарного водорода является тетрагональная решетка с симметрией $I4_1/amd$. Эта структура стабильна при давлениях выше 450 ГПа [99, 138].

Другой возможной структурой атомарной фазы кристаллического водорода является ромбическая структура с симметрией $FDDD$. Эта структура сохраняет устойчивость при уменьшении давлений до 350 ГПа [100]. В упомянутых выше работах использован метод, основанный на поиске и оптимизации статических структур в рамках ТФП, а также анализ фононного спектра для исследования устойчивости конфигураций.

Также было проведено моделирование динамики изменения структуры твердого водорода при различных температурах и давлениях в рамках КМД. В работе [103] исследована релаксация структуры при сжатии и растяжении в диапазоне давлений от 250 до 500 ГПа при температурах 200 и 414 К с использованием метода ТФП с молекулярной динамикой на интегралах по траекториям. Было обнаружено резкий рост электропроводности уже при давлении

350 ГПа. В [118, 139] проведено молекулярно-динамическое моделирование изменения структуры твердого водорода при температуре 100 К и диапазоне плотностей от 1.14 до 2.1 г/см³. При плотности 1.563 г/см³ обнаружен распад молекул водорода и резкий рост электропроводности.

В настоящей главе исследована релаксация структур кристаллического водорода при сжатии и растяжении для различных начальных плотностей, с целью определения области существования метастабильных состояний кристаллического водорода. Также проанализирована динамика изменения структуры твердого водорода на основе анализа ПКФ при сжатии и растяжении вдоль изотермы 100 К. Используемые методы расчета и параметры аналогичны описанным в Главе 3. В качестве начальных плотностей помимо плотности 1.14 г/см³, рассматриваемой в предыдущей главе, были также выбраны следующие значения: 1.565 г/см³ и 1.45 г/см³.

4.1. Уравнение состояния

Рассчитанная зависимость давления P от плотности ρ при температуре 100 К представлена на рис. 4.1. Квадраты, соединенные линией 1, соответствуют молекулярному кристаллическому водороду. Круги, соединенные линией 2, — немолекулярный твердый водород. Точки на линии 1 аналогичны данным, представленным рис. 3.1(а).

Как было показано ранее в Главе 3, в диапазоне плотностей $\rho = 1.14 - 1.56$ г/см³ кристаллический водород имеет молекулярную структуру. При сжатии до $\rho = 1.563$ г/см³ происходит распад молекул водорода, сопровождаемый увеличением электропроводности до значения 85900 (Ом·см)⁻¹. Структура полученной атомарной фазы водорода является ромбической с симметрией $C222_1$. При переходе в немолекулярное состояние происходит резкое уменьшение давления от 625 ГПа до 607 ГПа, что может указывать на ме-

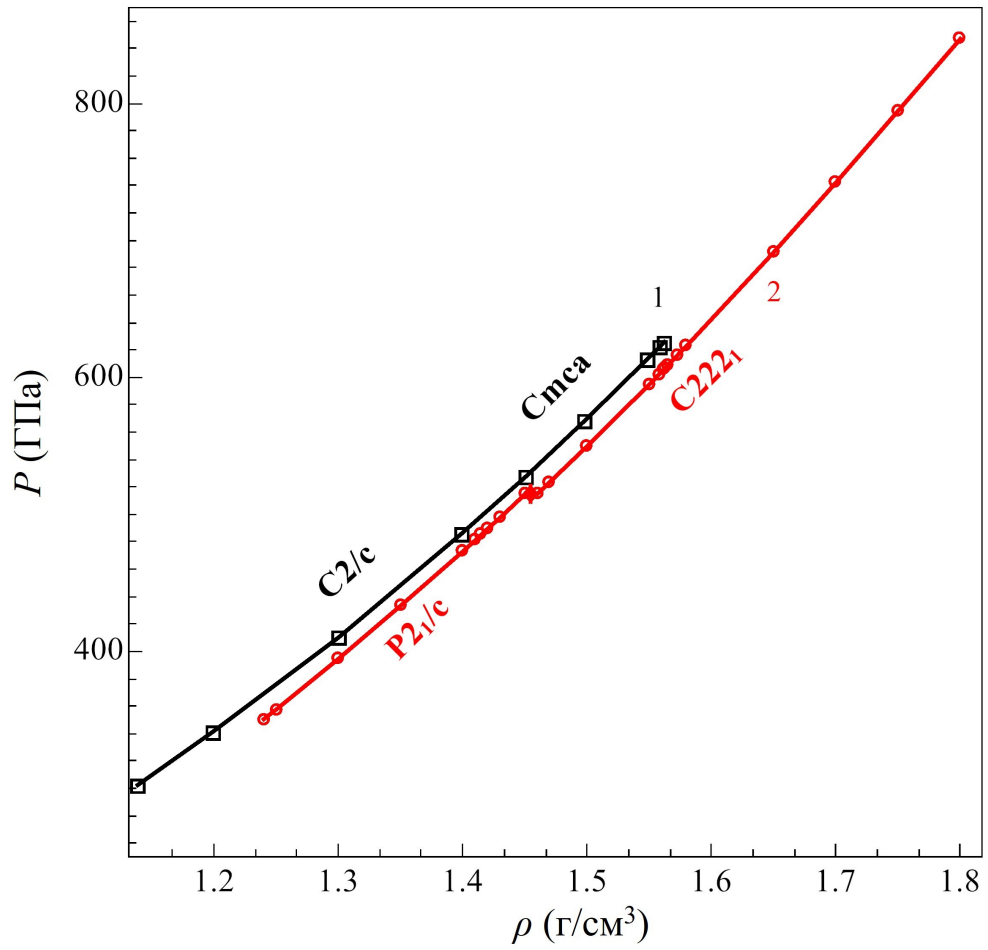


Рис. 4.1. Зависимость давления от плотности при $T = 100$ К: 1 – молекулярная фаза, 2 – атомарная фаза кристаллического водорода

тастабильность молекулярной структуры Cmca-4 при плотности 1.563 г/см^3 и возможный скачок плотности при переходе.

На рис. 4.2(а) показан пример зависимости давления от времени при сжатии от начальной структуры C2/c с плотностью 1.14 г/см^3 до $\rho = 1.57 \text{ г/см}^3$. На участке, соответствующем выводу системы на равновесие при $t < 1 \text{ пс}$, происходит переход от структуры C2/c к Cmca-4. При $t > 4.5 \text{ пс}$ происходит резкое уменьшение давления с 635 ГПа до 613 ГПа , соответствующее линии 2 на рис. 4.1. При этом происходит образование атомарной структуры с симметрией C222₁. Таким образом, вдоль молекулярно-динамической траектории наблюдается переход от молекулярной фазы кристаллического водорода с симметрией C2/c к немолекулярной C222₁ через промежуточную молекулярную структуру Cmca-4.

При сжатии от $\rho = 1.14 \text{ г/см}^3$ до $\rho > 1.573 \text{ г/см}^3$ происходит постепенное разрушение кристаллической структуры. Поэтому в качестве новой начальной конфигурации была выбрана структура, полученная при сжатии до $\rho = 1.565 \text{ г/см}^3$ с симметрией C222₁. Структура с заданной симметрией остается устойчивой при сжатии до 1.8 г/см^3 и соответствующем данной плотности давлению 847 ГПа , а также при растяжении до $\rho = 1.46 \text{ г/см}^3$ и $P = 514 \text{ ГПа}$. Таким образом, как видно из рис. 4.1, в диапазоне давлений от 514 ГПа до 625 ГПа возникает разность плотностей между атомарной и молекулярной фазами кристаллического водорода равная $\Delta\rho = 0.03 \text{ г/см}^3$.

При расширении структуры атомарной фазы водорода до плотности $\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$ и давления $P = 514 \text{ ГПа}$ происходит изменение симметрии с ромбической C222₁ на моноклинную P2₁/c, сопровождающееся скачком плотности $\Delta\rho = 0.01 \text{ г/см}^3$. Структура P2₁/c остается устойчивой при расширении до $\rho = 1.41 \text{ г/см}^3$. Как показано на рис. 4.2(б) при $\rho = 1.41 \text{ г/см}^3$ происходит резкое возрастание давления от 481 до 494 ГПа (соответствует линии 1 на рис. 4.1), сопровождающееся образованием молекул водорода. Следует заме-

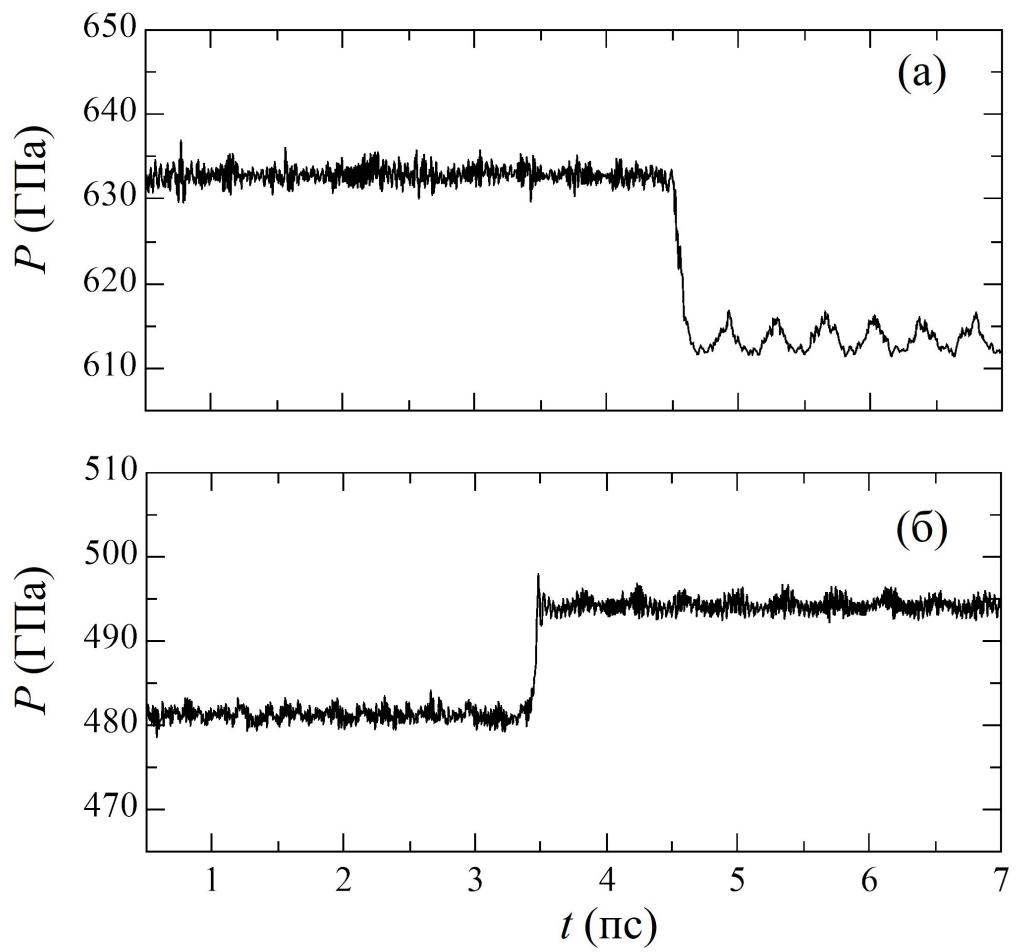


Рис. 4.2. Зависимость давления от времени при плотностях: (а) – 1.57 г/см^3 , (б) – 1.41 г/см^3

титель, что при этом образуется структура с симметрией $Cmca-4$, а не с $C2/c$, что тем не менее соответствует области устойчивости структуры $Cmca-4$ согласно результатам работы [112].

В качестве новой начальной конфигурации была выбрана атомарная структура с симметрией $P2_1/c$, получаемая при расширении структуры $C222_1$ до $\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$. Таким образом, удалось продлить атомарную ветвь 2 до плотности 1.24 г/см^3 и давления 350 ГПа . При дальнейшем расширении происходит переход в молекулярное состояние, аналогичный представленному на рис. 4.2(б). В диапазоне давлений от 350 ГПа до 514 ГПа возникает разность плотностей между атомарной и молекулярной фазами кристаллического водорода равная $\Delta\rho = 0.02 \text{ г/см}^3$.

Таким образом, получен гистерезис зависимости давления от плотности при температуре 100 К при сжатии и последующем растяжении в диапазоне давлений от 350 до 626 ГПа . Полученный диапазон давлений может быть соотнесен с областью существования метастабильных состояний молекулярной и атомарной фазы кристаллического водорода. Величина области метастабильности $\Delta P = 275 \text{ ГПа}$.

Исходя из диапазона давлений, определяющего область существования метастабильных состояний, можно приблизительно оценить равновесное значение давления перехода из молекулярного в атомарное состояние как среднее значение $P = 487.5 \text{ ГПа}$. Такая оценка достаточно близка к экспериментальному давлению образования металлического водорода 495 ГПа [106]. С учетом полученного давления фазового равновесия из рис. 4.1 видно, что атомарная структура с симметрией $P2_1/c$ и молекулярная с симметрией $Cmca-4$ полностью находится в области метастабильных состояний при понижении и повышении давления соответственно.

Следует заметить, в области параметров фазового перехода в проводящее состояние во флюиде водорода вид изотермы схож с представленной на

рис. 4.1 [140, 141]. Более подробно данный результат будет рассмотрен в Главе 6.

4.2. Структура метастабильного атомарного водорода

При сжатии начальной структуры с плотностью 1.14 г/см^3 до значений плотности выше 1.562 г/см^3 происходит распад молекул водорода. Характерное пространственное расположение атомов в полученной структуре при плотности 1.565 г/см^3 показано на рис. 4.3(а). Как было упомянуто ранее данная структура является ромбической с симметрией $C222_1$. При этом первый пик ПКФ смещается от расстояния 0.74 \AA до 0.92 \AA как видно из рис. 4.3(б). Первый пик ПКФ сохраняется на расстоянии 0.92 \AA при сжатии до плотности 2.1 г/см^3 , начиная с которой данное характерное расстояние начинает совпадать со средним межатомным расстоянием.

При растяжении структуры, полученной при плотности 1.565 г/см^3 , до плотности 1.45 г/см^3 происходит образование моноклинной структуры с симметрией $P2_1/c$. Пространственное расположение атомов в данной структуре и ПКФ при $\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$ показаны на рис. 4.4(а) и (б) соответственно. Положение первого пика ПКФ остается неизменным, как это видно из рис. 4.4(б).

На рис. 4.5(а) показано пространственное расположение атомов водорода в первой координационной сфере при значении плотности 1.565 г/см^3 , состоящее из пяти атомов водорода с расстоянием $a = 0.92 \text{ \AA}$ от центрального атома 1. Полученная структура характеризуется квазитетраэдрическим окружением с соответствующими расстояниями в первой сфере 2-3, 2-4, 3-5, и 4-5, равными $c = 1.41 \text{ \AA}$. Оставшиеся два ребра 3-4 и 2-5 равны $d = 1.72 \text{ \AA}$. Угол между плоскостями, образованными атомами 1-2-3 и 1-4-5, равен 60° , что отличает полученную структуру от предсказанной в [98, 104, 138] с группой

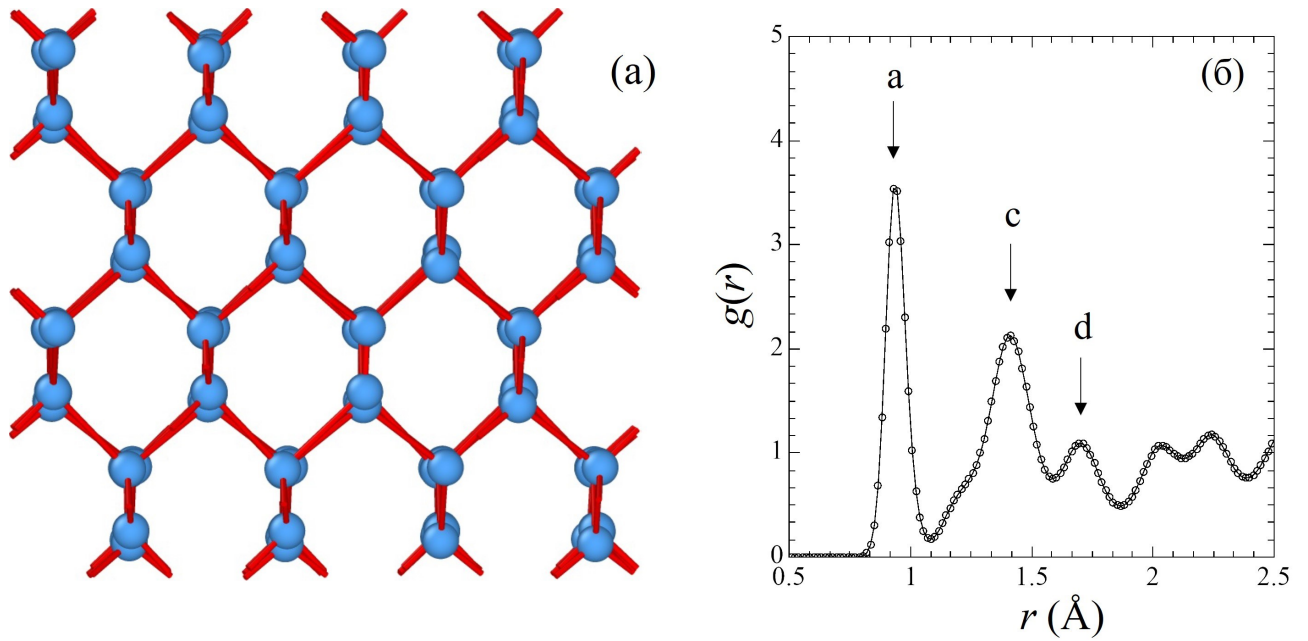


Рис. 4.3. Структура атомарного кристаллического водорода с симметрией C_{222_1} при плотности 1.57 г/см^3 : (а) – пространственное расположение атомов, (б) – ПКФ. Положение первых трех пиков ПКФ: $a = 0.92 \text{ \AA}$, $c = 1.41 \text{ \AA}$, $d = 1.72 \text{ \AA}$.

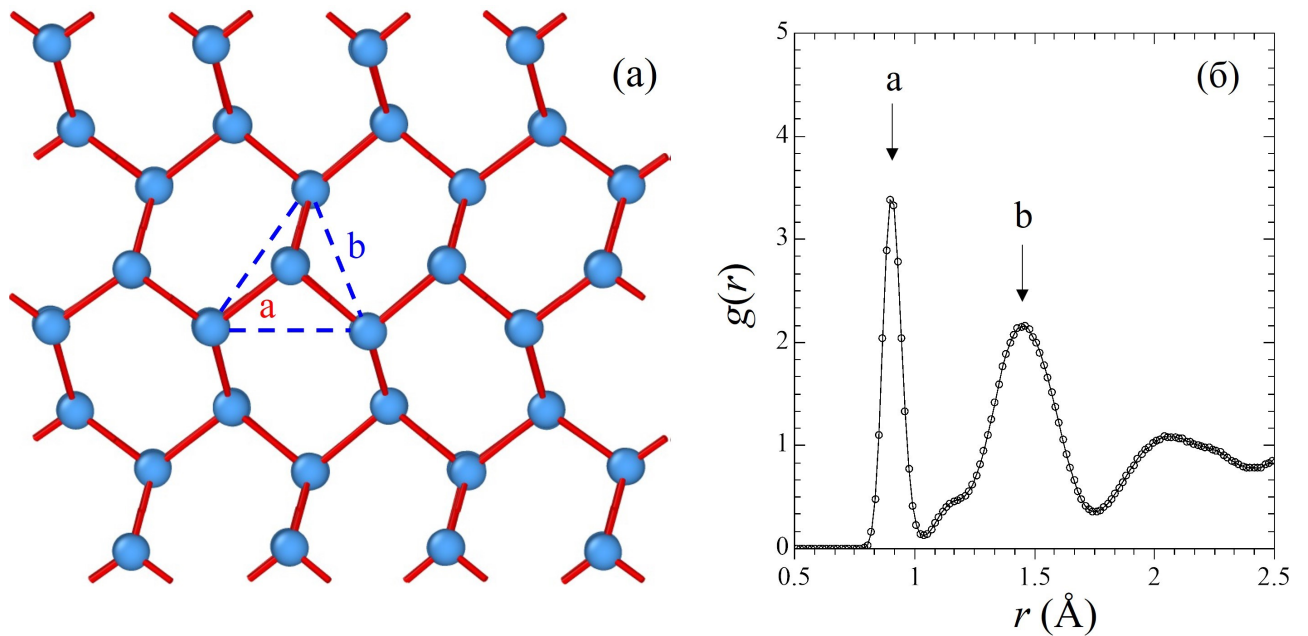


Рис. 4.4. Структура атомарного кристаллического водорода с симметрией $P_{21/c}$ при плотности 1.45 г/см^3 : (а) – пространственное расположение атомов, (б) – ПКФ. Положение первых двух пиков ПКФ: $a = 0.92 \text{ \AA}$, $b = 1.46 \text{ \AA}$.

симметрии $I4_1/amd$, где аналогичные плоскости перпендикулярны.

На рис. 4.5(б) показано расположение атомов в структуре с симметрией $P2_1/c$. В такой структуре у каждой частицы три ближайших соседа в отличие от решетки с симметрией $C222_1$, где количество ближайших соседей равно 4. При этом минимальное расстояние между частицами (первый пик ПКФ на рис. 4.4(б)) равно $a = 0.92 \text{ \AA}$, также как и в $C222_1$. В структуре с симметрией $C222_1$ существует два характерных расстояния в первой сфере равные $c = 1.41 \text{ \AA}$ и $d = 1.72 \text{ \AA}$ соответствующие второму и третьему пику ПКФ на рис. 4.3(б). При образовании структуры с симметрией $P2_1/c$ данные пики сливаются, образуя второй пик ПКФ на расстоянии $b = 1.46 \text{ \AA}$. Следует также заметить, что расстояние $a = 0.92 \text{ \AA}$ точно совпадает с межатомным расстоянием в ионе H_3^+ [142] и остается неизменным во всех полученных атомарных решетках при понижении давления.

4.3. Заключение к главе 4

Метод КМД в рамках ТФП был применен для расчета уравнения состояния и исследования динамики изменения структуры при сжатии начиная от плотности 1.14 г/см^3 и последующем растяжении при температуре 100 К. Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

1. При сжатии до $\rho = 1.563 \text{ г/см}^3$ и давления 626 ГПа наблюдается распад молекул водорода. Пять протонов образуют квазитетраэдр, состоящий из двух треугольников с общим центром. Четыре расстояния от центрального протона равны 0.92 \AA , как в протонном кластере H_3^+ , и не меняются при дальнейшем увеличении плотности до 2.1 г/см^3 .
2. Обнаружен гистерезис зависимости давления от плотности в диапазоне давлений от 350 до 625 ГПа, соответствующий области существования

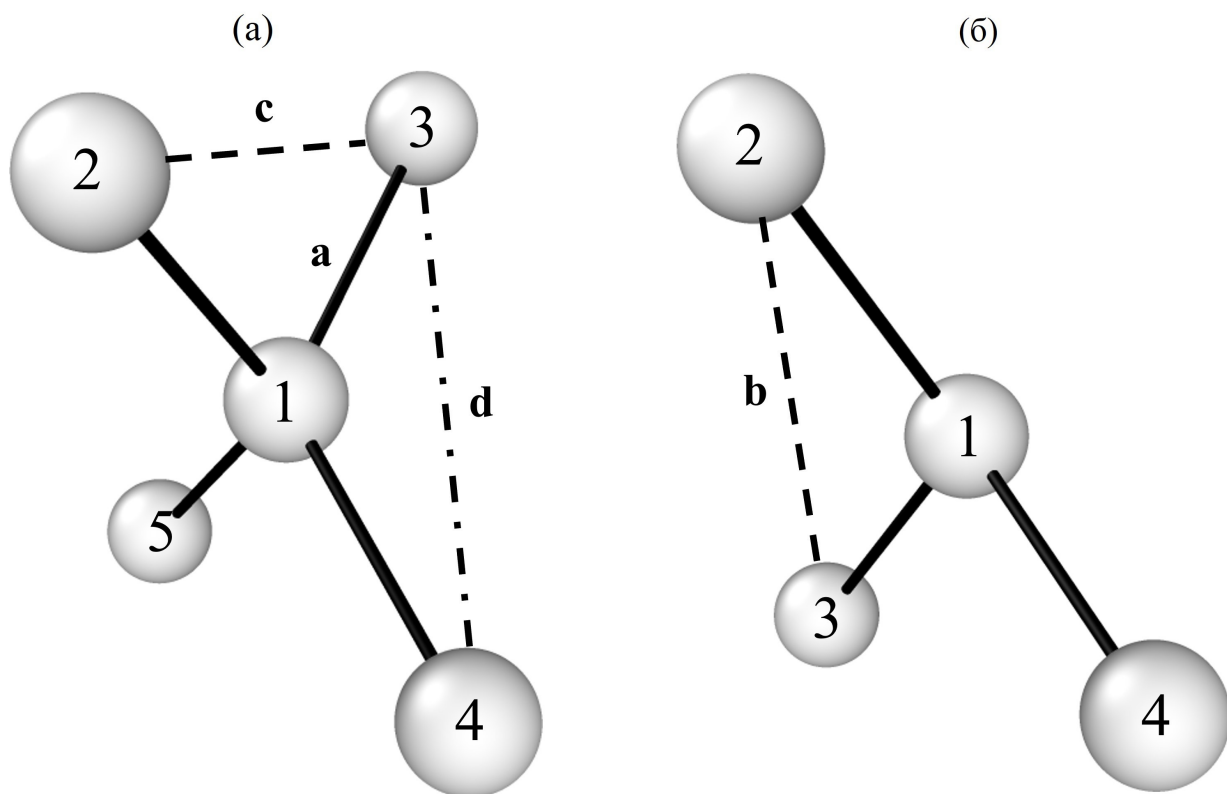


Рис. 4.5. Пространственное расположение частиц в первой координационной сфере: (а) — плотность 1.565 г/см^3 . Расстояния между атомами $a = 0.92 \text{ \AA}$ (1-2, 1-3, 1-4, и 1-5), $c = 1.41 \text{ \AA}$ (2-3, 2-4, 3-5 и 4-5), и $d = 1.72 \text{ \AA}$ (3-4, 2-5). (б) — плотность 1.45 г/см^3 . Расстояния между атомами $a = 0.92 \text{ \AA}$ (1-2, 1-3 и 1-4), $b = 1.46 \text{ \AA}$.

метастабильных состояний молекулярного и атомарного кристаллического водорода. Величина области метастабильности $\Delta P = 275$ ГПа.

3. Получена оценка равновесного давления перехода в атомарное состояние $P = 487.5$ ГПа. Величина скачка плотности $\Delta\rho = 0.03$ г/см³.
4. При расширении до плотности 1.45 г/см³ наблюдается образование промежуточной атомарной фазы с симметрией $P2_1/c$. Данная структура соответствует метастабильному атомарному кристаллическому водороду и существует при понижении давления до 350 ГПа.

Глава 5

Плазменный фазовый переход в разогретом плотном водороде

В этой главе рассмотрены термодинамические и электронные свойства флюида водорода в области фазового перехода флюид-флюид, при котором происходит образование проводящей фазы. Представлен обзор экспериментальных работ, связанных с наблюдением возникновения проводящего состояния разогретого плотного водорода и дейтерия, и результатов теоретических исследований, полученных в рамках первопринципных методов моделирования. Рассмотрены механизм фазового перехода, рост электропроводности и образование ионно-молекулярных комплексов. Приведен обзор термодинамических, оптических и транспортных свойств водорода в области параметров возникновения проводящего состояния.

5.1. Обзор экспериментальных работ

Методы экспериментальных исследований можно условно разделить на динамические (ударные волны, Z-пинч, NIF) и статические (алмазные наковальни).

5.1.1. Динамическое сжатие

В работе 1996 года [1] впервые удалось наблюдать возникновение металлической фазы флюида водорода и дейтерия при температуре 3000 К и давлении 140 ГПа. Был использован метод отраженных ударных волн, при котором происходило девятикратное сжатие по плотности в течение 100 нс. При сжатии образца водорода от 93 ГПа до 140 ГПа наблюдалось резкое воз-

растание электропроводности более чем на 4 порядка до значения около $2000 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$. При этом не было обнаружено указаний на фазовый переход первого рода, а переход в проводящее состояние происходил непрерывно. Также не было обнаружено никаких различий между водородом и дейтерием.

Значения температур, рассчитанные в рамках моделей [143, 144], соответствует диапазону 2200 – 4400 К. Согласно оценкам [143–146] степень диссоциации молекул на атомы не превышает 10%, что может являться указанием на то, что основным механизмом, обеспечивающим резкий рост электропроводности, является ионизация с образованием молекулярных ионов H_2^+ . Таким образом, согласно результатам эксперимента [1], флюид водорода при давлении 140 ГПа остается молекулярным с возникновением металлической проводимости вследствие ионизации молекул, что связывает механизм образования проводящей фазы с предсказанием ПФП [147–149]. Результаты [1] инициировали дальнейшие экспериментальные исследования фазовой диаграммы флюида водорода в заданной области параметров.

На волне результатов [1, 143, 144, 146] были проведены эксперименты [150–153], где также проводились измерения электропроводности при многократном ударном сжатии в плоской системе газообразного и жидкого водорода до давления 150 ГПа. Обнаружено резкое возрастание электропроводности на пять порядков до $1000 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ в диапазоне плотностей от 0.3 г/см^3 до 0.5 г/см^3 . Измерения электропроводности проводились на каждой ступеньке сжатия. Диапазон температур составил от 1500 до 20000 К. Полученные данные могут быть описаны с помощью модели неидеальной плазмы с учетом увеличения количества электронов проводимости в результате ионизации давлением. В эксперименте [153] исследовалось сжатие в цилиндрической геометрии. Помимо водорода, обнаружен рост электропроводности на 2 – 4 порядка в ксеноне, аргоне, гелии, криптоне. Показана возможность фазового перехода первого рода в водороде в проводящее состояние.

В пионерском эксперименте [2] при изэнтропическом взрывном ударном сжатии дейтерия был обнаружен пологий излом зависимости давления P от плотности ρ в диапазоне значений $P = 127 \sim 150$ ГПа и $\rho = 1.36 \sim 1.78$ г/см³, сопровождавшийся резким увеличением электропроводности более чем на 5 порядков. Данный результат рассматривался как указание на фазовый переход первого рода, возникающий вследствие ионизации давлением и описываемый в рамках механизма ПФП со скачком плотности в 20%.

В работе [154] проводилось измерение электропроводности ударно-сжатого водорода вдоль изобар 135 и 180 ГПа. В отличие от [150–153] значения проводимости определялись при плотности максимального сжатия. Наблюдалось уменьшение электропроводности с ростом температуры, изменяющейся в диапазоне значений от 3000 до 10000 К. Согласно модели [155, 156], так же рассматривается зависимость величины проводимости от процента «металлической фазы», получено достаточно хорошее согласие с [1, 143, 144, 146]. Наибольшее измеренное значение электропроводности не превышало 4000 (Ом·см)⁻¹.

В работе [157] конечная температура динамически сжатого водорода исследовалась в диапазоне давлений 100 – 150 ГПа: получены значения 2500 – 5500 К. Во всех экспериментах регистрировался пик аномальной температуры в конце стадии сжатия. Форма регистрируемых низкотемпературных профилей отличается от полученной при гидродинамическом моделировании. Эти эффекты описывались образованием пленки металлического водорода на холодной поверхности LiF. В высокотемпературных экспериментах металлическая пленка не наблюдалась. Обнаружено, что при $T = 6800$ К и $P = 150$ ГПа водород оптически прозрачен. Экспериментально полученные точки на диаграмме давление-температура для диэлектрического и металлического состояний водорода хорошо согласуются с предсказаниями модели [156]. Пленка металлического водорода, образующаяся на материале окна, мо-

жет существенно повлиять на результаты измерения проводимости в окрестности кривой фазового перехода.

В работе [158], являющейся развитием [2], исследованы термодинамические свойства дейтерия в области давлений до 5500 ГПа. Проведено более подробное измерение зависимости $P(\rho)$ в области значений давления 150 ГПа. Было показано, что в зоне излома измеренная квазиизэнтропа имеет отчетливый горизонтальный разрыв со значительным (около 15%) скачком плотности в районе $P \approx 150$ ГПа, что согласуется с выводом о наличии аномалии в квазиизэнтропической сжимаемости дейтерия (водорода), вызванной ПФП. Результаты работы [158] получили дополнительное уточнение в недавнем эксперименте [159].

Значения плотности водорода/дейтерия в работах [2, 158] определялись по измеренному с помощью скоростной рентгеновской камеры значению радиуса оболочки в момент ее «остановки». Давление получено на основе газодинамических расчетов, учитывающих реальные характеристики экспериментальных устройств. Значения температуры в области фазового перехода были рассчитаны с использованием различных моделей плазмы: $T = 4100$ К с использованием уравнения состояния Копышева-Хрусталева [160]; $T = 2600$ К в рамках химической модели плазмы с использованием модели SANA-D [161–163]; $T = 860$ К в рамках метода Монте-Карло в ансамбле с реакциями REMC [164]; $T = 6100$ К с использованием КМД в рамках ТФП [165]; еще одна оценка в рамках ТФП – диапазон температур $T = 1600 \sim 1800$ К [166]. Таким образом, положение фазового перехода, обнаруженного в [2, 158], на фазовой диаграмме давление-температура существенно зависит от модели плазмы и метода расчета уравнения состояния.

В работе [165] не обнаружено возникновения излома на изэнтропе, что согласуется также с результатами [167]. Результаты моделирования в рамках ТФП [167] указывают на то, что точка, соответствующая границе перехода

в проводящее состояние в [2], соответствует температуре 283 К, что в совокупности с давлением указывает на твердое состояние водорода. В обзоре [168] также указано, что величина плато на изэнтропе в [2] может совпадать с ошибкой измерения плотности.

Вместе с тем следует подчеркнуть, что результаты [2] нашли подтверждение в серии последующих экспериментов, проведенных разными методами. Поэтому к критике [165, 167, 168] следует отнестись с осторожностью.

5.1.2. Эксперименты со статическим сжатием в алмазных наковальнях

В эксперименте [169] для исследования свойств флюида водорода и дейтерия в области высоких давлений применены последовательно методы статического сжатия в алмазных наковальнях с последующим динамическим сжатием и нагревом с помощью лазера. Измерения коэффициента отражения проводились в диапазоне конечных значений давления 35–50 ГПа и температуры 3500–5000 К. Был обнаружен плавный переход к проводящему состоянию в области значений давления и температуры, где коэффициент отражения превышает 10%.

В работе [170] диапазон давлений и температур был расширен $P = 40 - 175$ ГПа и $T = 5000 - 20000$ К. Данные по отражательной способности так же, как и в [169], дают непрерывный переход от изолятора к проводящему флюиду водорода и показывают, что данный переход становится все более чувствительным к температуре с увеличением плотности. Таким образом, данные [169, 170] так же, как и [1, 143, 144, 146], получены при температурах выше критической, а образование металлического флюида водорода вследствие фазового перехода первого рода происходит при более низких значениях температуры.

В работе [3] было обнаружено плато на зависимости температуры от мощности лазера в водороде при значениях давления 119, 125 и 155 ГПа и соответствующих им значениях температуры 1680, 1520 и 1560 К. В эксперименте использовался нагрев водорода импульсным лазером в камере, предварительно сжатой в алмазных наковальнях. Нагрев исследуемых образцов проводился до температур, существенно превышающих значения температуры плавления. Пиковое значение температуры в эксперименте определялось по излучению серого тела, коэффициент излучения которого зависит лишь от температуры, а не от частоты. Давление определяется по флуоресценции рубина или по смещению Рамановского спектра. Аналогичный результат был получен в работе [5] в диапазоне давлений от 82 до 106 ГПа при более высоких температурах до 2500 К. Найденный результат интерпретируется как косвенное указание на фазовый переход первого рода, связанный с переходом молекулярного флюида водорода, являющегося изолятором, в металлическое моноатомное состояние. Авторы указывают на то, что механизм фазового перехода согласуется с ПФП [147–149].

В работе [4] в дополнение к исследованию зависимости температуры от мощности лазера были также исследованы оптические свойства в диапазоне давлений 110–170 ГПа и температурах до 2200 К. Исследовались зависимости коэффициентов отражения и прохождения лазера на длинах волн 514, 633, 808 и 980 нм. В области возникновения плато также наблюдается резкое увеличение коэффициента отражения и уменьшение коэффициента прохождения, что в свою очередь указывает на рост электропроводности и образование металлического флюида водорода.

В работе [171] дополнительно было проанализировано влияние неоднородности электронной плотности в металлической фазе, возникающей вследствие большого температурного градиента в ячейке, на результаты эксперимента [4]. Было показано, что для тонких пленок толщиной в несколько на-

нометров оптические свойства остаются неизменными по сравнению со свойствами однородного металлического флюида.

Плато в кривых нагрева может возникнуть из-за скрытой теплоты фазового перехода, так что дополнительная лазерная мощность требуется для поддержания температуры. При этом одновременно с плато увеличивается отражательная способность и падает поглощение. В эксперименте, в районе плато, отражение очень мало, и поглощение растет. Таким образом, скрытая теплота остается в качестве вероятного источника плато. При этом также было выдвинуто предположение о том, что моменты возникновения плато и изменения оптических свойств несколько разделены по времени, что может свидетельствовать о том, что их вызывают различные эффекты.

В работе [172] так же, как в экспериментах [3–5], исследуются профили изменения температуры, а также оптические свойства водорода в ячейке с алмазной наковальней, нагреваемой импульсным лазером, при давлениях 10–150 ГПа и температурах до 6000 К. При этом в отличие от [3–5] рассматриваются процессы при понижении температуры образца. Обнаружено, что водород поглощает в диапазоне длин волн от видимого до ближнего инфракрасного диапазона выше пороговой температуры, которая снижается с 3000 К при 18 ГПа до 1700 К при 110 ГПа. Плато зависимости температуры от времени интерпретируется в [172] не как следствие возникновения теплоты фазового перехода первого рода, а как наличие промежуточного поглощающего, но неметаллического состояния водорода на границе между диэлектрическим и металлическим режимами в диапазоне давлений от 10 ГПа до 150 ГПа.

На основе аппроксимации результатов измерения зависимости коэффициента отражения от длины волны лазера формулой Друде для диэлектрической проницаемости были получены значения электропроводности $11000 - 15000 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ [173]. Измерения коэффициента отражения проводились в диапазоне давлений 140–170 ГПа и температур 1800–2700 К. Данный диапа-

зон параметров достаточно близок к условиям эксперимента [1]. Коэффициент отражения измерялся одновременно с температурой, тем самым устраняя систематические погрешности, возникающие в результате отдельных измерений отражения и температуры. Продолжительность лазерного импульса 290 нс, с одной стороны, достаточно длинная для достижения локального теплового равновесия, а с другой, достаточно короткая, чтобы не ингибировать диффузию образцов в алмаз.

В рамках теории Друде была получена оценка отношения концентрации свободных электронов к концентрации протонов. Полученный результат был интерпретирован как степень диссоциации молекул на атомы, достигающую значений $65 \pm 15\%$. В работе [174] показано, что металлическая фаза является сильно вырожденной частично ионизованной плазмой. При этом в пределах неопределенности фитирования результатов с помощью формулы Друде, полученные оценки не могут однозначно различить смешанный атомно-молекулярный металл и полностью атомарный металл.

В работе [175] проведено конечно-элементное решение уравнения теплопроводности для моделирования фазового перехода в разогретом плотном водороде в условиях экспериментов [3–5]. Показано, что наблюдаемое плато на кривой нагрева является прямым указанием на фазовый переход первого рода. В совокупности с отрицательным наклоном кривой фазового равновесия и резким возрастанием коэффициента отражения в области возникновения плато полученные результаты явно связывают механизм образования металлической фазы флюида водорода с ПФП.

В работе [176] показано наличие изотопического эффекта при исследовании образования проводящего состояния флюида дейтерия, сжатого в алмазных наковальнях и нагреваемого лазером, в диапазоне давлений 120–170 ГПа и температурах до 3000 К. Величина сдвига кривой равновесия фаз для дейтерия в сравнении с водородом составляет 700 К.

В работе [177] в видимом спектральном диапазоне наблюдается появление металлической отражательной способности при давлениях выше 150 ГПа и $T \geq 3000$ К. Коэффициент отражения быстро увеличивается с уменьшением энергии фотона, что указывает на металлическое поведение свободных электронов при высоких температурах. Спектры отражения также предполагают гораздо большее время электронного столкновения (≥ 1 фс), чем предполагалось ранее [173, 174]. Результаты [177] также указывают на существование промежуточного полупроводникового состояния флюида водорода на пути к металлизации.

5.1.3. Z-пинч

Результаты измерений положения линии фазового равновесия непроводящего и металлического флюида дейтерия, полученные в работе [7], заметно отличаются от рассмотренных выше. В этой работе проводилась серия экспериментов по динамическому сжатию жидкого дейтерия на Z-машине Сандийских национальных лабораторий. Сжатие производится посредством взаимодействия образца в исследуемой ячейке с ударником – плоской металлической пластиной, разгоняемой с помощью сильного магнитного поля. При этом возникает давление в несколько Мбар в течение порядка 1 мкс. Образование металлической фазы детектировалось по резкому увеличению отражательной способности дейтерия, что в свою очередь однозначно связано с увеличением электропроводности в диапазоне давлений 280–305 ГПа. Так же, как и в [1, 143, 144, 146], измерялись значения давления, а для определения плотности и температуры использовались различные численные методы.

Давление, при котором начинается резкое увеличение коэффициента отражения слабо зависит от температуры. Полученные при этом значения температуры находятся в диапазоне 900–1800 К. Причем положение кривой фа-

зового равновесия на плоскости давление-температура зависит от наличия, либо отсутствия скрытой теплоты, связанной с фазовым переходом первого рода. Таким образом, в работе [7] допускается интерпретация, при которой образование металлического состояния происходит непрерывным образом, при котором естественным образом отсутствует скрытый нагрев. При этом наклон кривой dT/dP меняется достаточно слабо. Данный результат согласуется с [172, 177].

Результаты экспериментов [3–5] в диапазоне давлений 120–150 ГПа в работе [7] объясняются как следствие уменьшения ширины запрещенной зоны до значения 2 эВ, а не фазового перехода первого рода с образованием металлического состояния. При дальнейшем сжатии происходит постепенная диссоциация молекул водорода, а металлизация происходит уже при давлениях выше 280 ГПа.

5.1.4. Эксперименты на NIF

В работе [8] исследовательской группы из Национального комплекса лазерных термоядерных реакций (National Ignition Facility, NIF) были представлены результаты измерений отражения и поглощения лазерного излучения от жидкого дейтерия, динамически сжатого вплоть до 600 ГПа. Полученные данные показывают возрастание показателя преломления, начало поглощения видимого света при давлениях выше 150 ГПа и возникновение металлической отражательной способности (более 30%) при давлении около 200 ГПа и температуре ниже 2000 К. В установку входят 168 лазеров, доставляющих с двух сторон до 300 кДж ультрафиолетового излучения на стенки хольраума, которые в свою очередь генерируют рентгеновское излучение, давящее на образец. Задавая временную зависимость лазерных импульсов, можно контролировать последовательность сжатий образца. Состояние образца диагности-

руется при помощи линейного доплеровского скоростного интерферометра.

Так же, как и в эксперименте на Z-машине [7], в работе [8] наблюдается разделение момента начала поглощения и роста отражательной способности при давлениях около 150 ГПа. Такое разделение, по мнению авторов исследования, хорошо объясняет многие различия в положении линии перехода, полученные разными группами.

При этом давление образования металлического состояния различается на достаточно большую величину около 100 ГПа. Согласно данным [8], оптическая отражательная способность достигает значения 55% около 280 ГПа и остается постоянной при дальнейшем сжатии, подобно давлению, при котором высокая отражательная способность появляется в эксперименте [7]. Это показывает, что оба эксперимента исследуют аналогичные состояния в начале и завершении перехода диэлектрик-металл. При этом в силу различий в методике проведения экспериментов промежуточные состояния возникают при различных условиях.

Авторы [8] полагают, что различие связано с тем, что временной масштаб Z-экспериментов на два порядка больше, и поэтому возникают турбулентные боковые потоки в слое образца во время наблюдений. Эти эффекты приводят к различной интерпретации скачков коэффициента отражения, наблюдаемых в данных [7], связывая их с завершением, а не с началом перехода диэлектрик-металл. Таким образом, предполагается, что температуры [7] должны быть скорректированы в сторону уменьшения из-за скрытой теплоты фазового перехода.

Есть неопределенности в оценках температуры в обоих экспериментах, но неопределенности [7] усугубляются более длинными временными масштабами, которые вызывают множественные механизмы переноса тепла. Намного более короткие временные масштабы в [8] исключают их появление.

Максимальное значение температуры, пересчитанное в [8] для данных

[7], не превышает 700 К, в то время как авторы [7] относили образование металлической фазы к температурам выше 1100 К. Переход диэлектрик-металл в работе [8] наблюдается до 1640 К.

В экспериментах [7, 8] наклоны кривых фазового равновесия в плоскости температура-давление совпадают и составляют около 5 К/ГПа, что указывает на то, что с учетом пересчета температуры, результаты данных экспериментов лежат на одной кривой равновесия фаз. Это также позволяет оценить положение тройной точки диэлектрический флюид – металлический флюид – твердое тело вблизи 600 К и 300 ГПа.

5.1.5. Экспериментальная фазовая диаграмма флюида водорода при высоких давлениях

Совокупность всех наиболее важных экспериментальных данных по фазовой диаграмме флюида водорода/дейтерия в области образования металлического состояния, полученных к данному моменту, представлена на рис. 5.1. Все точки, представленные на рис. 5.1 и соответствующие результатам экспериментов, упомянутых ранее, находятся выше линии плавления (линия 1), измеренной в работе [178]. Экспериментальные точки в области флюида водорода/дейтерия сгруппированы по методу сжатия: динамическое ударное сжатие, либо предварительное статическое сжатие в DAC с последующим лазерным нагревом и сжатием.

Кратко перечислим результаты динамических экспериментов. Закрашенный коричневый кружок соответствует условиям, при которых впервые обнаружена металлизация водорода и дейтерия на основе измерений электропроводности [1]. Черные точки [2, 158], соответствуют диэлектрическому (левый) и металлическому (правый) состояниям дейтерия при различных методах оценки температуры [161–163, 166]. Синие треугольники – образование

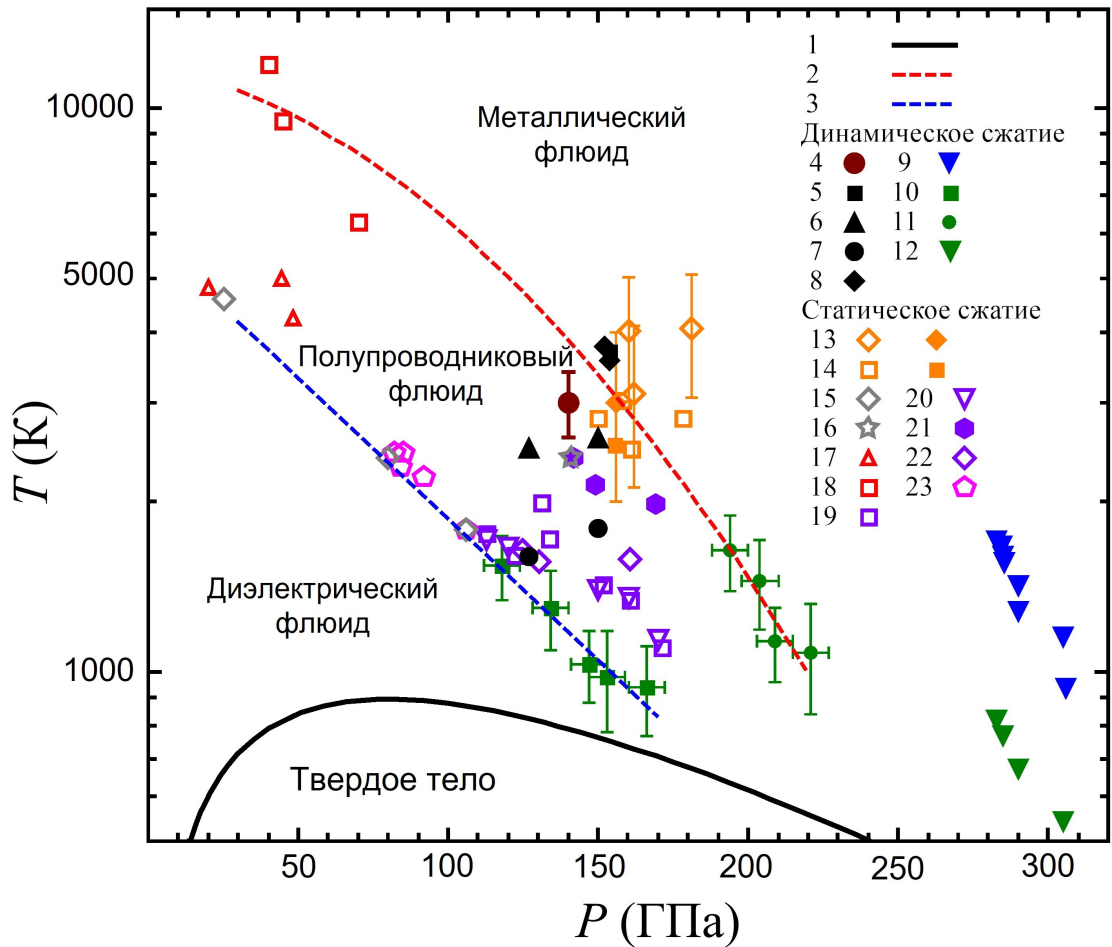


Рис. 5.1. Экспериментальная фазовая диаграмма флюида водорода/дейтерия при высоких давлениях. 1 – линия плавления водорода [178]. Закрашенные точки соответствуют дейтерию, незакрашенные – водороду. Линии 2 и 3 – предполагаемые фазовые границы для полупроводникового и металлического водорода/дейтерия соответственно [177]. Результаты экспериментов с динамическим сжатием. 4 – [1]. Черные точки – [2], при различных методах оценки температуры: 5 – [160], 6 – [161–163], 7 – [166]. 8 – [158]. 9 – [7]. Зеленые точки – [8]: 10 – достижение поглощающего состояния, 11 – резкий рост отражательной способности, 12 – пересчет температуры в [7] в соответствии с моделью, используемой в [8]. Результаты статических экспериментов. 13 – металлические состояния [177]. 14 – полупроводниковые состояния [177]. Серые точки [172]: начало поглощения (15), полупроводниковое состояние (16). 17 – [169]. 18 – [170]. Результаты оптических экспериментов ДАС, представленные как резкий переход изолятор-металл: 19 – [4], 20 – [173], 21 – [174]. Эксперименты, показывающие плато на зависимости температуры от мощности нагрева: 22 – [3], 23 – [5].

металлического дейтерия, наблюдаемое в экспериментах на Z-машине [7]. Зеленые точки — результат постепенного лазерного сжатия в NIF [8]: квадраты соответствуют достижению поглощающего состояния, кружки — резкому росту отражательной способности, треугольники — пересчет температуры в [7] в соответствии с моделью, используемой в [8].

Переходим к результатам статических экспериментов. Оранжевые ромбы обозначают условия металлического состояния, обнаруженные с помощью оптического отражения в работе [177] для водорода и дейтерия. Большие погрешности (около 1000 К) связаны с низким коэффициентом излучения и температурными градиентами образца. Оранжевые квадраты соответствуют условиям, при которых коэффициент отражения водорода и дейтерия был ниже нескольких процентов, а аппроксимация формулой Друде показывает резкое снижение электропроводности. Данные точки соответствуют состоянию, промежуточному между металлическим и диэлектрическим состояниями, в котором флюид водорода/дейтерия является полупроводником.

Красные треугольники и квадраты получены в экспериментах [169, 170] с однократным ударным сжатием. В данных работах не обнаружено никаких серьезных различий между D и H. Серые точки [172], непосредственно измеренные с использованием методики DAC, соответствуют состояниям водорода, при которых происходит начало поглощения (ромбы) и обнаруживается полупроводниковое состояние (звезда).

Результаты оптических экспериментов DAC, представленные как резкий переход изолятор-металл, показаны фиолетовыми квадратами и треугольниками для водорода и шестиугольниками для дейтерия [4, 173, 174]. Фиолетовые ромбы и розовые пятиугольники — эксперименты DAC в водороде, показывающие плато на зависимости температуры от мощности нагрева, интерпретируемые как фазовый переход в металлическое состояние [3, 5].

Таким образом, согласно данным измерений фазовую диаграмму флю-

ида водорода/дейтерия можно разделить на три области: (1) область, характеризующуюся шириной щели больше 2 эВ и отсутствием электропроводности – диэлектрический флюид, (2) область, где ширина щели от 1 до 2 эВ и температурной зависимостью электропроводности, характерной для полупроводников – полупроводниковый флюид, состоящую из атомов и протонных комплексов, возникающих вследствие фазового перехода первого рода, и (3) область, где происходит закрытие щели, и величина электропроводности превышает значение $2000 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ моноатомного металлического флюида водорода/дейтерия.

Данные границы представлены на рис. 5.1 синей и красной пунктирными линиями, соответственно, согласно оценкам, предложенным в работе [177].

5.2. Обзор результатов *ab initio* моделирования

В этом разделе рассмотрены термодинамические и электронные свойства флюида водорода в области фазового перехода флюид-флюид, полученные в рамках различных первопринципных методов.

В работе [11] свойства флюида водорода исследовались методами первопринципной молекулярной динамики в рамках ТФП в ансамбле с постоянным давлением в диапазоне значений 75–175 ГПа при температурах выше линии плавления. Протоны рассматривались как классические частицы в рамках метода молекулярной динамики Кара-Паринелло (CPMD) [179]. Обнаружено скачкообразное увеличение плотности на 6% на изотерме 1500 К при давлении 125 ГПа, сопровождающееся закрытием щели на уровне Ферми на плотности электронных состояний (что указывает на металлизацию) и исчезновением молекулярного пика на ПКФ, что трактовалось как распад молекул водорода на атомы.

Фазовый переход первого рода флюид-флюид обнаружен также в [12,

[13] в рамках КМД в каноническом ансамбле (NVT) при давлении 200 ГПа и температуре 1000 К. В работах [16, 17] получен непрерывный переход в состояние атомарного флюида водорода без фазового перехода первого рода в рамках молекулярной динамики и ТФП в диапазоне температур от 1000 до 4000 К и давлении 200 ГПа.

Фазовый переход первого рода флюид-флюид был получен в работе [23] с помощью КМД в рамках ТФП для конечной температуры электронов с функционалом PBE. В диапазоне температур 800–1400 К разрыв плотности на изотермах между атомарной и молекулярной фазами не превышал 2%. В работе [23] также было продемонстрировано, что наличие перехода (непрерывного или первого рода) крайне чувствительно к размерным эффектам (количеству частиц в расчетной ячейке), поскольку расчет для небольших систем не демонстрирует наличия скачка плотности на изотерме. Размер расчетной ячейки в [23] сопоставим с размером системы, рассматриваемой [11–13] в рамках CPMD, и значительно больше используемого в [16, 17], что объясняет отсутствие разрыва плотности на изотерме в последних работах.

В работе [180] был использован подход, во многом аналогичный [23]. Получена линия равновесия фаз, стартующая с критической точки с температурой в диапазоне значений 1500–2000 К и давлением 120 ГПа и имеющая отрицательный наклон. При фазовом переходе первого рода так же, как и в работах [11–13, 23] обнаружена диссоциация молекул, сопровождающаяся резким ростом электропроводности. При этом более высокие в сравнении с [23] значения критической температуры можно отнести к недостаточной сходимости результатов [180] по числу частиц и k -точек в зоне Бриллюэна. Результаты [23] следует считать наиболее достоверными среди полученных в рамках ТФП с функционалом PBE.

Для моделирования фазового перехода во флюиде водорода в рамках ТФП также использовались гибридные функционалы. В работе [181] при-

менение обменно-корреляционного функционала HSE приводит к заметному увеличению давления фазового равновесия при заданной температуре. Так, при $T=1200$ К давление возрастает на 50 ГПа до 205 ГПа в сравнении с результатами, полученными для функционала PBE [23]. Критическая температура возрастает до 2200 К, что также, возможно, является следствием недостаточной сходимости результатов по числу частиц, поскольку моделирование с использованием гибридного функционала требует значительно больше вычислительных ресурсов в сравнении с PBE. Результаты [181] для функционала HSE были получены при заметно меньшем количестве частиц.

В работах [31, 182] использованы нелокальные функционалы vdW-DF и vdW-DF2 [60–63], дополнительно учитывающие корреляции, связанные с дисперсионным взаимодействием. Учет дисперсионного взаимодействия приводит к еще большему увеличению давления фазового равновесия. При $T = 1200$ К давление возрастает до 255 ГПа в случае функционала vdW-DF (увеличение давления на 100 ГПа в сравнении с PBE) и до 365 ГПа в случае функционала vdW-DF2 (+210 ГПа в сравнении с PBE). Таким образом, результаты моделирования фазового перехода во флюиде водорода заметным образом зависят от вида обменно-корреляционного функционала [37, 183].

Моделирование образования проводящего флюида водорода проводится и в рамках различных методов Монте-Карло, таких как QMC [53, 184], PIMC [185] и SEIMC [186, 187]. Среди первопринципных методов моделирования квантовые методы Монте-Карло лучше обеспечивают баланс между точностью и вычислительными ресурсами при исследовании фазового перехода во флюиде водорода [188]. В частности, данный подход лишен недостатка ТФП, связанного с сильной зависимостью результатов от вида обменно-корреляционного функционала.

В работе [189] промоделирован фазовый переход в жидком водороде в рамках метода QMC. Показано, что фазовый переход первого рода происхо-

дит при давлениях, более чем на 200 ГПа, превышающих значения, полученные в рамках ТФП. Также обнаружено существование смешанной атомарно-молекулярной фазы, образующейся при давлении 400 ГПа [190]. В более поздней работе [191] показано, что давления фазового перехода, полученные в работах [189, 190] завышены более чем на 200 ГПа в силу недостаточной сходимости результатов по числу частиц в расчетной ячейке.

В работах [182, 192, 193] получено наиболее точное в рамках подхода SEIMC положение кривой фазового равновесия. О переходе первого рода свидетельствует разрыв удельного объема на изотерме, диссоциация молекул, скачок электропроводности и делокализация электронов. Данные [182] достаточно хорошо согласуются с линией металлизации флюида водорода, полученной в эксперименте [8]. В работе [192] проведен анализ структуры металлической фазы и показано возникновение делокализации электронов, но при этом отсутствуют устойчивые молекулярные ионы. Фазовый переход также сопровождается резким ростом электронной теплопроводности и поглощения [193].

В отличие от [189–191] результаты подхода SEIMC указывают на отсутствие фазового перехода первого рода при образовании частично диссоциированного состояния. При этом предполагается, что диссоциация молекул происходит скачком одновременно с ростом электропроводности.

В работе [194] исследуется зависимость энергетической щели на плотности состояний на уровне Ферми в рамках метода SEIMC для расчета электронной структуры флюида водорода. Метод расчета величины щели предложен в работах [195, 196]. Показано, что ниже критической точки происходит скачок, совпадающий с диссоциацией молекул водорода, тогда как в области выше критической точки диссоциация молекул происходит раньше закрытия щели. Скачок величины щели при фазовом переходе достаточно мал, что также можно соотнести с достаточно малой величиной скачка плотности на

изотермах [23, 180–182].

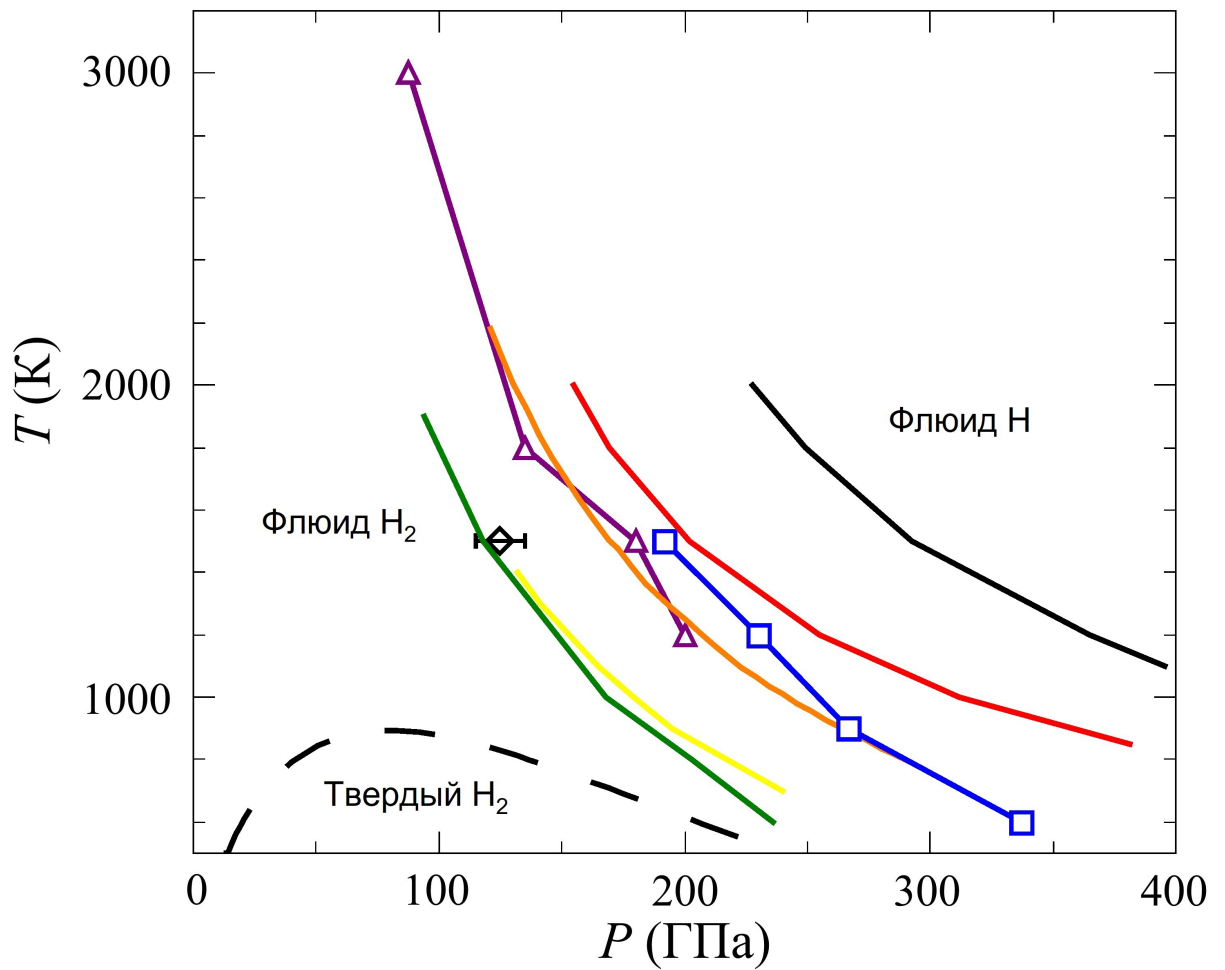


Рис. 5.2. Различные теоретические первопринципные модели флюида водорода. Черная пунктирная линия – линия плавления [178]. Черный ромб – точка фазового равновесия, полученная в [11] в рамках CPMD. Результаты ТФП с различными функционалами: PBE – желтая линия [23] и зеленая линия [180]; HSE – оранжевая линия [181]; vdw-DF2 – черная линия [31]; vdw-DF – красная линия [182]. Результаты, полученные в рамках методов Монте-Карло: QMC – фиолетовые треугольники, соединенные линией [191]; CEMC – синие квадраты [182]

Результаты расчетов кривых фазового равновесия флюида водорода, полученные с помощью первопринципных подходов представлены на рис. 5.2. Рассчитанные кривые расположены выше линии плавления [178]. Используются метод CPMD, ТФП с различными обменно-корреляционными функционалами и методы Монте-Карло.

Фазовый переход, полученный при моделировании, сходен с предсказанием ПФП [147–149]. Наблюдаемая плотность в 10 раз превышает плотность твердого водорода в тройной точке 0.1 г/см^3 . Температуры составляют около 1000 К или несколько тысяч Кельвин. Можно сделать вывод, что природа ионизации в таких условиях может быть только ионизацией давлением, механизм которой носит коллективный характер, что существенно отличается от уравнения Саха и химической модели, использованной в [147–149].

5.3. Ионизация молекул при фазовом переходе во флюиде водорода

В серии работ [197–200] обнаружено, что при фазовом переходе флюид-флюид в разогретом плотном водороде происходит ионизация молекул водорода H_2 с образованием ионов или структур с межпротонными расстояниями как в молекулярных ионах H_2^+ и H_3^+ . Вывод сделан на основе анализа протон-протонных ПКФ, т.е. зафиксированы не сами ионы H_2^+ и H_3^+ , а максимумы разности ПКФ до фазового перехода и после на межпротонных расстояниях 1.06 \AA и 0.92 \AA , характерных для этих ионов.

5.3.1. Метод расчёта

Применены *ab initio* молекулярная динамика в рамках ТФП с функционалом РВЕ. Расчетная ячейка, находящаяся в периодических граничных условиях, содержит 512 атомов водорода. Энергия обрезания базиса плоских — 1200 эВ. При расчете давления и ПКФ протонов используется k-точка среднего значения Балдереша [201]. Справедливость использования РВЕ и достаточность одной k-точки для данной задачи показана в [23]. Для расчетов электропроводности используется k-сетка Монкхорста-Пака $3 \times 3 \times 3$, что

обеспечивает сходимость результатов.

Динамическая электропроводность определяется по формуле (1.29). Плотность состояний электронов рассчитывается на основе уровней энергии, полученных при решении системы уравнений Кона-Шэма. ПКФ рассчитываются непосредственно по траекториям молекулярной динамики. Расчеты проводятся для канонического ансамбля. Температура ионов регулируется посредством термостата Нозе-Хувера. Равная ей температура электронов задается в распределении Ферми-Дирака.

Система выходит на равновесие примерно за 4 пс. Затем термостат отключается. Давление и ПКФ усредняются за следующие 4–15 пс. Длина траекторий молекулярной динамики увеличивается для двухфазной области, где возникает плато на изотерме. Исследуемый диапазон плотностей $\rho = 0.6 - 1.8 \text{ г/см}^3$. Рассмотрены температуры $T = 700 - 2500 \text{ К}$.

5.3.2. Результаты расчета

Протон-протонные ПКФ $g(r)$ рассчитаны в диапазоне плотностей водорода, где ожидается фазовый переход. Результаты для плотностей 0.85 г/см^3 (черная линия) и 0.95 г/см^3 (красная линия) представлены на рис. 5.3(а). Плотность 0.85 г/см^3 соответствует диэлектрической фазе, $\rho = 0.95 \text{ г/см}^3$ – проводящему состоянию. Следует обратить внимание на то, что ПКФ изменяются плавно и медленно с ростом плотности на расстояниях $r > 2 \text{ \AA}$. Никаких указаний на фазовый переход не обнаружено в этой области расстояний. При этом, как можно видеть из рис. 5.3(б), полученные ПКФ на расстояниях $r > 2 \text{ \AA}$, достаточно хорошо моделируются ПКФ для системы мягких сфер с диаметром, близким к $0.8\text{--}0.9 \text{ \AA}$. Отталкивание мягких сфер выбрано в форме r^{-12} в области энергий, соответствующих рассматриваемым температурам. Этот вид не противоречит потенциалу межмолекулярного взаимодействия

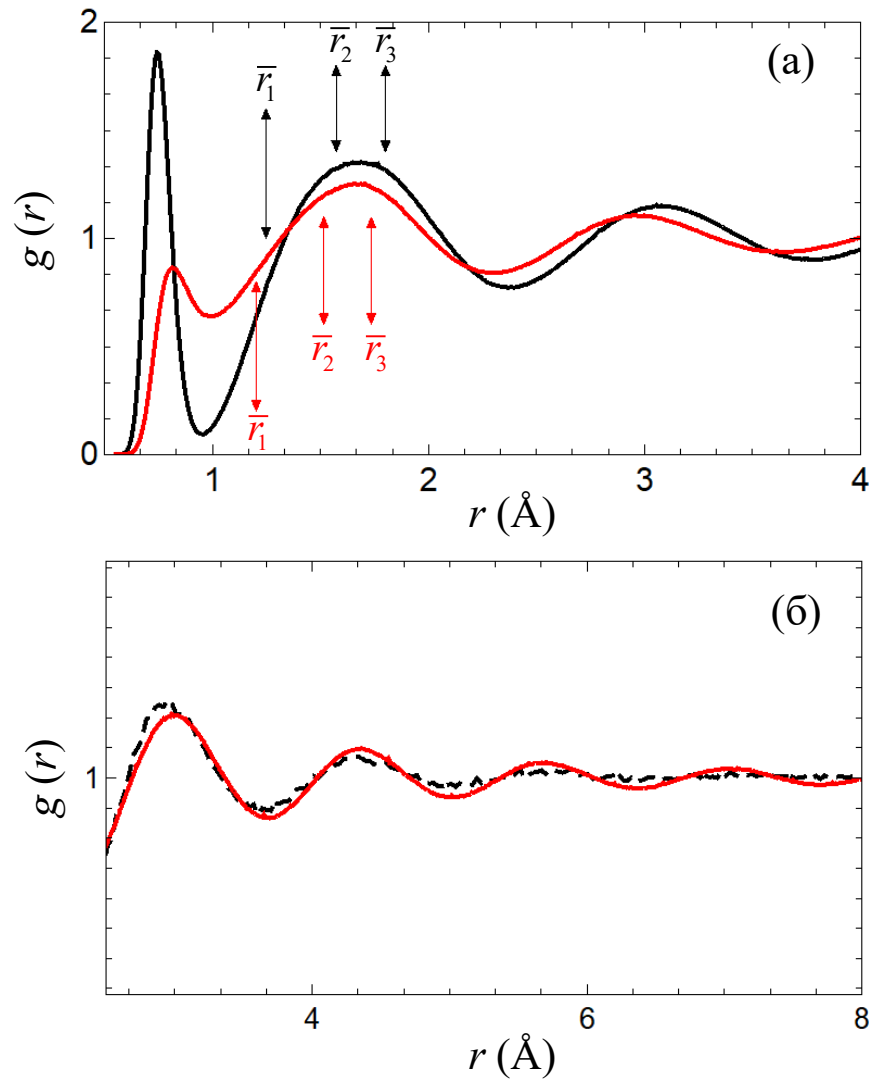


Рис. 5.3. (а) – Парные корреляционные функции плотного разогретого водорода при температуре $T = 1000$ К для двух плотностей $\rho = 0.85$ г/см^3 и 0.95 г/см^3 . Средние расстояния между протонами \bar{r}_1 , молекулами \bar{r}_2 и трехчастичными протонными комплексами \bar{r}_3 для наименьшей и наибольшей плотности показаны черными и красными стрелками соответственно. (б) – ПКФ при $T = 1000$ К и плотности 0.92 г/см^3 . Сплошная красная линия соответствует результатам расчета, полученным в рамках ТФП ; пунктирная черная линия — модель мягких сфер.

$\text{H}_2\text{-H}_2$, рассчитанному в [202] для низких температур. Таким образом, дальний порядок в разогретом плотном водороде в области фазового перехода флюид-флюид соответствует приближению мягких сфер.

Ситуация резко меняется для расстояний r , меньших 2 \AA . На рис. 5.4(а и б) представлены результаты расчета ПКФ в крупном масштабе для расстояний $r < 2 \text{ \AA}$ для двух температур и набора плотностей. Максимальные значения $g(d_{\text{H}_2})$ и близкие к нулевым значения $g(d_{\text{H}_2^+})$ и $g(d_{\text{H}_3^+})$ означают, что разогретый плотный водород является молекулярной жидкостью до фазового перехода, что полностью согласуется со всеми результатами, упомянутыми ранее. Межатомное расстояние в молекуле водорода $d_{\text{H}_2} = 0.74 \text{ \AA}$.

Межатомные расстояния в молекулярных ионах водорода H_2^+ и H_3^+ составляют $d_{\text{H}_2^+} = 1.06 \text{ \AA}$ и $d_{\text{H}_3^+} = 0.92 \text{ \AA}$, соответственно. Значения $g(d_{\text{H}_2})$ уменьшаются, а значения $g(d_{\text{H}_2^+})$ и $g(d_{\text{H}_3^+})$ резко возрастают в узком диапазоне плотностей, где происходит фазовый переход. Это означает, что количество молекул H_2 резко уменьшается при фазовом переходе и возникают структуры или кластеры с межпротонными расстояниями как у молекулярных ионов H_2^+ и H_3^+ .

Чтобы более наглядно показать, что именно данный эффект имеет место при фазовом переходе, предлагается следующая процедура. Пусть $g_1(r)$ и $g_2(r)$ соответствуют ПКФ, которые расположены наиболее близко по плотности к фазовому переходу до и после него. Результаты для функции $\Delta g(r) = g_2(r) - g_1(r)$ при различных значениях температуры показаны на рис. 5.5. Функция $\Delta g(r)$ близка к нулю при $r > 2 \text{ \AA}$. Это подтверждает вывод о том, что дальний порядок не реагирует на фазовый переход.

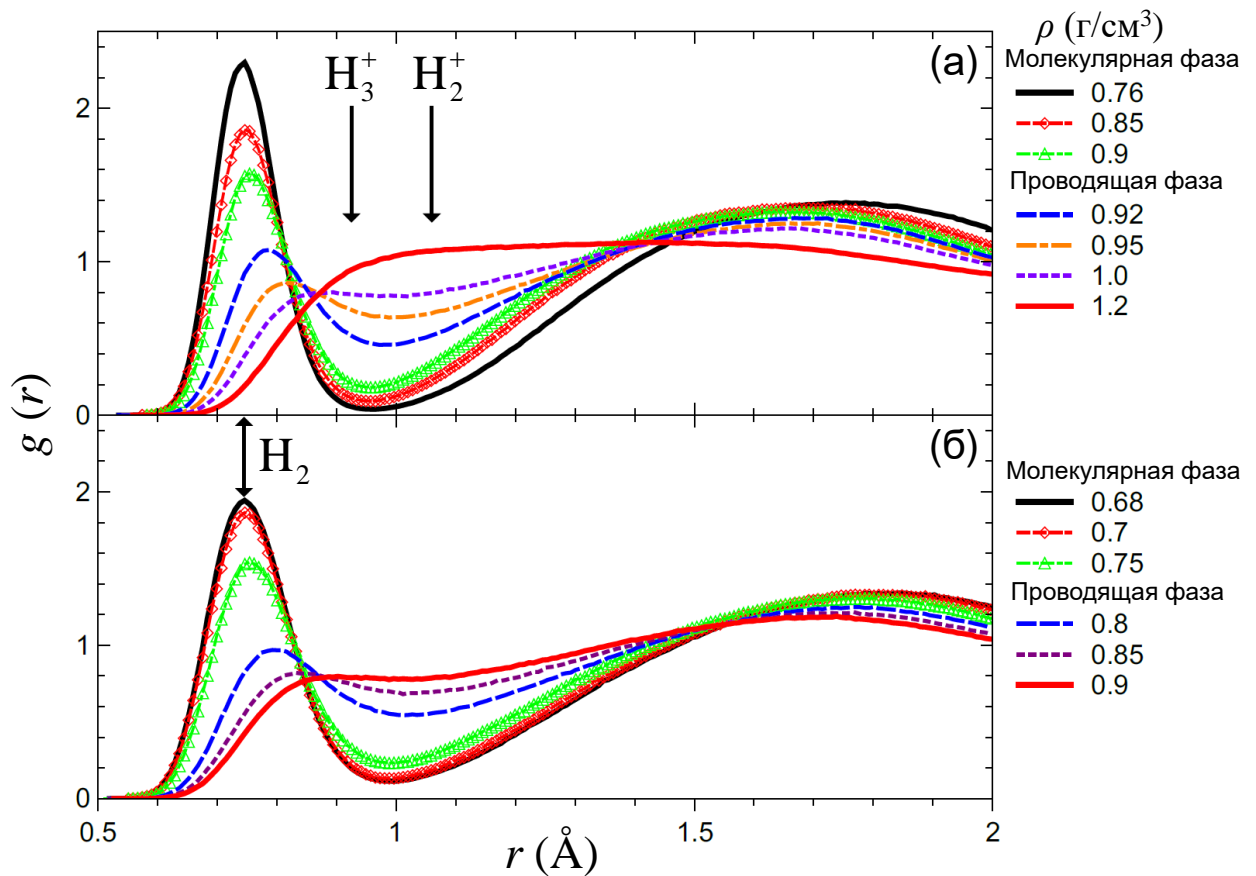


Рис. 5.4. Парные корреляционные функции разогретого плотного водорода при температурах 1000 (а) и 1500 К (б) при различных значениях плотности. Здесь и на последующих рисунках линии проводятся через рассчитанные точки для наглядности. Стрелками отмечены расстояния между протонами в H_2 ($d_{H_2} = 0.74 \text{ \AA}$), H_2^+ ($d_{H_2^+} = 1.06 \text{ \AA}$) и H_3^+ ($d_{H_3^+} = 0.92 \text{ \AA}$).

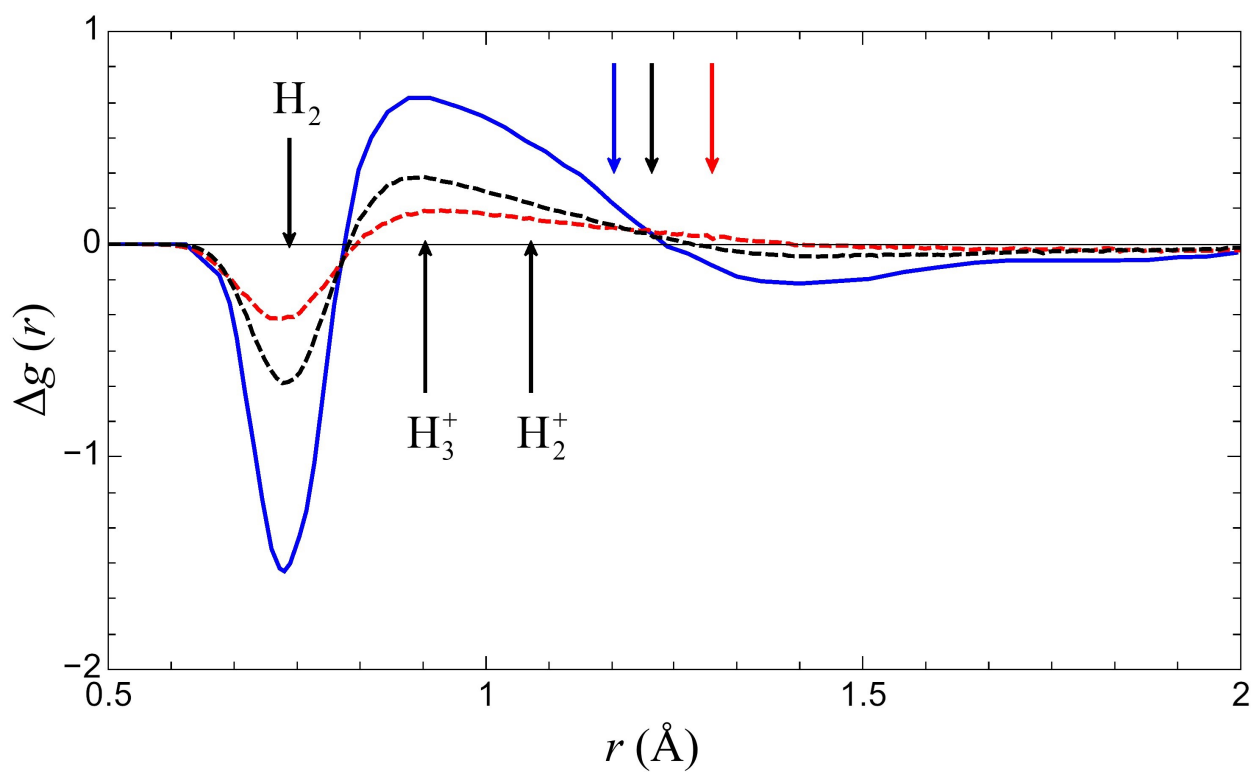


Рис. 5.5. Функции $\Delta g(r) = g_2(r) - g_1(r)$ для температур 700 К, $g_{1,06}(r) - g_{1,0}(r)$ (синяя сплошная линия); 1000 К, $g_{0,92}(r) - g_{0,9}(r)$ (черная пунктирная линия); 1500 К, $g_{0,77}(r) - g_{0,75}(r)$ (красная пунктирная линия). Нижние индексы показывают значения плотности, для которых взяты ПКФ для каждой температуры. Три цветные стрелки справа указывают на средние межатомные расстояния: цвет каждой стрелки соответствует рассматриваемой температуре.

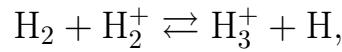
5.3.3. Механизм фазового перехода

Наиболее важным результатом рис. 5.5 является то, что функция $\Delta g(r)$ имеет глубокий минимум при $r = d_{\text{H}_2}$ и ярко выраженный максимум при $r = d_{\text{H}_3^+}$. Справа к максимуму примыкает удлиненное монотонно спадающее крыло, накрывающее своим концом расстояние $r = d_{\text{H}_2^+}$. Появление указания на образование молекулярных ионов H_2^+ неудивительно, поскольку появление таких ионов отмечено во всех химических моделях плазмы [203–206]. Однако этот процесс не рассматривается там как механизм ПФП. В данном же случае одновременно происходит два процесса: резкое уменьшение концентрации молекул H_2 (глубокий минимум при $r = d_{\text{H}_2}$) и возникновение молекулярных ионов.

Следует заметить, что механизм фазового перехода не может быть связан с простой диссоциацией молекул водорода с образованием атомов. В рамках механизма $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ должна происходить последующая ионизация атомов водорода с образованием протонов и свободных электронов, что могло бы объяснить рост электропроводности. Оценка суммарной энергии образования свободных электронов в таком двухстадийном процессе для случая разреженной плазмы дает величину необходимой энергии $18.07 \text{ эВ} = 4.47 \text{ эВ} (\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}) + 13.6 \text{ эВ} (\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + \text{e})$. А энергия образования свободных носителей заряда в процессе одностадийной ионизации молекул водорода $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{e}$ меньше, чем в первом механизме, и составляет около 15.5 эВ . Таким образом, процесс возникновения свободных электронов в случае образования молекулярных ионов H_2^+ энергетически более выгоден.

А вот то, что возникают ионы H_3^+ , причём с таким ярким максимумом на зависимости $\Delta g(r)$, стало новым и неожиданным эффектом, поскольку в химические модели этот ион не включался. Однако известно, что при частичной ионизации молекул водорода возможно образование протонного комплекса

H_3^+ в рамках обратимой реакции



которая является наиболее вероятной реакцией образования катионов H_3^+ в разреженной плазме [142].

5.3.4. Эффекты плотности

Вышеприведённые рассуждения относятся к плазме при умеренных давлениях. Отмеченные качественные закономерности должны сохраняться и при повышении давления. Эффекты плотности приводят к сильному снижению потенциалов ионизации, поэтому эти качественные закономерности могут сместиться в область температур порядка 10^3 К в согласии с ТФП расчётами.

Другим эффектом плотности является возможность группировки ионов H_3^+ в кластеры. В пользу такого предположения говорит изменение структуры молекулярного кристалла водорода с повышением давления, результаты исследования которого, по этой причине, были рассмотрены в главах 3 и 4. Как было показано в Главе 4, при переходе в проводящее атомарное состояние образуется кристаллическая структура с межпротонным расстоянием, совпадающим с таким расстоянием в ионе H_3^+ . Естественно, что кластеры такой структуры могут сохраниться в разогретом плотном водороде при плавлении кристалла. Отметим, что первые попытки найти изолированные ионы H_3^+ в разогретом плотном водороде оказались безуспешными [207]. Поэтому рис. 5.5 можно интерпретировать как указание на кластеры с межпротонным расстоянием, таким же, как в ионе H_3^+ .

5.3.5. Полная ионизация

Пик ПКФ, соответствующий среднему расстоянию между протонами \bar{r}_1 , являлся бы прямым свидетельством полной диссоциации молекул на атомы и протоны с образованием протон-электронной плазмы. Однако, никаких признаков максимума $g_2(r)$ на среднем межпротонном расстоянии на рис. 5.4 не наблюдается, а на рис. 5.5 величина $\Delta g(r)$ на таких расстояниях близка к нулю. Однако такие особенности на ПКФ наблюдаются при плотностях, значительно больших и далеких от области фазового перехода.

С целью обнаружения этих особенностей расчеты ПКФ при температуре $T = 1000$ К были проведены для диапазона плотностей 1.2–1.8 г/см³, удаленного от области фазового перехода. Первый максимум ПКФ при плотности 1.2 г/см³ не соответствует среднему расстоянию между протонами $\bar{r}_1 = (n)^{-1/3}$ (n - плотность протонов), а первый максимум $g(r)$ при $\rho = 1.25$ г/см³ точно совпадает со средним расстоянием между протонами, как видно из рис. 5.6(а). Дальнейшее сжатие приводит к смещению первого пика в сторону меньших расстояний, что в точности соответствует уменьшению среднего расстояния между протонами с увеличением плотности, как показано для плотностей 1.3 и 1.6 г/см³ на рис. 5.6(б). Следовательно, при плотности 1.25 г/см³ и давлении 367 ГПа происходит полная диссоциация протонных комплексов с образованием атомарного флюида водорода.

Таким образом, существует область плотностей от 0.92 до 1.25 г/см³ при температуре 1000 К, которая характеризуется резким возрастанием электропроводности со сложным составом свободных протонов и протонных комплексов. Влияние существования переходных связанных состояний в дейтерии при более высоких температурах также упоминается и анализируется в работах [203–206, 208]. Полученный результат также согласуется с обнаруженной в экспериментах [7, 8, 177] областью на фазовой диаграмме разогретого

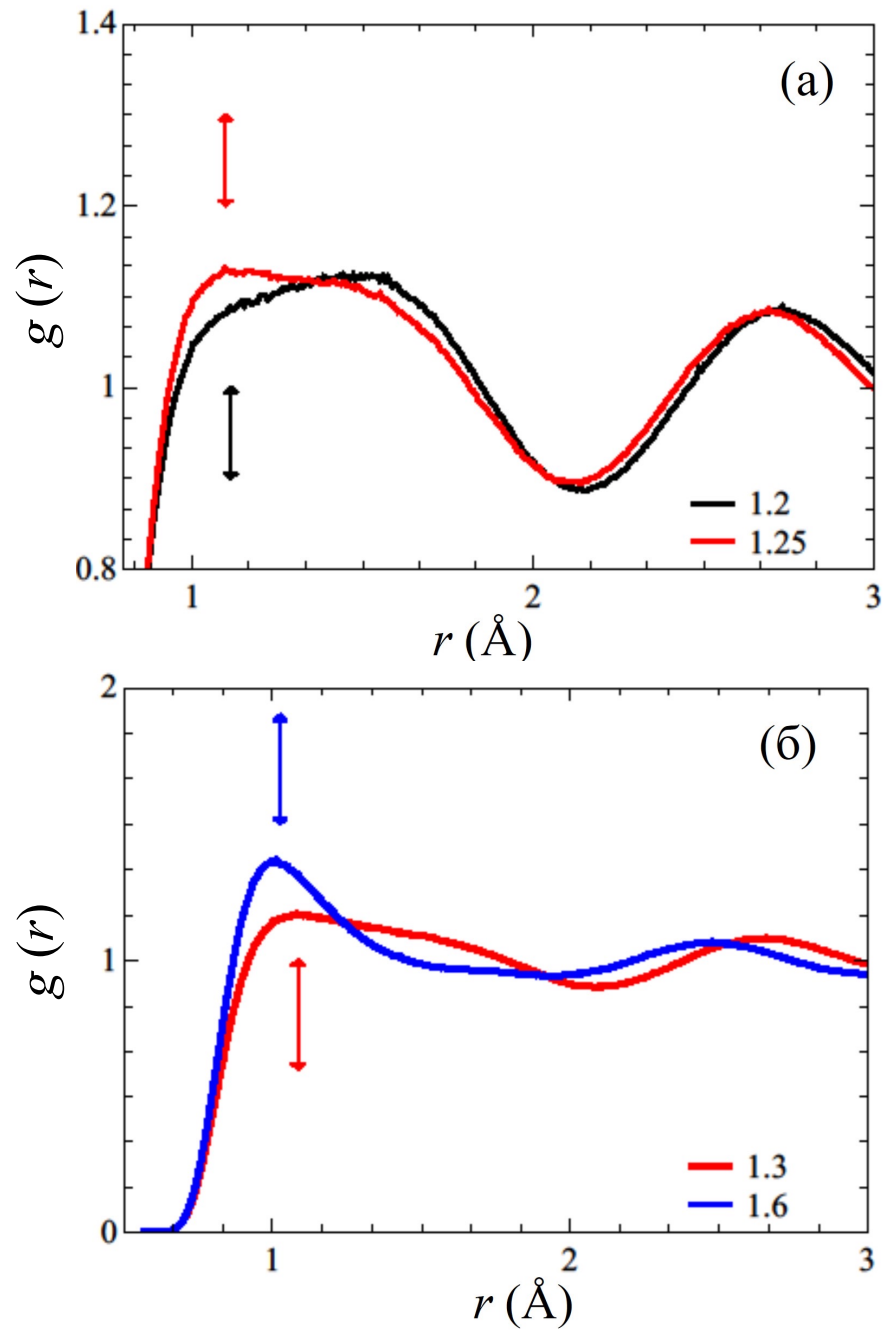


Рис. 5.6. ПКФ разогретого плотного водорода при температуре $T = 1000$ К при значениях плотности: 1.2 г/см^3 (черная линия), 1.25 г/см^3 (красная линия) (а) и 1.3 г/см^3 (красная линия), 1.6 г/см^3 (синяя линия) (б). Средние расстояния между протонами обозначены стрелками соответствующего цвета.

плотного водорода, промежуточной между молекулярным диэлектрическим и атомарным металлическим состояниями. При этом согласно результатам расчета [197–200] фазовый переход первого рода происходит на границе диэлектрического и полупроводящего состояний.

5.3.6. Тройная точка на линии плавления

В работах модели [148, 149] было выдвинуто предположение о существовании тройной точки на кривой плавления в рамках модели, предложенной в [147–149]. Экспериментальные данные, полученные к настоящему времени (рис. 5.1), уверенно подтверждают это предсказание, хотя сама тройная точка ещё не достигнута. Экстраполяция линий плавления и фазового равновесия флюид-флюид не позволяют определить положение этой точки ввиду ненадёжности этих двух экстраполяций. Вместе с тем ясно, что искомая тройная точка окажется при значительно больших давлениях, чем максимум кривой плавления в координатах $P - T$.

Экспериментально тройная точка жидкость-жидкость-твёрдое тело впервые наблюдалась в селене вблизи максимума линии плавления в работах [209, 210]. При этом эта тройная точка оказалась при меньших давлениях, чем максимум кривой плавления в координатах $P - T$. Механизм данного перехода в селене связан со структурными изменениями вследствие распада цепочек селена без наблюдаемого процесса ионизации.

Фазовые переходы жидкость-жидкость в селене и других веществах [209–217] имеют сопутствующие фазовые переходы твёрдое тело – твёрдое тело с тройной точкой твёрдое тело – твёрдое тело – жидкость на кривой плавления при более высоком давлении, чем соответствующая тройная точка жидкость – жидкость – твёрдое тело. При этом вблизи линии плавления как переход твёрдое тело – твёрдое тело, так и переход жидкость – жидкость

имеют близкую природу, т. е. сопровождаются похожими структурными изменениями. Гипотетически аналогичная ситуация может возникать и в водороде в области образования металлической фазы. Как было показано в главе 4, при переходе твердого водорода в проводящее состояние происходит распад устойчивых протонных кластеров – молекул водорода. При этом, в твердом водороде возникает структура протонов с расстоянием равным 0.92 \AA , характерным для устойчивого иона водорода H_3^+ . Таким образом, исходя из представленных результатов, можно предположить, что при плавлении полученной атомарной структуры твердого водорода в образующемся проводящем флюиде водорода также могут присутствовать протонные кластеры H_3^+ .

5.4. Заключение к главе 5

Первопринципные методы молекулярной динамики и квантового моделирования, основанные на ТФП, использованы для изучения разогретого плотного водорода в диапазоне температур и плотностей, где фазовый переход наблюдается экспериментально. Рассчитаны уравнение состояния, протон-протонная ПКФ и электропроводность. Предложены новые методы обработки ПКФ, чтобы прояснить природу и характер фазового перехода флюид-флюид. Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Фазовый переход имеет структурный характер. Причём резкие изменения испытывает только ближний порядок. Все события фазового перехода происходят в объёмах, занятых отдельными молекулами H_2 .
2. При фазовом переходе резко уменьшается количество молекул H_2 и взамен возникают протонные комплексы с межатомными расстояниями как в молекулярных ионах H_2^+ и H_3^+ . Фазовый переход имеет электронную природу, поскольку связан с локальной частичной ионизацией мо-

лекул H_2 . Ионизационная природа является типичной для плазмы и механизма ПФП. Однако изменение электронной структуры разогретого плотного водорода приводит и к структурным изменениям, поскольку расстояния между протонами в ионах H_2^+ и H_3^+ больше, чем в молекуле H_2 . Следует подчеркнуть, что эти расстояния не изменяются с увеличением плотности ионизированной фазы при дальнейшем увеличении давления разогретого плотного водорода.

3. Сопоставление результатов моделирования и данных эксперимента указывает на то, что положение ПФП во флюиде водорода может быть соотнесено с границей полупроводник-диэлектрик (или полуметалл-диэлектрик). При этом наблюдается частичная диссоциация и ионизация молекул водорода, сопровождающееся ростом электропроводности. Последующее образование металлического атомарного флюида может происходить непрерывным образом.
4. Фазовый переход первого рода, приводящий к образованию проводящего состояния при сжатии, возникает и в кристаллическом водороде. При этом образуется атомарная решетка с расстоянием, совпадающим с межатомным расстоянием в молекулярном ионе H_3^+ , которое не изменяется при сжатии. По аналогии с фазовыми переходами жидкость-жидкость данное свойство также указывает на ионизацию в переходе во флюиде водорода и механизм ПФП.

Метастабильный разогретый плотный водород

Существование метастабильных состояний, сопровождающих ПФП [147–149], показано в работах [148, 218], где фазовый переход исследуется в рамках простой химической модели. Рассчитанная изотерма отличается от классического профиля Ван-дер-Ваальса относительно небольшим скачком плотности и наклонной формой со значительным перекрытием из-за плотности метастабильной и равновесной ветвей изотерм. Современная химическая модель дает качественно тот же результат [219].

Вопросы, связанные с наличием скачка плотности на изотерме и процессом образования проводящего состояния во флюиде водорода, по-прежнему остаются объектом активных дискуссий [6]. Несмотря на то, что в большинстве теоретических исследований предполагается, что это является фазовым переходом первого рода [11–13, 16, 17, 23, 166, 180, 181, 197–200], результаты измерений не дают окончательного ответа. Некоторые эксперименты показывают характерные черты фазового перехода первого рода [2–5, 7, 8, 158, 173, 176], в то время как в других случаях отмечается только резкое увеличение проводимости и коэффициента отражения [1, 153, 169, 170]. Таким образом, указание на наличие метастабильных состояний становится важным доводом в пользу того, что речь идет о фазовом переходе первого рода.

Теоретические работы, рассмотренные в Главе 5, использующие первопринципные методы моделирования, не затрагивают вопрос исследования области существования метастабильных состояний при расчете уравнения состояния разогретого плотного водорода. В настоящей главе описан метод получения метастабильных состояний при моделировании плотного разогретого водорода с использованием КМД в рамках ТФП, представлены результаты

расчета изотерм, а также ПКФ и электропроводности вдоль рассматриваемых изотерм, с учетом метастабильных состояний. Также рассматривается зависимость плазменной частоты от плотности водорода в области фазового перехода.

6.1. Метод расчета метастабильной ветви изотермы в рамках ТФП

В рамках методов КМД и ТФП метастабильные состояния разогретого плотного водорода при образовании проводящей фазы были получены в работах [140, 141].

Как было показано ранее в Главе 5, при сжатии и образовании проводящей фазы разогретого плотного водорода наблюдается распад молекул. Значение первого пика ПКФ резко уменьшается при фазовом переходе как это можно заметить из рис. 6.1, на котором представлено изменение ПКФ при сжатии вдоль изотермы 700 К (примеры ПКФ для других температур были представлены ранее на рис. 5.5).

В диапазоне плотностей, в котором наблюдается плато на изотерме (в двухфазной области) возникают переходы из молекулярной фазы в ионизированную и обратно вдоль МД траектории. Как показывают данные, представленные на рис. 6.2, колебания давления и значения первого пика ПКФ скоррелированы. Экстремумы давления и значения ПКФ при $r = 0.74 \text{ \AA}$ соответствуют одним и тем же моментам времени. Максимумы данных параметров соответствуют молекулярной фазе, а минимумы — немолекулярному состоянию.

В качестве стартовой точки для расчета молекулярной метастабильной ветви изотермы выбирается конфигурация на МД траектории в момент времени, соответствующий молекулярному состоянию. Далее уменьшается раз-

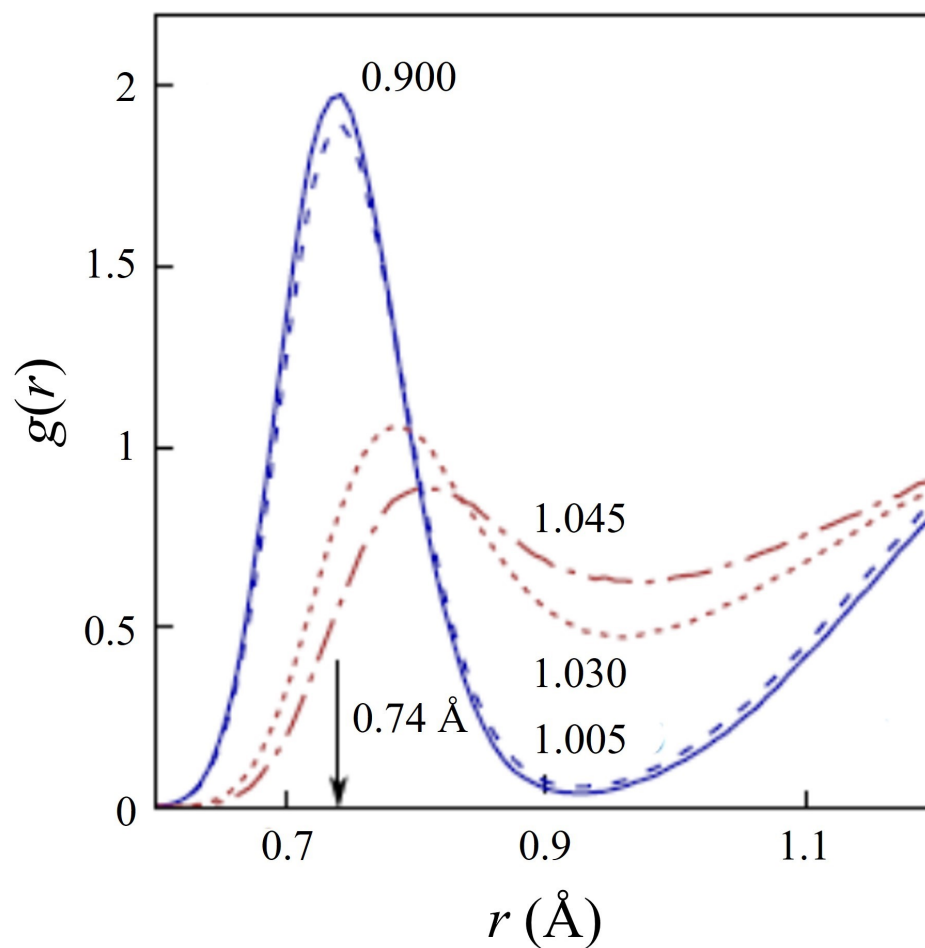


Рис. 6.1. ПКФ при различных значениях плотности при $T = 700$ К. Синие линии соответствуют молекулярной фазе, красные — ионизованной фазе. Числами обозначены значения плотности в г/см^3 .

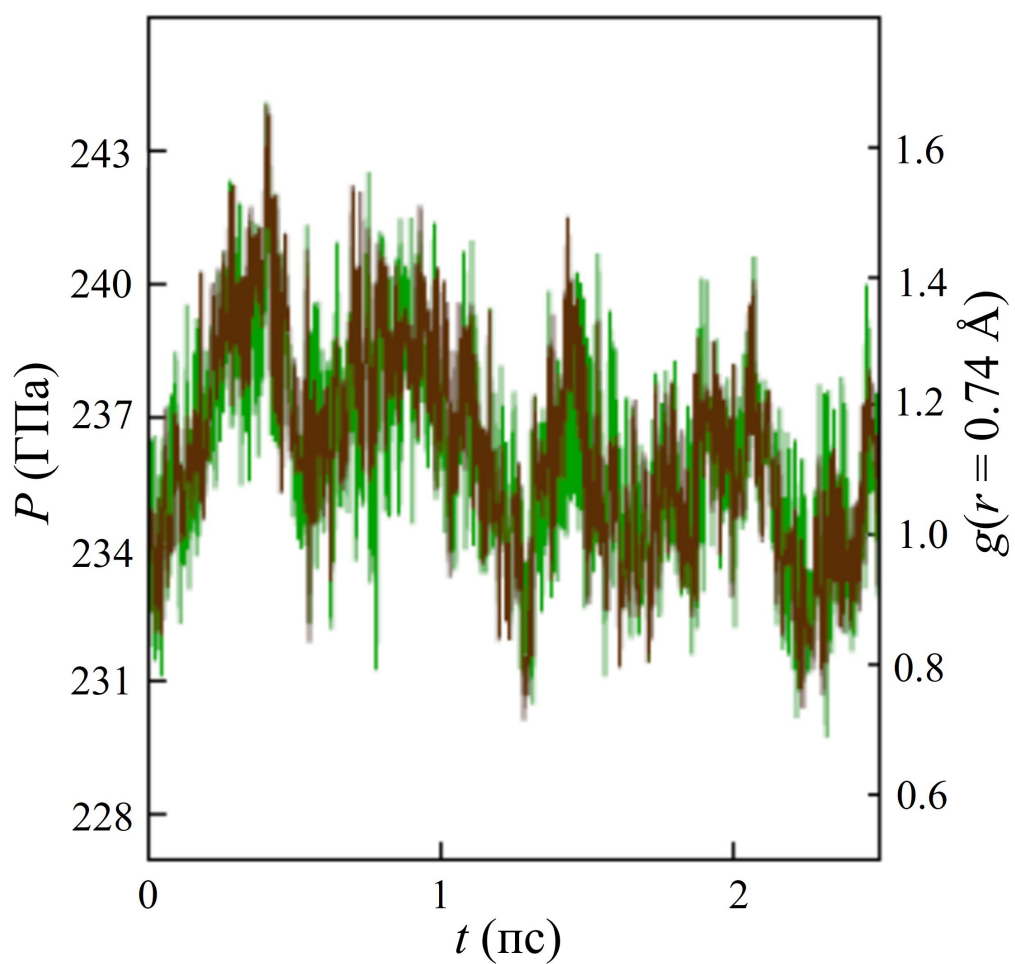


Рис. 6.2. Зависимость от времени давления (коричневая линия) и первого пика ПКФ (зеленая линия) при $T = 700 \text{ K}$ и $\rho = 1.025 \text{ г/см}^3$

мер расчетной ячейки, что соответствует увеличению плотности, и проводится релаксация при постоянном объеме. Полученную таким образом конфигурацию, выведенную на равновесие, можно использовать как стартовую для следующей точки на изотерме. Последовательно увеличивая плотность на 0.5 – 2.0% и релаксируя каждую новую конфигурацию, можно воспроизвести всю молекулярную метастабильную ветвь изотермы.

Для того, чтобы при релаксации система сохранилась в метастабильном молекулярном состоянии и не перешла на стабильную немолекулярную ветвь изотермы, необходимо проводить расчет в микроканоническом ансамбле, т. е. без термостата. В данном случае термостат действует как дополнительное возмущение, сокращающее время жизни метастабильных состояний. На рис. 6.3 показано изменение давления в двухфазной точке для двух траекторий с термостатом и без него. Водород переходит из одной фазы в другую в первом случае, а во втором — остается молекулярным. Важно, что траектория в последнем случае начинается на пике давления, то есть исходная конфигурация соответствует молекулярной фазе.

При расчетах с выключенным термостатом необходимо отслеживать дрейф температуры. Величина для изменения температуры равная 20 К рассматривалась как допустимая в данной работе. При этом изменение температуры может явиться возмущением, которое приведет к потере метастабильности. Эту проблему можно решить включением термостата на короткое время (менее 0.5 пс) или выбором другой начальной конфигурации. Флюид водорода может оставаться в метастабильном молекулярном состоянии при релаксации в каноническом ансамбле, но с большей вероятностью перейдет в ионизованное состояние.

Потеря метастабильности происходит, как правило, после изменения объема ячейки, поскольку это также является возмущением. В таком случае также следует попробовать выбрать другую начальную конфигурацию. Сле-

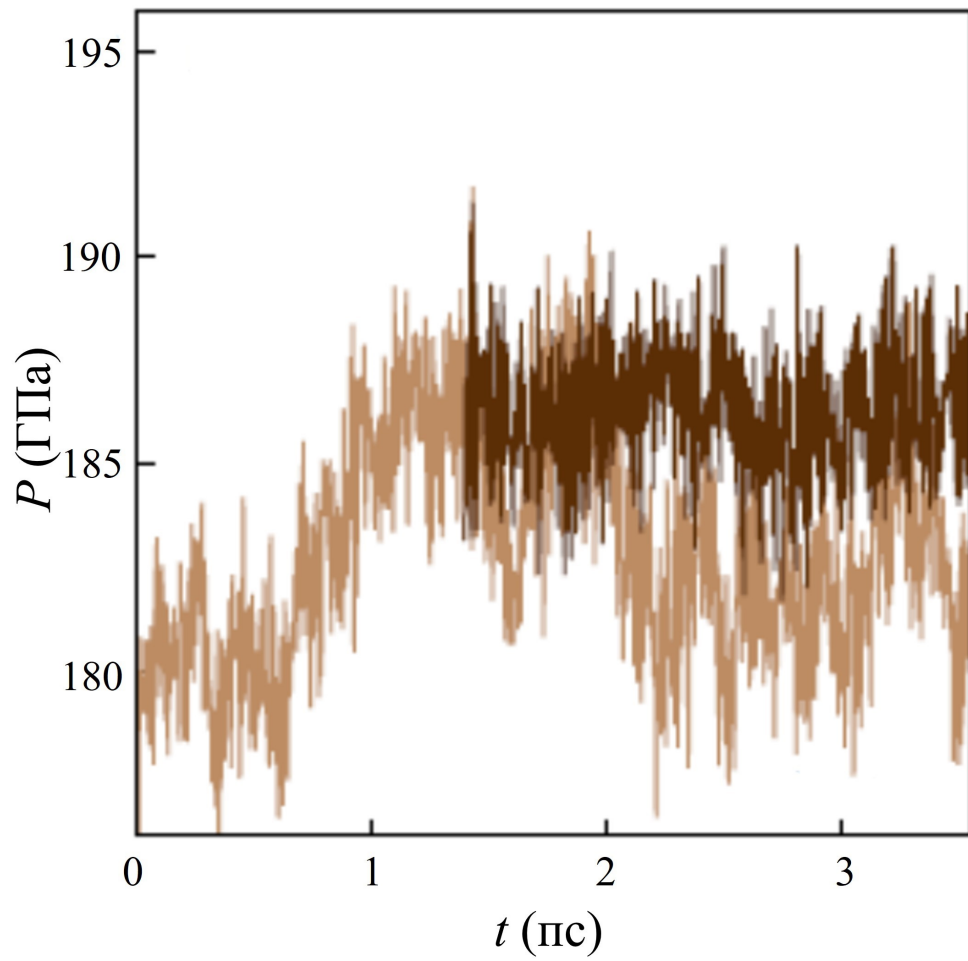


Рис. 6.3. Зависимость от времени давления при $T = 1000$ К и $\rho = 0.91$ г/см³: с термостатом (светлая линия) и без термостата (темная линия)

дует заметить, что приближение к крайним точкам спинодали на изотермах довольно распространенная процедура при моделировании систем Леннарда-Джонса и других систем, где межчастичные силы вычисляются как производные от потенциальной энергии по расстояниям. Однако, в рамках используемого подхода силы вычисляются по теореме Геллмана-Фейнмана на каждом этапе численного интегрирования уравнений Ньютона. Эта процедура вносит дополнительные возмущения, которые могут ограничить возможности моделирования короткоживущих метастабильных состояний. В данном случае такое ограничение может привести к невозможности дойти до границ спинодали.

6.2. Метастабильные состояния на изотерме

Результаты расчета изотерм разогретого плотного водорода (зависимость давления P от удельного объема $1/\rho$) для четырех температур 700, 1000, 1500 и 2000 К представлены на рис. 6.4. Молекулярные метастабильные ветви получены на изотермах 700 и 1000 К (выделены красным).

Метастабильная и стабильная ветви при заданной плотности отличаются друг от друга по давлению на величину $\Delta P = 15$ ГПа. Время жизни метастабильного состояния уменьшается с ростом числа атомов в расчетной ячейке, так как увеличение объема увеличивает вероятность появления центров зародышеобразования фаз с высокой плотностью. Это приводит к тому, что, как видно из рис. 6.4, размер метастабильной области несколько уменьшается при росте количества частиц.

Из рис. 6.4 также можно заметить, что модуль производной давления по объему не уменьшается вдоль метастабильных ветвей. Отсутствие "выползания" изотермы указывает на существование метастабильных состояний при более высоких давлениях, которые ближе к спинодали. Эти состояния не

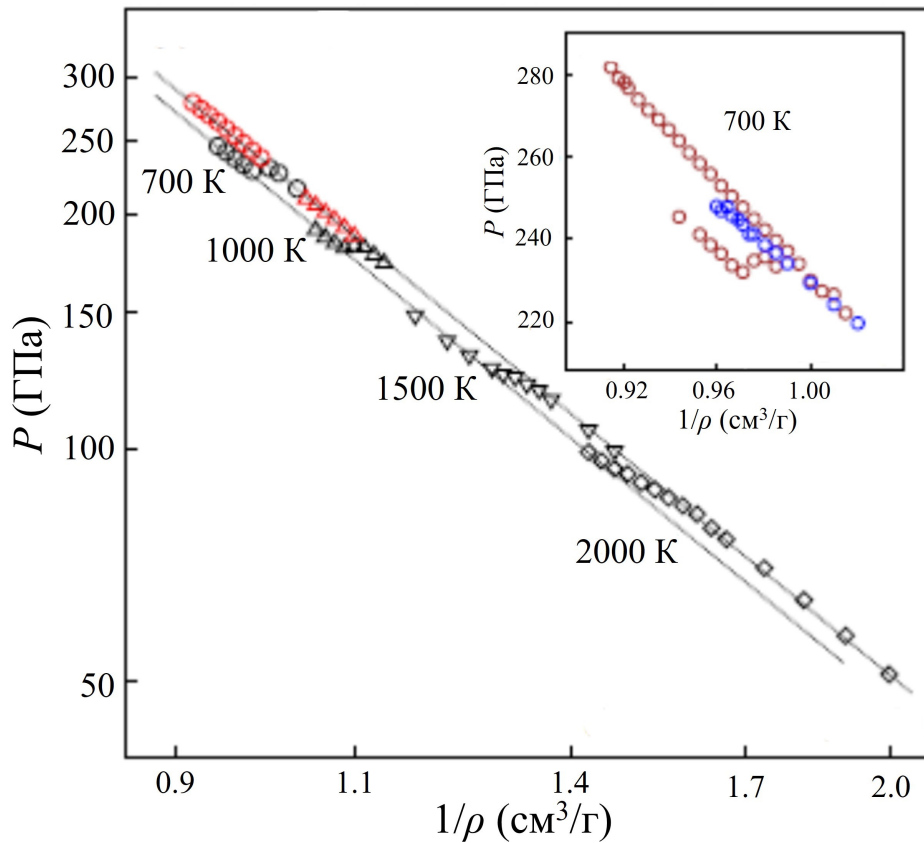


Рис. 6.4. Уравнение состояния разогретого плотного водорода в двойном логарифмическом масштабе. Метастабильные состояния выделены красным. На вставке показаны результаты расчета изотермы водорода при 700 К для разного числа частиц: 512 (красные кружки) и 1024 (синие кружки).

удалось получить по причинам, указанным выше.

Изотермы равновесного и метастабильного состояний одной и той же фазы лежат вдоль одних и тех же линий для разных температур (пунктирные линии на рис. 6.4). Эти линии совпадают с бинадалью докритической температуры, и разница давлений между ними экспоненциально уменьшается по абсолютной величине с ростом температуры. Близость и почти параллельность (в двойном логарифмическом масштабе) двух пунктирных линий сохраняют неопределенность критической температуры в пределах нескольких тысяч Кельвин.

Следует также отметить слабую зависимость давления от температуры вне области фазового равновесия. Согласно формуле (1.23), давление состоит из двух слагаемых — ионной и электронной составляющих. Ионный вклад — давление идеального газа, а электронная составляющая рассчитывается на основе потенциала взаимодействия. Хотя первый член линеен с температурой, он намного меньше второго из-за высокой плотности водорода. Электронная составляющая зависит от температуры только через заселенность электронных уровней. Поскольку температура намного ниже энергии Ферми, ее влияние на величину давления невелико. При этом температура заметным образом влияет на давление фазового равновесия.

6.3. Электропроводность

Для того, чтобы прояснить природу фазового перехода во флюиде водорода, был проведен расчет зависимости статической электропроводности от удельного объема в области параметров фазового перехода. Результаты расчета вдоль трех изотерм 700, 1000 и 1500 К представлены на рис. 6.5(а). Резкое изменение проводимости в узком диапазоне плотностей коррелирует с уменьшением количества молекул водорода, на что, как видно из рис. 6.5(б),

указывает падение значения ПКФ в первом пике в том же диапазоне плотностей.

Проводимость резко возрастает (более чем четыре порядка) в узком диапазоне плотностей при образовании немолекулярной фазы, что в совокупности с изменением структуры, связанным, как было показано ранее в Главе 5, с образованием протонных кластеров с межатомным расстоянием как в ионах H_2^+ и H_3^+ , указывает на ионизационный механизм фазового перехода в разогретом плотном водороде.

Молекулярная структура водорода вдоль метастабильных ветвей также подтверждается формой ПКФ. Высота первых пиков ПКФ метастабильного молекулярного водорода заметно больше, чем у равновесного ионизированного состояния при той же плотности (рис. 6.5(б)).

Значения электропроводности также указывают на сохранение молекулярной структуры на метастабильных ветвях. Не смотря на то что вдоль метастабильных ветвей изотермы наблюдается рост значений проводимости, все еще существует разница в несколько порядков между равновесным ионизированным и метастабильным молекулярным состояниями (рис. 6.5(а)).

Следует заметить, что крайне правые точки на метастабильной ветви изотермы 700 К превышают значение $2000 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$, которое в работе [1] рассматривалось как граница образования металлического состояния. Данный результат указывает на образование метастабильного металлического молекулярного флюида водорода аналогично упомянутому ранее в Главе 3 металлическому состоянию в метастабильном молекулярном кристалле водорода.

Метастабильные состояния и скачок плотности не обнаружены на изотермах 1500 и 2000 К. Однако, как видно из рис. 6.5(а), при $T = 1500$ К наблюдается резкое возрастание электропроводности на четыре порядка в относительно узкой области плотностей.

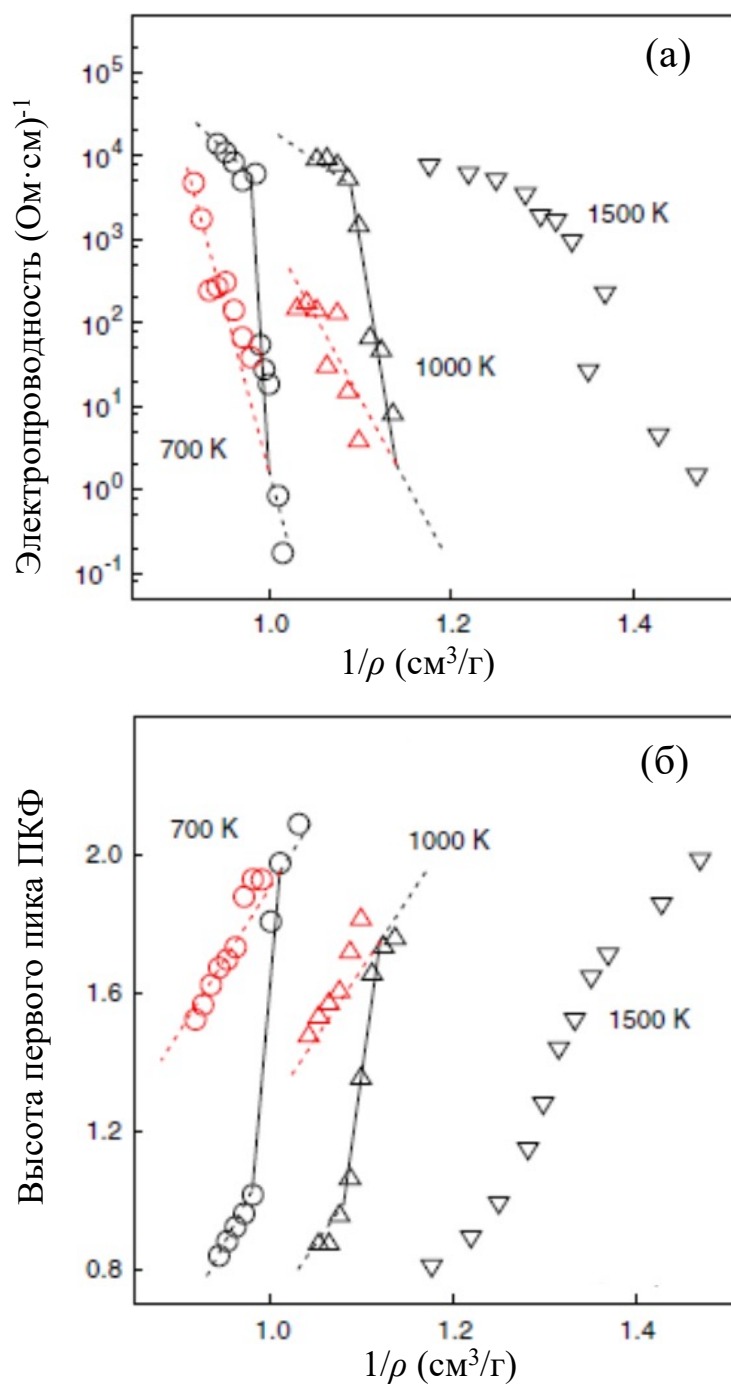


Рис. 6.5. Статическая электропроводность (а) и высота первых пиков ПКФ (б) вдоль изотерм. Метастабильные состояния выделены красным. Пунктирные линии проведены для наглядности через одну и ту же фазу. Сплошными линиями обозначено резкое возрастание в двухфазной области.

6.4. Плазменная частота

Проведен расчет зависимости плазменной частоты ω_p от плотности с использованием метода, описанного в разделе 2.2 по формуле (2.15). Результаты при температуре 1500 К представлены на рис. 6.6. Величины ω_p для каждого значения плотности усреднены по конфигурациям вдоль МД траектории. Следует заметить, что рассматриваемая величина заметным образом флуктуирует на что указывает величина дисперсии при плотности 0.73 г/см^3 .

Видно, что при переходе разогретого плотного водорода в немолекулярное состояние вместе с электропроводностью также резко возрастает плазменная частота, что с учетом выражения (2.14) указывает на увеличение концентрации свободных электронов. Таким образом, разогретый плотный водород при исследуемых параметрах плотности и температуры можно рассматривать как плазму. Вид зависимости плазменной частоты от плотности является дополнительным указанием на ионизационный механизм фазового перехода в разогретом плотном водороде.

6.5. Линия Видома

На фазовой диаграмме линия сосуществования фаз завершается в критической точке, и различные параметры продолжают непрерывное изменение за пределами области равновесия фаз. Однако, эти параметры также могут иметь особенности в области, близкой к критической точке [220, 221]. Например, могут появиться экстремумы вторых производных термодинамического потенциала Гиббса, такие как коэффициент сжимаемости, коэффициент теплового расширения, теплоемкость или другие функции [222–224].

Эти особенности на фазовой диаграмме в плоскости давление-температура начинаются от критической точки и образуют так называемую линию Ви-

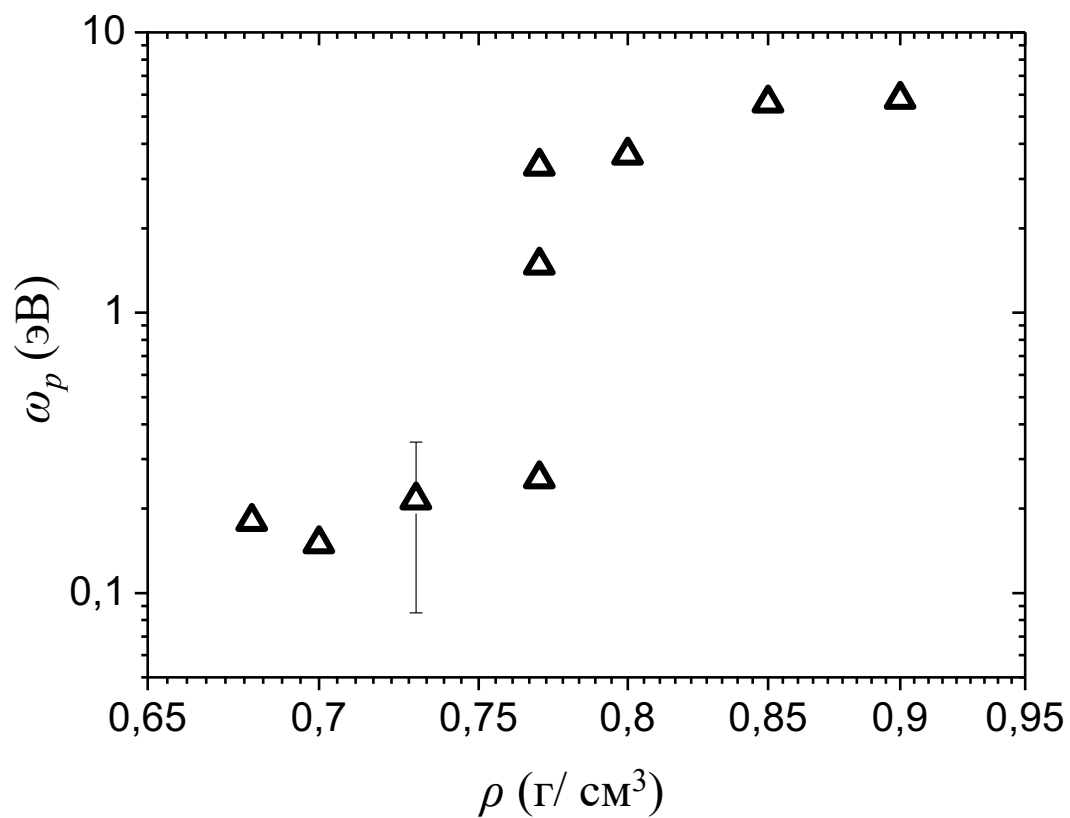


Рис. 6.6. Зависимость плазменной частоты от плотности водорода при температуре 1500 К. При плотности 0.73 г/см^3 обозначен диапазон изменений значений величины ω_p при расчете для различных конфигураций.

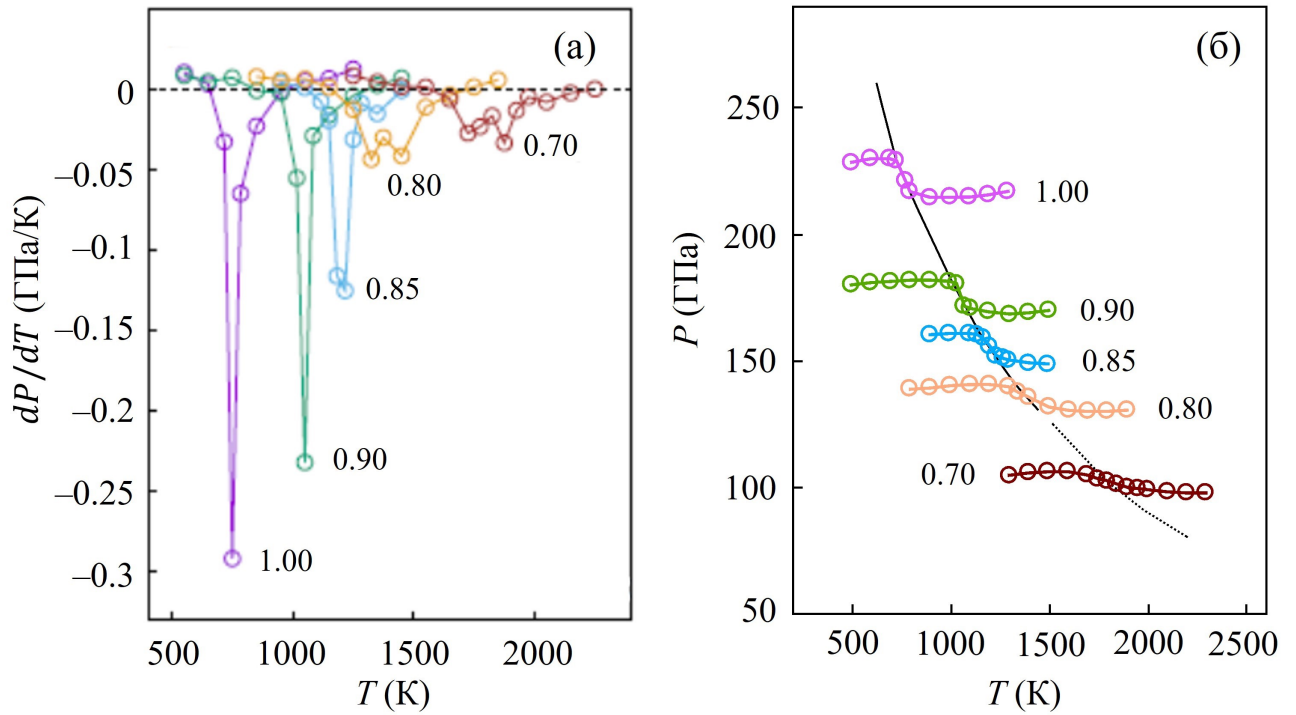


Рис. 6.7. Производные давления по температуре (а) и давления (б) вдоль изохор (плотности обозначены числами).

дома, которая может варьировать в зависимости от конкретного параметра, и возможно построение целой серии таких линий. В работах [140, 141] рассматриваются минимумы производных давления по температуре (см. рис.,6.7(а)) вдоль изохор, а также линии фазового равновесия (см. рис.,6.7(б)). Вычисленные изохоры выглядят как практически горизонтальные линии для каждой фазы в плоскости давление-температура. Это объясняется тем, что давление, как было упомянуто ранее, вне области фазового равновесия слабо зависит от температуры.

Оценки критической температуры для флюида водорода различаются в разных теоретических исследованиях, даже при использовании одного и того же метода расчета: 1500 К [23] и 4000 К [197, 198]. В ранних работах также предсказывается значение 1000 К для критической температуры на основе химической модели плазмы [147]. Результаты, представленные на рисунках 6.8 и 6.7, находятся в соответствии с этим диапазоном. Тем не менее, точность

всех методов не позволяет однозначно определить значение критической температуры, так как неопределенная область между правой частью (линия Видома) и левой частью (фазовое равновесие) кривой на рисунке 6.7(б) является довольно растянутой. Точные параметры критической точки остаются неопределенными из-за небольших отличий в давлениях на рис. 6.7(б) или, как ранее было показано, в удельных объемах на рис. 6.4 вдоль линий Видома и фазового равновесия вблизи критической точки.

6.6. Метастабильные состояния в рамках химической модели плазмы

Химическая модель плазмы — приближение, в котором изначально система делится на атомы, молекулы, атомные и молекулярные ионы и электроны. Концентрации частиц находятся из решения системы уравнений ионизационного и химического равновесий с учётом взаимодействия между частицами. На рис. 6.8 сопоставлены изотермы разогретого плотного водорода при температурах 700 и 1000 К, обсуждаемые выше, и результаты, полученные в рамках различных химических моделей плазмы [148, 218, 219]. Видно, что представленные изотермы имеют качественно схожий вид. Далее рассмотрим более подробно результаты химической модели плазмы.

6.6.1. Химическая модель Нормана-Старостина

В серии работ [147–149, 218] использовалась простейшая химическая модель плазмы: (а) атомы – идеальный газ, (б) дальнедействующее эффективное кулоновское притяжение между зарядами берётся в приближении Дебая-Хюккеля, (в) короткодействующее квантовое отталкивание электронов от ионов учитывается в приближении второго вириального коэффициента Ве-

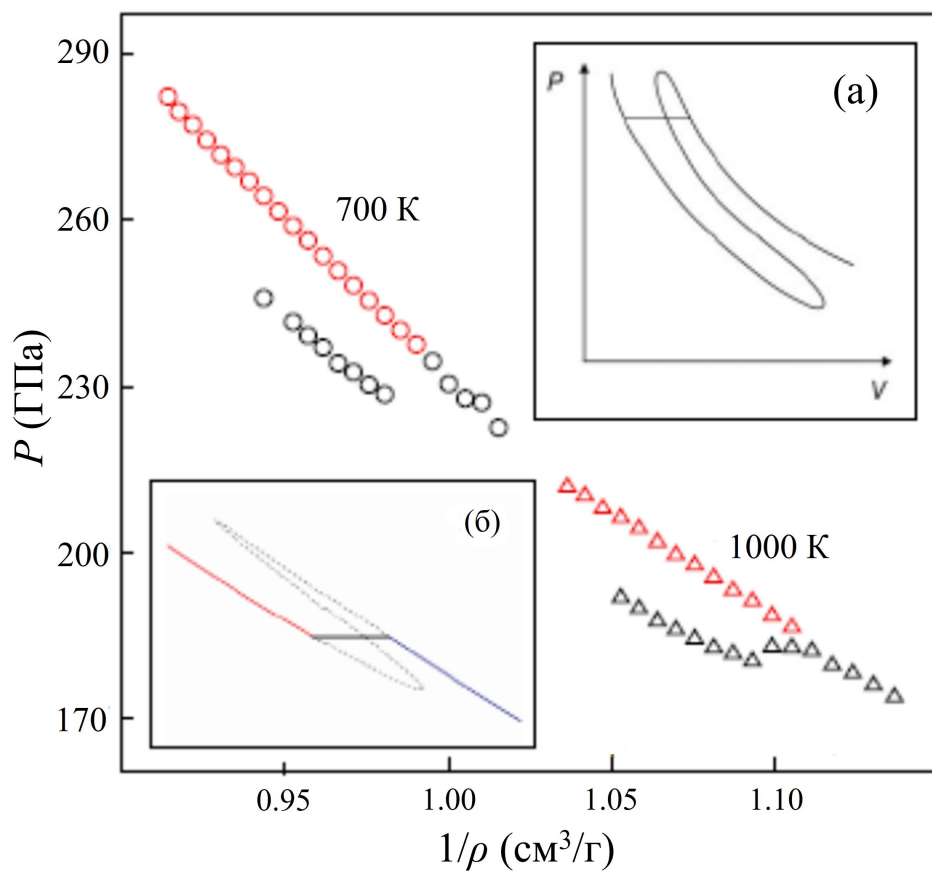


Рис. 6.8. Изотермы флюида водорода. Метастабильные состояния выделены красным. Вставки (а) и (б) — результаты расчетов [148, 218] и в [219] соответственно.

денова-Ларкина. Соответствующее выражение для вклада в свободную энергию на единицу объема, отличного от идеального газа, имеет вид

$$\frac{\Delta F}{nk_B T} = -\frac{2}{3}\pi^{1/2}\gamma^{3/2}(1 - 0.075\lambda\kappa), \quad (6.1)$$

где $\gamma = e^2 n_e^{1/3} / k_B T$ - параметр неидеальности, $n = n_e + n_i$ - суммарная концентрации зарядов (электронов и однократно заряженных ионов), λ - длина волны де Бройля электрона, κ^{-1} - дебаевский радиус. В данном случае фазовый переход является результатом конкуренции сил дальнегодействующего эффективного кулоновского притяжения, короткодействующего эффективно-го квантового отталкивания электронов от ионов и температуры, аналогично уравнению ван-дер-Ваальса.

В работе [147] было показано, что критерий термодинамической устойчивости $(\partial P / \partial V)_T < 0$ для рассматриваемой химической модели можно свести к неравенству

$$(\partial n_a / \partial n_i)_T \geq 0, \quad (6.2)$$

где n_a - концентрация атомов. Полученный результат позволил исследовать термодинамическую устойчивость рассматриваемой системы по уравнению ионизационного равновесия (уравнению Саха), которое в данном случае с учетом (6.1) принимает вид

$$n_a = n_i^2 \frac{\Sigma_a}{2\Sigma_i} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{I}{k_B T} - 2\pi^{1/2}\gamma^{3/2}(1 - 0.1\lambda\kappa) \right], \quad (6.3)$$

где Σ_a и Σ_i - статистические суммы атомов и ионов соответственно, I - энергия ионизации изолированного атома.

Связь между производными $(\partial P / \partial V)_T$ и $(\partial n_a / \partial n_i)_T$ согласно [147] имеет вид

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N_i, N_a} = -\frac{n_a k T}{V^2} \left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i} \right)_T \left(1 + \frac{n_i}{n_a} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{\partial n_a}{\partial n_i} \right)_T \right]^{-1}, \quad (6.4)$$

где N_a и N_i - количество атомов и ионов соответственно. Из выражения (6.4) возникает дополнительное к (6.2) условие устойчивости

$$(\partial n_a / \partial n_i)_T < -1. \quad (6.5)$$

Совокупность условий (6.2) и (6.5) указывает на существование изолированного участка метастабильных состояний, как это видно из формы изотермы, представленной на рис. 6.8 (вставка (а)) [218]. Физический смысл возникновения изолированного участка метастабильных состояний связан с очень резким спадом n_a с ростом n_i на этом участке. При этом, как ван-дер-Ваальса, так и все остальные петли $P(V)$ являются однозначными функциями (см. рис. 6.14) в отличие от результата химической модели плазмы (рис. 6.8(а)).

6.6.2. Паде аппроксимация

В [148] замечено, что с точностью первого порядка малости величины $\lambda\kappa$ к формуле 6.1 справедливо выражение

$$\frac{\Delta F}{nk_B T} = -\frac{2}{3}\pi^{1/2}\gamma^{3/2}\frac{1}{1 + 0.075\lambda\kappa}, \quad (6.6)$$

которое используется в теории электролитов. Выражения (6.1) и (6.6) дают очень разные результаты для плазмы. Поэтому в методических целях рассмотрим простую модельную аппроксимацию Паде вида

$$\frac{\Delta F}{nk_B T} = -\frac{2}{3}\pi^{1/2}\gamma^{3/2}\frac{1 - \alpha C \lambda\kappa}{1 + \beta C \lambda\kappa}, \quad (6.7)$$

где $\alpha + \beta = 1$, $C = 0.075$. Для методических расчётов выбрано $\alpha = 0.4$ (эффект трехзначности изотермы имеет место при $\alpha < 0.5$). Из (6.7) следует уравнение ионизационного равновесия

$$n_a = \frac{1}{4\sqrt{\pi}} \left(\frac{k_B T}{e^2} \right)^3 x^6 \left(\frac{k_B T}{Ry} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{I}{k_B T} - \varphi \right], \quad (6.8)$$

где $x = \pi^{1/3}\gamma$, потенциал ионизации выбран равным $I = 3.89$ эВ. Понижение потенциала ионизации φ в рамках модели (6.7) принимает вид

$$\varphi = \frac{2x^{3/2}}{\left(1 + \beta C_1 (k_B T / Ry)^{1/2} x^{3/2}\right)^2} \times \left[1 + C_1 \left(\frac{k_B T}{Ry}\right)^{1/2} x^{3/2} \left(\beta - \alpha - \frac{1}{3}\right) - \alpha \beta C_1^2 \left(\frac{k_B T}{Ry}\right) x^3\right], \quad (6.9)$$

где $Ry = 13.6$ эВ - постоянная Ридберга, $C_1 = 0.385$. Из (6.7) и (6.8) получаем уравнение состояния

$$P = n_a kT + nkT \times \left[1 - \frac{1}{3} x^{3/2} \left(1 - \frac{1 + C_1 (kT/Ry)^{1/2} x^{3/2} (\beta - \alpha - 1) + 5\alpha \beta C_1^2 (kT/Ry) x^3}{\left(1 + \beta C_1 (kT/Ry)^{1/2} x^{3/2}\right)^2}\right)\right]. \quad (6.10)$$

Примеры результатов расчётов изотерм $P(V)$ по формулам (6.8) – (6.10) приведены на рис. 6.9 для трёх температур. Видно, что полученные зависимости подтверждают все особенности изотерм, которые обсуждались ранее.

Для тех же значений температуры, что и на рис. 6.9, на рис. 6.10 представлены зависимости концентрации атомов от концентрации ионов, рассчитанные по формуле (6.8). Из рисунков 6.9 и 6.10 также видно, что изолированный участок метастабильных состояний на изотерме возникает при выполнении условия (6.5).

6.6.3. Современные химические модели

Более сложная химическая модель была применена к водородной плазме в [219]. Плазма водорода описывается как равновесная смесь взаимодействующих между собой атомов, молекул, атомных и молекулярных ионов и

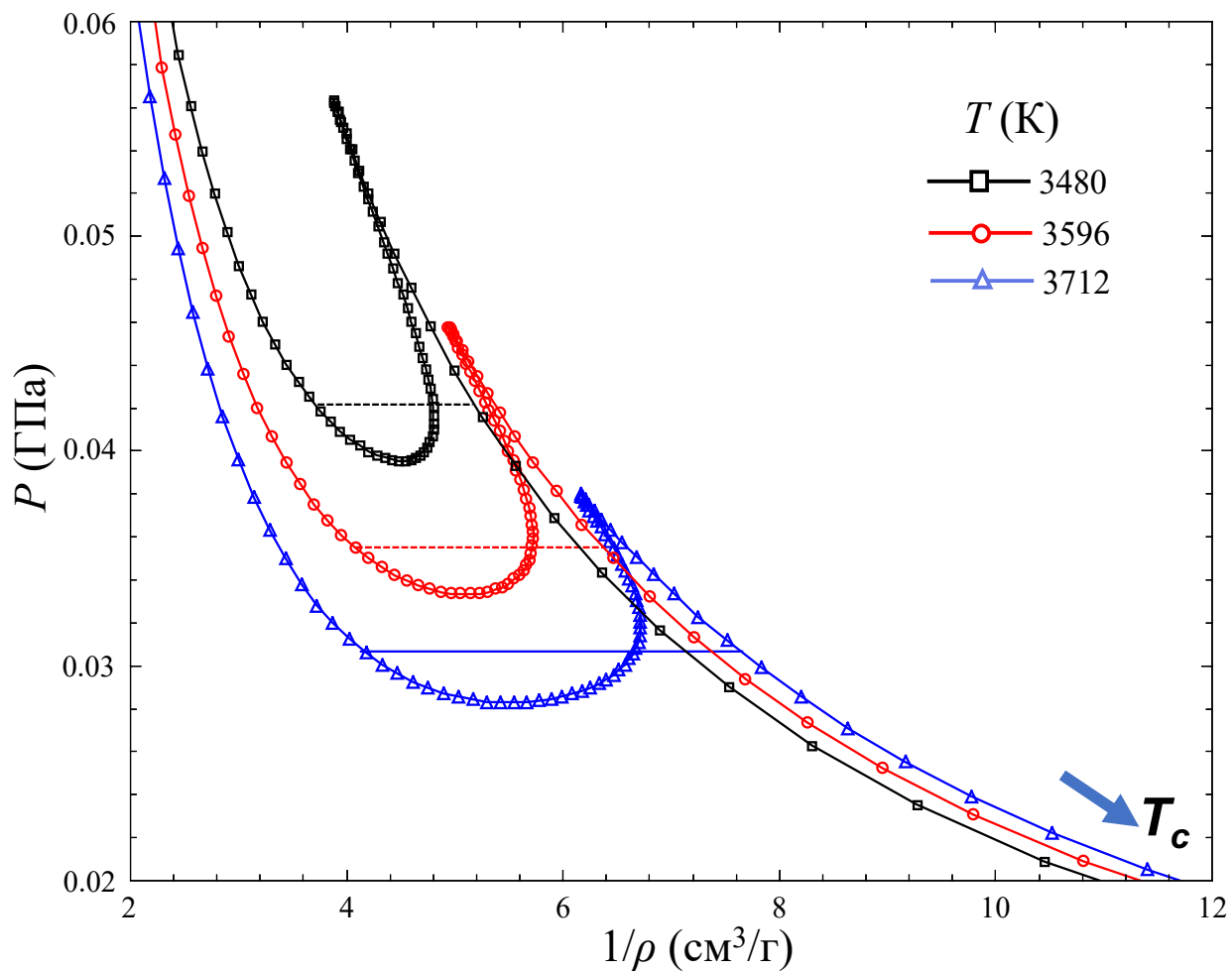


Рис. 6.9. Уравнение состояния модельной аппроксимации Паде (6.10) для трёх значений температуры. Стрелкой указано направление роста температуры при приближении к критической точке

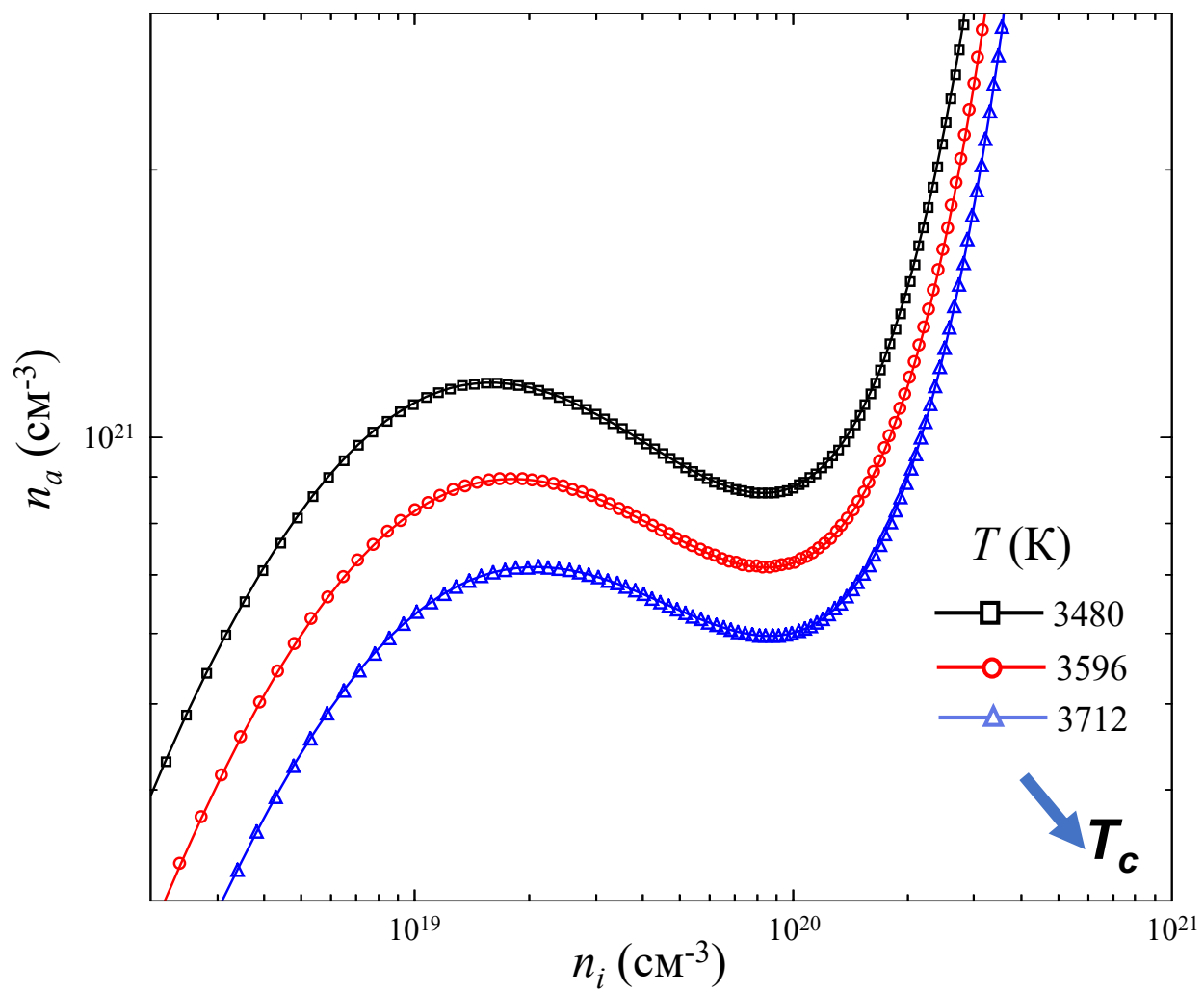


Рис. 6.10. Зависимость концентрации атомов от концентрации ионов при трех температурах.

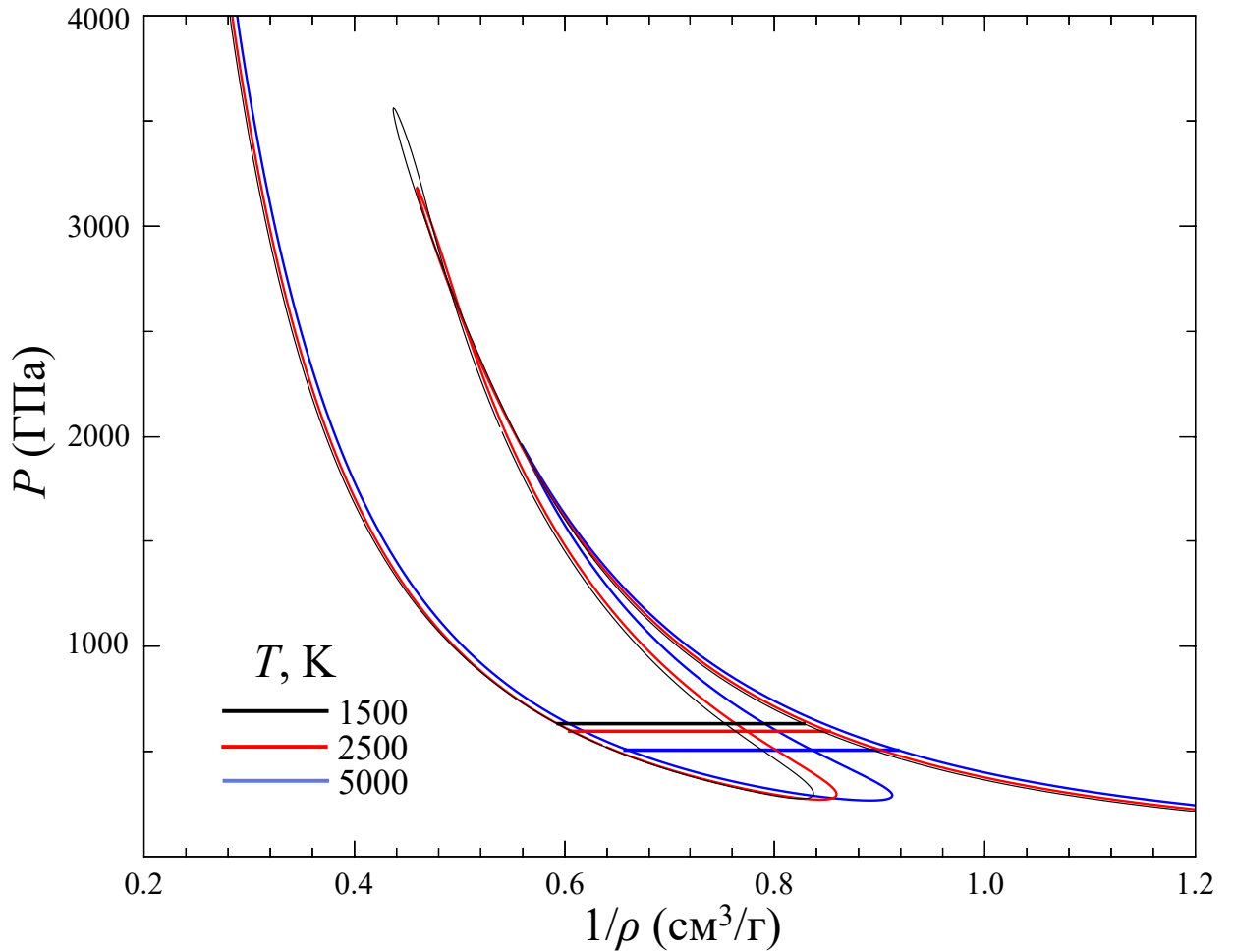


Рис. 6.11. Изотермы водородной плазмы при трех значениях температуры 1500, 2500 и 5000 К, содержащие фазовый переход, связанный со сменой основной нейтральной компоненты плазмы с H_2 на H [219].

электронов, где электроны могут быть частично вырожденными. Результаты представлены на рис. 6.11 для диапазона температур от 1500 до 5000 К.

Модель [219] очень сильно отличается от модели (6.7) - (6.10). Физическая природа переходов также различаются: для (6.7) это ионизация атомов, фазовый переход [219] связан со сменой основной нейтральной компоненты плазмы с H_2 на H . Однако, характеры кривых на рис. 6.9 и 6.11 схожи между собой: тот же острый вытянутый «клюв» для верхней полуволны и плавная широкая нижняя полуволна. При росте температуры наблюдается уменьшение давления фазового равновесия.

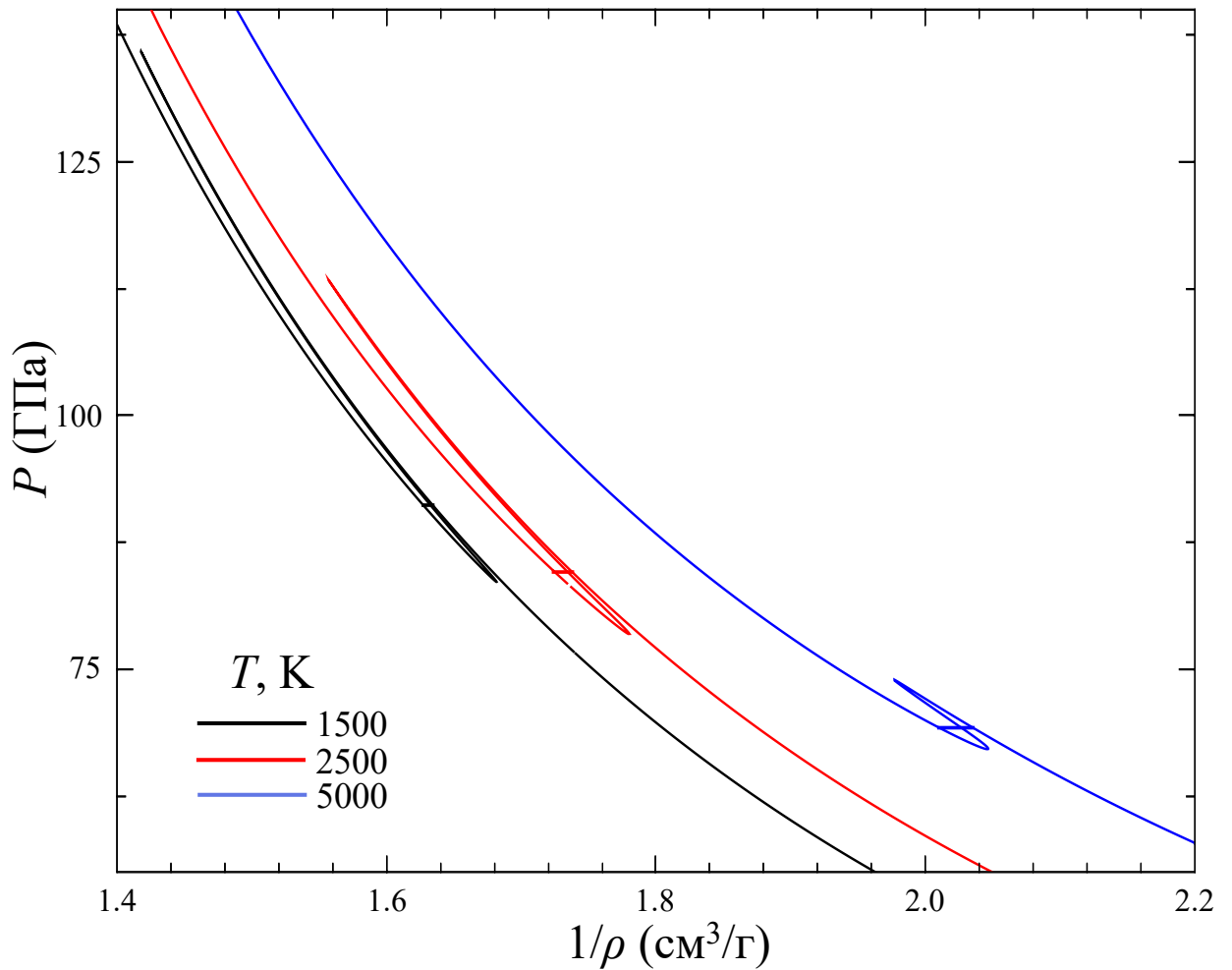


Рис. 6.12. Изотермы водородной плазмы при трех значениях температуры 1500, 2500 и 5000 К, содержащие фазовый переход, связанный со сменой основной нейтральной компоненты плазмы с H_2 на H [219].

В работе [219] получен ещё один фазовый переход при больших удельных объёмах. Он связан со сменой сорта основного иона с H_2^+ на H^+ . Фазовая диаграмма представлена на рис. 6.12. И в этом случае верхняя полувогнутая оказалась уже и острее нижней.

Следует также упомянуть результаты работ [225, 226] для водородной плазмы, полученные в рамках химической модели, не учитывающей ионизацию: смесь атомов и молекул водорода/дейтерия, учитывающая коллективную энергию когезии атомов и отталкивание нейтралов друг от друга в приближении твёрдых сфер в форме Карнагана-Старлинга. Результаты для

изотерм $P(V)$ зависимости давления от удельного объёма представлены на рис. 6.13.

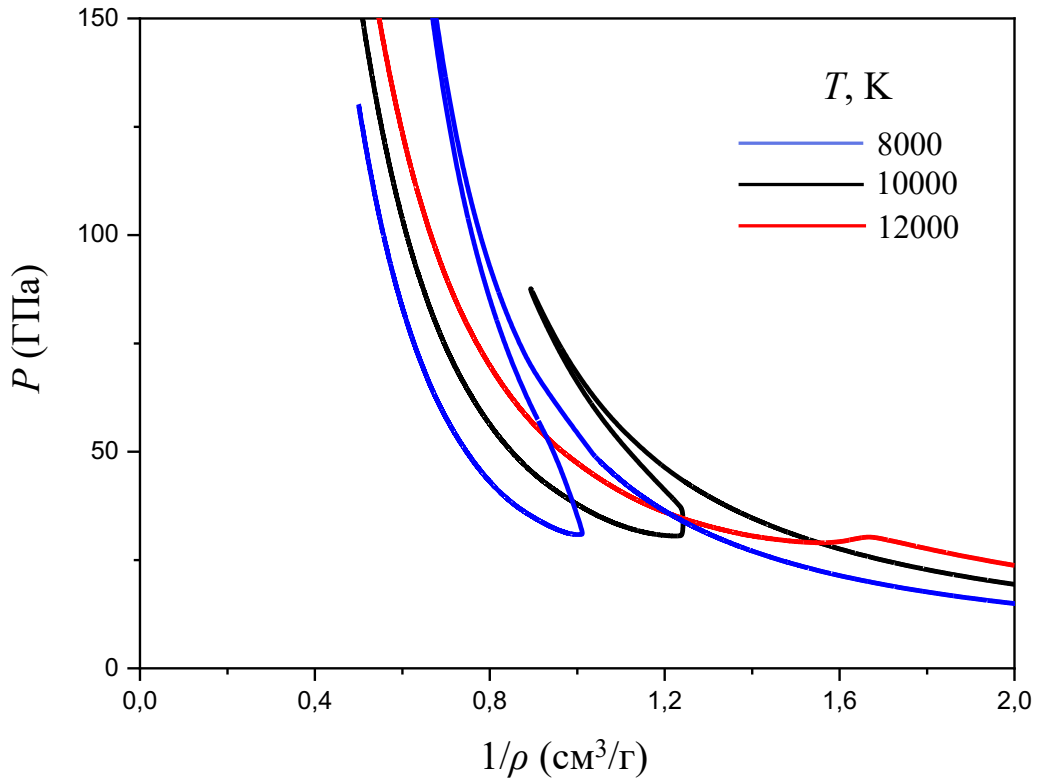


Рис. 6.13. Изотермы [225] при трех значениях температуры 8000, 10000 и 12000 К, содержащие фазовый переход, связанный с диссоциацией молекул водорода и образованием атомарной жидкости.

Две фазы отличаются степенью диссоциации молекул и образованием жидкой атомарной фазы. Каждая фаза представлена на рис. 6.13, своими ветвями равновесных и метастабильных состояний, ограниченных точками спинодали, однако точки самого фазового перехода в [225, 226] не были указаны.

Таким образом, результаты химической модели плазмы (6.10), а также схожих подходов, использованных в работах [147, 218, 219, 225, 226], и данные полученные в рамках КМД и ТФП позволяют выделить три особенности

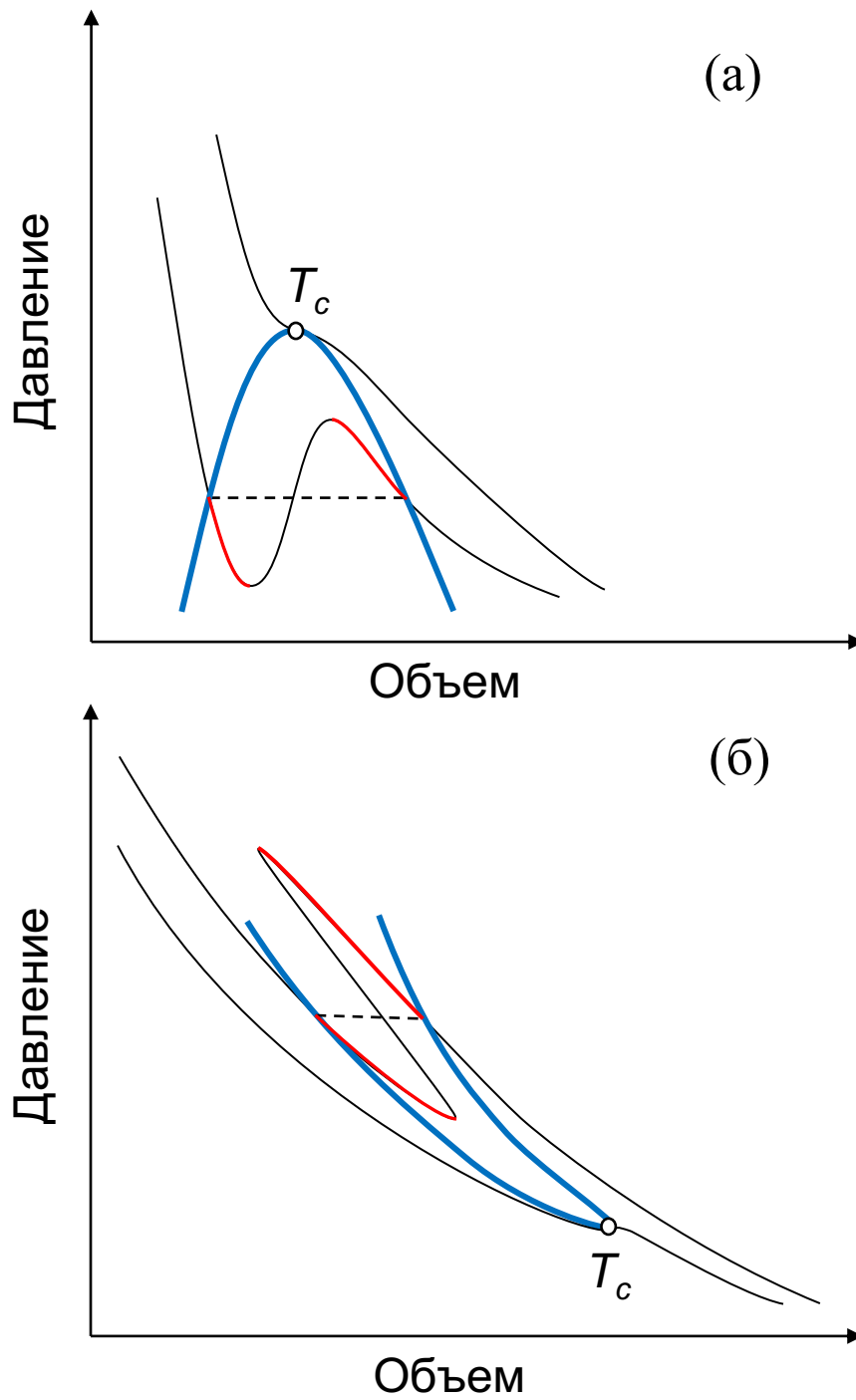


Рис. 6.14. Изотермы (черные линии) и бинодаль (синяя линия) для случаев газа ван-дер-Ваальса (а) и флюида водорода (б). Красные сегменты — метастабильные состояния. Пунктирная линия — давление равновесия фаз. Показана критическая точка T_c .

изотерм $P(V)$ зависимостей давления P от удельного объёма V разогретого плотного вещества. Этими особенностями являются:

1. перекрытие метастабильной ветви одной фазы с метастабильной и равновесной ветвью другой фазы в некотором диапазоне удельного объёма,
2. давление фазового перехода снижается при приближении к критической температуре, т.е. при увеличении температуры,
3. ввиду трёхзначности $P(V)$ в некотором диапазоне удельного объёма существует изолированный участок метастабильных состояний (данная особенность наблюдается только в рамках химической модели плазмы).

Такие особенности резко отличают полученные $P(V)$ от изотерм ван-дер-Ваальса и других моделей. На рис. 6.14 схематично изображены изотермы и бинадаль для газа ван-дер-Ваальса (а) и флюида водорода (б). Видно, что линия сосуществования фаз во флюиде водорода выглядит как длинный, изогнутый и очень узкий “язык”, который довольно сложно ограничить и определить положение критической точки T_c . Это объективный факт, который следует из своеобразия механизма ПФП.

Таким образом, общей особенностью для всех рассмотренных примеров является физическая природа переходов: наличие скачка ионизации или диссоциации (эти переходы различаются по наличию или отсутствию скачка электропроводности). Сопоставление результатов КМД и данных химической модели плазмы указывает на плазменную природу фазового перехода во флюиде водорода, схожую с предположением [147].

6.7. Заключение к главе 6

В рамках подходов ТФП и КМД предложен метод расчета метастабильных состояний на изотермах. Диагностика проводится по ПКФ и значениям

электропроводности. В силу малости рассчитанного скачка плотности на изо-терме, существование метастабильных состояний является важным дополни-тельным указанием на то, что образование проводящего флюида водорода при сжатии является фазовым переходом первого рода. Помимо этого, анали-зируя представленные результаты, можно также сделать следующие выводы:

1. Метастабильные состояния получены для изотерм 700 и 1000 К. Изо-термы имеют своеобразную наклонную форму с сильным перекрытием равновесных и метастабильных ветвей с возникновением области трёх-значности. Обнаруженное перекрытие соответствует предсказанию для плазменного фазового перехода. Небольшой скачок удельного объема при фазовом переходе не позволяет разрешить метастабильные состоя-ния при более высоких температурах.
2. Линия сосуществования фаз на плоскости удельный объем – давле-ние выглядит как длинный и очень узкий "язык". В этом случае точ-ность расчетов не позволяет определить критическую точку в пределах нескольких тысяч Кельвин.
3. Сравнение результатов КМД с данными химической модели плазмы представляют аргументы в дополнение к выводам к Главе 5 в пользу плазменной природы фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном водороде.

Метод расчета оптических свойств в рамках теории функционала плотности

В настоящей главе представлен вывод основных формул, применяемых для расчета оптических свойств в рамках ТФП.

7.1. Основные соотношения

Получим выражение для зависимости тензора ДП $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ от частоты ω и волнового вектора \mathbf{q} для системы электронов, находящейся под воздействием внешнего электрического поля \mathbf{E}_{ext} , рассматриваемого как малое нестационарное возмущение. Поле внутри рассматриваемой системы \mathbf{E} связано с \mathbf{E}_{ext} соотношением: $\mathbf{E} = \varepsilon(\mathbf{q}, \omega)^{-1} \mathbf{E}_{ext}$. Поле \mathbf{E} можно записать в виде

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - (1/c) (\partial\mathbf{A}/\partial t),$$

где ϕ и \mathbf{A} скалярный и векторный потенциал соответственно, временная и пространственная зависимость которых имеет вид

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - i\omega t). \quad (7.1)$$

В общем случае в (7.1) также необходимо учитывать комплексно сопряженную часть выражения.

Для нахождения $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ необходимо получить выражения для поправок к плотности заряда, которые соответствуют плотности индуцированного под действием внешнего поля заряда ρ_{ind} и тока \mathbf{j}_{ind} . Данные величины связаны соотношениями

$$\frac{\partial\rho_{ind}}{\partial t} + (\nabla \cdot \mathbf{j}_{ind}) = 0, \quad (7.2)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) - i \frac{4\pi}{\omega} \mathbf{j}_{\text{ind}}. \quad (7.3)$$

Следует пояснить, что выражение (7.3) следует непосредственно из уравнения $(\nabla \cdot \mathbf{E}) = 4\pi\rho$, с учетом (7.2) и вида зависимости поля от времени (7.1).

Гамильтониан системы электронов во внешнем поле можно представить в виде

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_e - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + e\phi + V(r), \quad (7.4)$$

где $\mathbf{p}_e = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса. Раскрывая скобки и пренебрегая квадратичным членом по полю в (7.4), получаем

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + \frac{ie\hbar}{mc} \left(\mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{1}{2} \text{div} \mathbf{A} \right) + e\phi + V(r) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right] + \left[\frac{ie\hbar}{mc} \left(\mathbf{A} \cdot \nabla + \frac{1}{2} \text{div} \mathbf{A} \right) + e\phi \right] = H_0 + \delta H(t), \quad (7.5)$$

где H_0 — гамильтониан системы без внешнего возмущения, $\delta H(t)$ — малое нестационарное возмущение. Решение уравнения Шредингера с гамильтонианом (7.5) в первом приближении теории возмущений представимо в виде [227]

$$\begin{aligned} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t) = \exp\left(-i\frac{E_{n\mathbf{k}}t}{\hbar}\right) \cdot \left[\psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} + \sum_{n' \neq n} \frac{1}{\Omega} \frac{\langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} | \delta H(\mathbf{r}) | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \cdot e^{-i\omega t}}{E_{n\mathbf{k}} - E_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar\omega} \cdot \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} + \right. \\ \left. + \sum_{n' \neq n} \frac{1}{\Omega} \frac{\langle \psi_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(0)} | \delta H^*(\mathbf{r}) | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \cdot e^{i\omega t}}{E_{n\mathbf{k}} - E_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \hbar\omega} \cdot \psi_{n'\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{(0)} \right], \end{aligned} \quad (7.6)$$

где Ω — объем системы, $\psi_{n\mathbf{k}}^{(0)}$ — решение стационарного уравнения. Следует заметить, что выражение (7.6) содержит только такие состояния, для которых выполнено условие $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \pm \mathbf{q}$, поскольку возмущение $\delta H \sim e^{\pm i\mathbf{q}\mathbf{r}}$.

Движение частиц рассматривается в рамках одноэлектронной модели, где каждый электрон является независимой частицей, движущейся в поле заданного эффективного потенциала $V(r)$, что соответствует приближению

случайных фаз (random phase approximation — RPA), в рамках которого будут получены все последующие выражения.

Плотность заряда рассматриваемой системы, находящейся во внешнем поле, можно представить как сумму плотностей свободных (внешних) ρ_{ext} и поляризационных (индуцированных) ρ_{ind} зарядов. В рамках обозначенного подхода плотность зарядов определяется как

$$\rho = 2e \sum_{n\mathbf{k}} f(E_{n\mathbf{k}}) \cdot |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (7.7)$$

где $f(E_{n\mathbf{k}})$ — заселенность электронных уровней. Плотность индуцированного заряда ρ_{ind} является возмущением к полной плотности ρ , что позволяет записать ρ_{ind} в виде

$$\rho_{ind} = e \sum_{n\mathbf{k}} 2f(E_{n\mathbf{k}}) \cdot \left(|\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)|^2 - |\psi_{n\mathbf{k}}^{(0)}(\mathbf{r})|^2 \right). \quad (7.8)$$

Явное выражение для зависимости ρ_{ind} от волнового вектора и частоты имеет вид [227]

$$\begin{aligned} \rho_{ind}(\mathbf{q}, \omega) = & \frac{e}{\Omega} \sum_{n, n', \mathbf{k}} 2 [f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(E_{n, \mathbf{k}})] \cdot \langle \psi_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \times \\ & \times \frac{\left[\langle \psi_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle e\phi(\mathbf{q}, \omega) - \langle \psi_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} | \mathbf{p}\mathbf{e} + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q}/2 | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \cdot (e/mc) \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) \right]}{E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega}. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Плотность индуцированного тока \mathbf{j}_{ind} является поправкой к средней плотности тока. Используя соотношение (7.2) и формулу (7.9), можно получить выражение для явной зависимости \mathbf{j}_{ind} от частоты ω и волнового вектора \mathbf{q} . В работе [227] данное выражение было получено с учетом калибровочной инвариантности поля, при которой $\phi = 0$ и $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = i\omega\mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega)/c$, и имеет

ВИД

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{ind}(\mathbf{q}, \omega) = & -\mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega) \cdot \frac{e^2 n_e}{mc} - \frac{e}{m\Omega} \sum_{n, n', \mathbf{k}} 2 \left\langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} | \mathbf{p}_e + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q}/2 | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle \times \\ & \times \frac{[f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(E_{n, \mathbf{k}})] \left\langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} | \mathbf{p}_e + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q}/2 | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle \cdot (e/mc) \mathbf{A}(\mathbf{q}, \omega)}{E_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega}, \end{aligned} \quad (7.10)$$

где n_e — концентрация электронов. Подставляя (7.10) в (7.3), окончательно получаем выражение для тензора ДП [227]

$$\begin{aligned} \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = & \left(1 - \frac{4\pi e^2 n_e}{m\omega^2}\right) \cdot \mathbf{1} + \frac{4\pi e^2}{m^2 \Omega \omega^2} \sum_{n, n', \mathbf{k}} \left\langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} | \mathbf{p}_e + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q}/2 | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle \times \\ & \times \frac{[f(E_{n, \mathbf{k}}) - f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}})] \left\langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} | \mathbf{p}_e + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{q}/2 | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle}{E_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega}. \end{aligned} \quad (7.11)$$

В общем случае, тензор ДП $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ можно представить в виде суммы тензоров продольной $\varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{l}_L \cdot \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \cdot \mathbf{l}_L$ ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{q}$) и поперечной $\varepsilon_T(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{l}_T \cdot \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) \cdot \mathbf{l}_T$ ($\mathbf{E} \perp \mathbf{q}$) компонент ДП, где тензоры $\mathbf{l}_L = \mathbf{q} \cdot \mathbf{q}^T / |\mathbf{q}|^2$, $\mathbf{l}_T = \mathbf{1} - \mathbf{l}_L$, $\mathbf{1}$ — единичный тензор второго ранга. Далее рассмотрим более подробно выражения для продольного и поперечного тензоров ДП.

7.1.1. Продольная ДП. Формула Линхарда.

Для нахождения выражения для тензора продольной ДП рассмотрим внешнее поле в виде $\mathbf{E}_L = -\nabla\phi$. В таком случае формула (7.9) преобразуется к виду

$$\rho_{ind}(\mathbf{q}, \omega) = \phi(\mathbf{q}, \omega) \cdot \frac{e^2}{\Omega} \sum_{n, n', \mathbf{k}} \frac{2[f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(E_{n, \mathbf{k}})]}{E_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega} \cdot \left| \left\langle \psi_{n'\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{(0)} | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \right\rangle \right|^2. \quad (7.12)$$

Далее преобразуем уравнение Лапласа для потенциала ϕ

$$-\Delta\phi = 4\pi\rho = 4\pi(\rho_{ext} + \rho_{ind}) = -\Delta\phi_{ext} + 4\pi\rho_{ind} = -\Delta(\varepsilon\phi) + 4\pi\rho_{ind}. \quad (7.13)$$

Подставляя (7.12) в (7.13) и применяя преобразование Фурье к полученному уравнению, разрешаем его относительно ε

$$\varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \cdot \frac{2}{\Omega} \sum_{n, n', \mathbf{k}} \frac{[f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(E_{n, \mathbf{k}})]}{E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega} \cdot |\langle u_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} | u_{n, \mathbf{k}} \rangle|^2. \quad (7.14)$$

Полученная таким образом формула (7.14) явным образом выражает зависимость продольной ДП от волнового вектора и частоты [79].

Если в выражение (7.14) подставить плоские волны ($\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ и $u_{n\mathbf{k}} = 1$), то оно принимает вид

$$\varepsilon_L(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \cdot \frac{2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(E_{\mathbf{k}})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega}. \quad (7.15)$$

Формула Линхарда (7.15) [130] выражает зависимость продольной ДП газа свободных электронов от частоты и длины волны.

Следует заметить, что для достижения адиабатичности перехода рассматриваемой системы в возмущенное состояние, необходимо, чтобы $\delta H(t)$ была пропорциональна величине $e^{\eta t} \cdot e^{-i\omega t}$, где для параметра η выполнено условие: $0 < \eta \ll 1$. Такое условие равносильно введению комплексной частоты $\omega \rightarrow \omega + i\eta$. Таким образом, ДП является величиной комплексной: $\varepsilon = \varepsilon^{(1)} + i\varepsilon^{(2)}$, значение мнимой части которой при условии $0 < \eta \ll 1$ можно определить, воспользовавшись формулой Сохоцкого

$$\frac{1}{x - a \pm i\eta} = P \left(\frac{1}{x - a} \right) \mp i\pi\delta(x - a).$$

В таком случае выражение для мнимой части продольной ДП (7.14) примет вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_L^{(2)}(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{4\pi^2 e^2}{|\mathbf{q}|^2 \Omega} \sum_{n, n', \mathbf{k}} 2 [f(E_{n, \mathbf{k}}) - f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}})] |\langle u_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} | u_{n, \mathbf{k}} \rangle|^2 \times \\ &\times \delta(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (7.16)$$

Действительная $\varepsilon^{(1)}$ и мнимая $\varepsilon^{(2)}$ части ДП связаны соотношениями Крамерса-Кронига [228]

$$\varepsilon^{(1)}(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{(2)}(\omega') \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (7.17)$$

$$\varepsilon^{(2)}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{[\varepsilon^{(1)}(\omega') - 1] \omega'}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (7.18)$$

Интегралы (7.17) и (7.18) вычисляются в пределе $\eta \rightarrow 0$.

7.1.2. Поперечная ДП. Формула Кубо-Гринвуда.

По аналогии с тензором продольной ДП (7.14) из выражения (7.11) можно вывести формулу для мнимой части поперечной ДП. В данном случае поле представляется в виде $\mathbf{E}_T = -(1/c)(\partial \mathbf{A} / \partial t)$. В длинноволновом пределе $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ такое выражение принимает вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_T^{(2)}(\omega) &= \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2 \Omega} \sum_{n, n', \mathbf{k}} 2 \cdot [f(E_{n\mathbf{k}}) - f(E_{n'\mathbf{k}})] \cdot \left| \langle \psi_{n'\mathbf{k}}^{(0)} | \nabla | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \right|^2 \times \\ &\times \delta(E_{n'\mathbf{k}} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (7.19)$$

Преобразуя выражение (7.3), с учетом того, что динамическая электропроводность $\sigma(\omega)$ является величиной комплексной ($\sigma = \sigma^{(1)} + i\sigma^{(2)}$), получаем связь между мнимыми и действительными частями электропроводности и ДП

$$\varepsilon^{(1)}(\omega) = 1 - \frac{4\pi}{\omega} \sigma^{(2)}(\omega), \quad (7.20)$$

$$\varepsilon^{(2)}(\omega) = \frac{4\pi}{\omega} \sigma^{(1)}(\omega). \quad (7.21)$$

Подставляя (7.19) в (7.21), получаем

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)}(\omega) &= \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \omega \Omega} \sum_{n, n', \mathbf{k}} 2 \cdot [f(E_{n\mathbf{k}}) - f(E_{n'\mathbf{k}})] \cdot \left| \langle \psi_{n'\mathbf{k}}^{(0)} | \nabla | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \right|^2 \times \\ &\times \delta(E_{n'\mathbf{k}} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega). \end{aligned} \quad (7.22)$$

Выражение (7.22) — формула Кубо-Гринвуда [80, 81] для расчета действительной части динамической электропроводности.

Рассмотрим случай квазинепрерывного электронного спектра, т.е. когда энергетическая щель между соседними состояниями мала $|E_{n+1,\mathbf{k}} - E_{n,\mathbf{k}}| \ll E_{n,\mathbf{k}}$. Тогда в выражении (7.22) можно перейти от суммы к интегралу

$$\begin{aligned} \sigma^{(1)}(\omega) &= \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \omega \Omega} \int 2 \cdot [f(E') - f(E)] \cdot \left| \langle \psi_{E'}^{(0)} | \nabla | \psi_E^{(0)} \rangle \right|^2 \times \\ &\times \delta(E' - E - \hbar\omega) g(E') g(E) dE' dE = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \omega \Omega} \int [f(E + \hbar\omega) - f(E)] \times \\ &\times \left| \langle \psi_{E'}^{(0)} | \nabla | \psi_E^{(0)} \rangle \right|^2 g(E + \hbar\omega) g(E) dE, \end{aligned} \quad (7.23)$$

где $g(E)$ — плотность электронных состояний. Переходя к пределу $\omega \rightarrow 0$ в (7.23), для изотропной среды получаем следующее выражение для статической электропроводности [81]

$$\sigma^{(1)}(0) = -\frac{2\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \Omega} \int |\langle \psi_E | \nabla_x | \psi_E \rangle|^2 \frac{\partial f(E)}{\partial E} [g(E)]^2 dE. \quad (7.24)$$

Здесь использовано явное представление матричных элементов

$$\left| \langle \psi_{E+\hbar\omega}^{(0)} | \nabla | \psi_E^{(0)} \rangle \right|^2 = \langle \psi_{E+\hbar\omega}^{(0)} | \nabla_\alpha | \psi_E^{(0)} \rangle \langle \psi_{E+\hbar\omega}^{(0)} | \nabla_\beta | \psi_E^{(0)} \rangle,$$

где α и β — индексы, соответствующие трем пространственным координатам. Из выражения (7.24) видно, что величина $\sigma^{(1)}(0)$ определяется значением плотности электронных состояний в малой окрестности уровня Ферми в зависимости от температуры рассматриваемой среды.

7.2. Расчет ДП в рамках ТФП

Рассмотрим отклик системы заряженных частиц на внешнее нестационарное электрическое поле $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ в рамках ТФП. Предполагая внешнее

поле малым в сравнении с внутренними полями, в рамках приближения линейного отклика определим поляризуемость $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$, описывающую изменение электронной плотности $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ при малом изменении внешнего потенциала $\delta V_{ext}(\mathbf{r}', t')$

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \frac{\delta\rho(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{ext}(\mathbf{r}', t')}. \quad (7.25)$$

Так же следует определить функцию отклика $\chi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$, описывающую изменение плотности при малом изменении эффективного потенциала $\delta V_{eff}(\mathbf{r}', t')$

$$\chi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \frac{\delta\rho(\mathbf{r}, t)}{\delta V_{eff}(\mathbf{r}', t')}. \quad (7.26)$$

Чтобы найти связь между $\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ и $\chi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$ следует дополнительно ввести функцию $f_{xc}[\rho](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t')$, определяющую отклик обменно-корреляционного потенциала $V_{XC}(\mathbf{r}, t)$ на изменение плотности

$$V_{XC}[\rho_0 + \delta\rho](\mathbf{r}, t) = V_{XC}[\rho_0](\mathbf{r}) + \int dt' \int f_{xc}[\rho_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \delta\rho(\mathbf{r}', t') d\mathbf{r}',$$

$$f_{xc}[\rho_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \left. \frac{\delta V_{XC}[\rho](\mathbf{r}, t)}{\delta\rho(\mathbf{r}', t')} \right|_{\rho=\rho_0}, \quad (7.27)$$

где ρ_0 — электронная плотность основного состояния при отсутствии возмущения. Из выражений (7.25) – (7.27) можно получить связь между χ и $\chi^{(0)}$

$$\chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \chi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \chi^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \omega) \times$$

$$\times \left[\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + f_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega) \right] \chi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}', \omega). \quad (7.28)$$

Применяя к (7.28) преобразование Фурье, получаем

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) + \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega) \cdot [\nu + f_{xc}] \cdot \chi(\mathbf{q}, \omega), \quad (7.29)$$

где $\nu = 4\pi e^2/q^2$ — Фурье образ кулоновского потенциала. Таким образом, разрешая (7.28) относительно χ получаем

$$\chi = \chi^{(0)} \left(1 - [\nu + f_{xc}] \chi^{(0)} \right)^{-1}. \quad (7.30)$$

Следует определить еще одну поляризуемость P , характеризующую изменение плотности при изменении полного потенциала $V(\mathbf{r}, t)$ системы

$$P(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = \frac{\delta\rho(\mathbf{r}, t)}{\delta V(\mathbf{r}', t')}. \quad (7.31)$$

Полный и внешний потенциалы связаны соотношением $V = \varepsilon^{-1}V_{ext}$.

В качестве внешнего возмущения рассмотрим продольное электрическое поле, что дает возможность связать потенциал индуцированного поля V_{ind} с ρ_{ind} посредством уравнения Пуассона (с учетом Фурье-преобразования)

$$V_{ind} = \nu\rho_{ind}. \quad (7.32)$$

Предполагая линейный характер зависимости плотности от внешнего поля, заменяем в выражениях (7.25), (7.31) производные на отношения, получаем

$$\rho_{ind} = \chi V_{ext} = PV. \quad (7.33)$$

Исходя из (7.32) и (7.33) имеем следующие соотношения для ДП

$$\varepsilon^{-1} = \frac{V}{V_{ext}} = \frac{V_{ext} + V_{ind}}{V_{ext}} = 1 + \nu \frac{\rho_{ind}}{V_{ext}} = 1 + \nu\chi, \quad (7.34)$$

$$\varepsilon = \frac{V_{ext}}{V} = \frac{V - V_{ind}}{V} = 1 - \nu \frac{\rho_{ind}}{V} = 1 - \nu P. \quad (7.35)$$

Перемножая (7.34) и (7.35), находим связь между поляризуемостями χ и P

$$P = \chi(1 + \nu\chi)^{-1}. \quad (7.36)$$

Подставляя (7.36) в (7.35), с учетом (7.30) окончательно получаем

$$\varepsilon = 1 - \nu\chi^{(0)} \left(1 + f_{xc}\chi^{(0)}\right)^{-1}. \quad (7.37)$$

Если пренебречь вкладом обменно-корреляционного потенциала и положить $f_{xc} = 0$, то из (7.37) можно получить следующее выражение для расчета продольной ДП в приближении RPA

$$\varepsilon(\omega) = \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega). \quad (7.38)$$

Выражение для поляризуемости $\chi^{(0)}(\mathbf{q}, \omega)$ системы невзаимодействующих электронов, находящихся в поле локального эффективного потенциала $V_{eff}(\mathbf{r})$, получено в работах [79, 227]. Таким образом, формула (7.38) совпадает с (7.14).

Следует заметить, что выражение (7.38) не учитывает эффекты локального поля. В общем случае выражение для тезора ДП имеет вид [79]

$$\varepsilon_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) = \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'} - \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{G} + \mathbf{q}| |\mathbf{G}' + \mathbf{q}|} \chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}^{(0)}(\mathbf{q}, \omega), \quad (7.39)$$

где \mathbf{G}, \mathbf{G}' — векторы обратной решетки. В формуле (7.38) используется приближение $\varepsilon(\omega) = \left(\lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \varepsilon_{00}^{-1}(\mathbf{q}, \omega) \right)^{-1} \approx \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \varepsilon_{00}(\mathbf{q}, \omega)$. Метод учета эффектов локального поля рассматривается в работах [227, 229]. В результатах расчета оптических свойств, полученных в настоящей работе, данный эффект не учитывается.

7.3. Учет нелокальности потенциала в рамках ТФП

Формулы для расчета ДП, представленные ранее, были получены в приближении системы независимых электронов в поле локального эффективного потенциала $V(\mathbf{r})$. Выражение для мнимой части поперечной ДП в длинноволновом пределе для произвольного потенциала имеет вид [230]

$$\begin{aligned} \varepsilon_T^{(2)}(\omega) &= \frac{1}{3} \frac{4\pi^2 e^2}{\omega^2 \Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \sum_{n, n', \alpha, \mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} \cdot (f(E_{n, \mathbf{k}}) - f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}})) \cdot \left| \langle \psi_{n'\mathbf{k}}^{(0)} | \hat{\mathbf{v}}_{\alpha} | \psi_{n\mathbf{k}}^{(0)} \rangle \right|^2 \times \\ &\times \delta(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega), \end{aligned} \quad (7.40)$$

Оператор скорости $\hat{\mathbf{v}}$, входящий в формулу (7.40), можно выразить через коммутатор

$$\hat{\mathbf{v}} = d\mathbf{r}/dt = (i/\hbar) [H, \mathbf{r}]. \quad (7.41)$$

Локальные потенциалы являются диагональными и их матричные элементы представимы в виде

$$\langle \mathbf{r} | V | \mathbf{r}' \rangle = V(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').$$

С учетом данного свойства выражение (7.41) сводится к виду $\hat{\mathbf{v}} = \mathbf{p}_e/m$, т.е. операторы скорости и импульса оказываются пропорциональными. В таком случае выражение (7.40) принимает вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_T^{(2)}(\omega) &= \frac{1}{3} \frac{4\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2 \Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \sum_{n, n', \alpha, \mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} (f(E_{n, \mathbf{k}}) - f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}})) \times \\ &\times |\langle u_{n', \mathbf{k}} | \nabla_\alpha - i\mathbf{k}_\alpha | u_{n, \mathbf{k}} \rangle|^2 \cdot \delta(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega), \end{aligned}$$

который аналогичен формуле (7.19) для поперечной ДП (с учетом представления волновых функций в виде функций Блоха).

Воздействие нелокального потенциала $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ на волновые функции невозможно рассматривать как произведение, и необходимо вычислять интеграл

$$\langle \mathbf{r} | V | \psi \rangle = \int \langle \mathbf{r} | V | \mathbf{r}' \rangle \psi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}',$$

поскольку такой оператор не является диагональным. Одним из следствий такого свойства является то, что операторы потенциала $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и координаты \mathbf{r} не коммутируют и выражение (7.41) принимает вид [82]

$$\hat{\mathbf{v}} = \mathbf{p}/m + (i/\hbar) [V(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \mathbf{r}],$$

т.е. воздействие операторов скорости и импульса на волновую функцию различается.

В общем случае для кулоновского потенциала (локальный потенциал) формула 7.19 корректна. Однако, поскольку в рамках ТФП электрон-ионное взаимодействие описывается не кулоновским потенциалом, а эффективным нелокальным псевдопотенциалом [15, 83], то, как было упомянуто в главе 2,

выражения вида (2.6) и (7.19) не учитывают данный эффект и могут давать некорректный результат.

Оператор скорости можно записать в виде предела [82]

$$\hat{\mathbf{v}} = \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} [H, \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})] / \hbar |\mathbf{q}|. \quad (7.42)$$

Подставляя (7.42) в формулу для поперечного тензора ДП (7.40), приходим к выражению для мнимой части продольного тензора ДП

$$\begin{aligned} \varepsilon_L^{(2)}(\omega) &= \frac{1}{3} \frac{4\pi^2 e^2}{\Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \sum_{n, n', \alpha, \mathbf{k}} 2w_{\mathbf{k}} (f(E_{n, \mathbf{k}}) - f(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}})) \cdot |\langle u_{n', \mathbf{k}+\mathbf{e}_\alpha q} | u_{n, \mathbf{k}} \rangle|^2 \times \\ &\times \delta(E_{n', \mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{n, \mathbf{k}} - \hbar\omega), \end{aligned}$$

которое, с учетом усреднения по направлениям, совпадает с формулами (7.38) и (7.14). Полученное таким образом продольное выражение (7.38) лишено недостатков формул вида (2.6) и (7.19) и применимо для любых потенциалов, поскольку при его выводе используется преобразование оператора скорости, а не импульса.

7.4. Плазменная частота и электропроводность

Выражения для ДП, полученные ранее, содержат сумму вкладов переходов между состояниями электронов с различными уровнями энергии. Переходы могут осуществляться как между различными состояниями ($n \neq n'$), так и в пределах одного вырожденного состояния ($n = n'$) (энергетической зоны). При низких температурах переходы второго типа не вносят никакого вклада в ДП изоляторов и полупроводников, но достаточно существенны для металлов. В данном случае, как было показано ранее, вклад в электропроводность вносят переходы в пределах энергетической зоны, содержащей в себе уровень Ферми. При росте температуры в силу уширения «ступеньки» распределения Ферми, необходимо также учитывать переходы не только между

связанными и свободными состояниями, но и в пределах вырожденных связанных состояний, и в непрерывном спектре свободных состояний.

Вычислим длинноволновой предел ($|\mathbf{q}| \rightarrow 0$) части продольной ДП (7.14), содержащей только внутризонные переходы ($n = n'$). В данном случае вследствие нормированности волновых функции, это равносильно нахождению предела формулы Линхарда (7.15). Преобразуем (7.15)

$$\begin{aligned}
\varepsilon_L(\omega) &= 1 - \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q}|^2} \cdot \frac{2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{(f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) - f(E_{\mathbf{k}}))}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega} = \\
&= 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \sum_{\mathbf{k}} \left(\frac{f(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega} - \frac{f(E_{\mathbf{k}})}{E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} - \hbar\omega} \right) = \\
&= 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{2f(E_{\mathbf{k}})(E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})}{(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})^2 - (\hbar\omega)^2} = \\
&= 1 - \frac{8\pi e^2}{\Omega} \lim_{|\mathbf{q}| \rightarrow 0} \frac{1}{|\mathbf{q}|^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{2f(E_{\mathbf{k}})(E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}})}{(\hbar\omega)^2},
\end{aligned} \tag{7.43}$$

где в знаменателе сразу переходим к пределу $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$ и в первой сумме заменяем $\mathbf{k} \leftrightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$. Для нахождения предела (7.43) необходимо разложить энергию $E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ в ряд по степеням \mathbf{q}

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = E_{\mathbf{k}} + (\mathbf{q} \cdot \nabla_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{2} |\mathbf{q}|^2 \nabla_{\mathbf{k}}^2 E_{\mathbf{k}} + o(|\mathbf{q}|^2). \tag{7.44}$$

Линейные по \mathbf{q} члены разложения в (7.44) при суммировании сокращаются, поскольку для каждого элемента с индексом \mathbf{k} существует элемент с индексом $-\mathbf{k}$. Таким образом, получаем

$$E_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2} |\mathbf{q}|^2 \nabla_{\mathbf{k}}^2 E_{\mathbf{k}} + o(|\mathbf{q}|^2). \tag{7.45}$$

Подставляя (7.45) в (7.43) и переходя к пределу, окончательно получаем

$$\varepsilon_L(\omega) = 1 - \frac{4\pi n_e e^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \tag{7.46}$$

где ω_p — плазменная частота, $n_e = \sum_{\mathbf{k}} 2f(E_{\mathbf{k}}) / \Omega$ — концентрация электронов,

m — тензор эффективной массы электронов

$$\frac{1}{m_{\alpha\beta}} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}_{\alpha}} \right) \left(\frac{\partial E_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}_{\beta}} \right).$$

Согласно (7.46), в пределе $\omega \rightarrow \omega_p$ ДП стремится к нулю. Следовательно, учитывая взаимосвязь между внутренним и внешним потенциалами $V = \varepsilon^{-1}V_{ext}$, можно заключить, что даже малое внешнее поле порождает значительное эффективное внутреннее поле. В результате возникают колебания электронов с собственной частотой, равной плазменной.

Используя связь ДП и проводимости в виде $\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi i\sigma(\omega)/\omega$ и производя замену $\omega \rightarrow \omega + i\eta$, получаем выражение для динамической электропроводности

$$\sigma(\omega) = i \frac{n_e e^2}{m(\omega + i\eta)}. \quad (7.47)$$

Величина η в (7.47) имеет физический смысл обратного времени жизни электронного состояния τ или времени релаксации. Выражение (7.47) можно переписать в следующем виде

$$\sigma(\omega) = i \frac{N_e e^2}{m(\omega + i/\tau)} = \frac{N_e e^2 \tau}{m(1 - i\omega\tau)} = \sigma_0 \left(\frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right), \quad (7.48)$$

где σ_0 — статическая электропроводность. Формула Друде (7.48) описывает проводимость и диэлектрические свойства газа свободных электронов. Данная формула наиболее часто используется для описания металлов.

Переходя к пределу $\omega \rightarrow \infty$ в преобразовании Крамерса-Кронига (7.17) и пренебрегая в знаменателе ω' по сравнению с ω , получаем

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon^{(1)}(\omega) = 1 - \frac{1}{\omega^2} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \omega' \varepsilon^{(2)}(\omega') d\omega' = 1 - \frac{4\pi e^2}{m\omega^2} \int_0^{\infty} F(\omega') d\omega', \quad (7.49)$$

где величина $F(\omega') d\omega'$ — сила осцилляторов в интервале частот $d\omega'$. Сравнение выражений (7.49) и (7.46) приводит к правилу сумм [228]

$$\frac{m}{2\pi^2 e^2} \int_0^{\infty} \omega \varepsilon^{(2)}(\omega) d\omega = \int_0^{\infty} F(\omega) d\omega = n_e. \quad (7.50)$$

Для проводимости формула (7.50) принимает вид

$$\int_0^{\infty} \sigma^{(1)}(\omega) d\omega = \frac{\omega_p^2}{8}.$$

В практических расчетах при использовании численных методов, правило сумм позволяет определить максимальное необходимое значения частоты ω , до которого следует рассчитывать мнимую ДП.

7.5. Показатель преломления и коэффициент отражения.

Показатель преломления $N(\omega)$ и ДП связаны соотношением

$$N^2(\omega) = \varepsilon(\omega).$$

Согласно (7.46), при значениях частоты ω , меньших чем ω_p , показатель преломления становится чисто мнимым. Это обуславливает полное отражение падающего излучения. Когда ω превышает значение ω_p , показатель преломления $N(\omega)$ становится действительным. В такой ситуации среда становится прозрачной для падающего излучения.

Показатель преломления $N(\omega)$ — величина комплексная

$$N = n + i\kappa, \tag{7.51}$$

где $\kappa(\omega)$ — коэффициент поглощения, определяющий скорость затухания волны по мере распространения в среде. Мнимые и действительные частями ДП и показателя преломления связаны соотношениями

$$\begin{cases} n^2(\omega) - \kappa^2(\omega) = \varepsilon^{(1)}(\omega) \\ 2n(\omega)\kappa(\omega) = \varepsilon^{(2)}(\omega). \end{cases} \tag{7.52}$$

Находя решение системы (7.52) относительно $n(\omega)$ и $\kappa(\omega)$, получаем

$$\begin{cases} n(\omega) = (1/\sqrt{2}) \cdot \sqrt{\varepsilon^{(1)}(\omega) + |\varepsilon(\omega)|} \\ \kappa(\omega) = (1/\sqrt{2}) \cdot \sqrt{-\varepsilon^{(1)}(\omega) + |\varepsilon(\omega)|}, \end{cases} \quad (7.53)$$

где $|\varepsilon(\omega)| = \sqrt{[\varepsilon^{(1)}(\omega)]^2 + [\varepsilon^{(2)}(\omega)]^2}$ — модуль ДП.

Коэффициент отражения для нормально падающего излучения вычисляется по формуле Френеля [228]

$$R = \left| \frac{1 - N(\omega)}{1 + N(\omega)} \right|^2. \quad (7.54)$$

В явном виде формула (7.54) с учетом результата (7.53) принимает вид

$$\begin{aligned} R &= \frac{(1 - n)^2 + \kappa^2}{(1 + n)^2 + \kappa^2} = \frac{|\varepsilon| + 1 - \sqrt{2}\sqrt{\varepsilon^{(1)} + |\varepsilon|}}{|\varepsilon| + 1 + \sqrt{2}\sqrt{\varepsilon^{(1)} + |\varepsilon|}} = \\ &= \frac{\sqrt{[\varepsilon^{(1)}]^2 + [\varepsilon^{(2)}]^2} + 1 - \sqrt{2}\sqrt{\varepsilon^{(1)} + \sqrt{[\varepsilon^{(1)}]^2 + [\varepsilon^{(2)}]^2}}}{\sqrt{[\varepsilon^{(1)}]^2 + [\varepsilon^{(2)}]^2} + 1 + \sqrt{2}\sqrt{\varepsilon^{(1)} + \sqrt{[\varepsilon^{(1)}]^2 + [\varepsilon^{(2)}]^2}}}. \end{aligned} \quad (7.55)$$

На больших частотах коэффициент отражения обращается в ноль. Для малых частот в рамках теории Друде зависимость коэффициента отражения от частоты падающего излучения может быть описана асимптотическим выражением вида [130]

$$R = 1 - \left(\frac{\omega}{2\pi\sigma_0} \right)^{1/2}.$$

Коэффициент отражения плазмы ксенона

Измерение коэффициента отражения и последующий теоретический анализ полученных данных — это широко используемые методы при изучении фазовых диаграмм разнообразных веществ [3–5, 7, 8, 32, 33, 169, 170, 173, 176, 231, 232], особенно в экспериментах с ударным волновым сжатием, где число измеряемых параметров ограничено. Возникает сложность в установлении прямой зависимости между результатами измерений оптических характеристик среды и электронными, термодинамическими свойствами материала.

Данная глава посвящена исследованию оптических характеристик плазмы, образованной при ударном сжатии ксенона. В экспериментах [233–238], в которых генерация плазмы осуществлялась динамическим сжатием газообразного ксенона мощной ударной волной, были проведены измерения коэффициента отражения для длин волн лазерного излучения 1064, 694 и 532 нм.

Результаты измерений коэффициента отражения лазерного излучения с длиной волны 1064 нм [233] для различных значений плотности плазмы ксенона представлены на рис. 8.1 в виде треугольников. Видно, что данные эксперимента указывают на отсутствие упомянутого ранее в Главе 7 эффекта "отсечки" на плазменной частоте, который возникает в случае бесстолкновительной плазмы (сплошная линия на рис. 8.1), где зависимость ДП от частоты имеет вид (7.46). Стрелкой обозначено значение плотности плазмы, при котором $\omega_p = \omega$.

Зависимость коэффициента отражения от плотности при $\lambda = 1064$ нм, полученная в рамках модели Друде (7.47) с частотой столкновений в приближении Борна [239] представлена на рис. 8.1 в виде штрихованной линии. Как можно заметить, такой подход лучше в сравнении с моделью бесстолкно-

вительной плазмы воспроизводит зависимость коэффициента отражения от плотности, но также не позволяет достичь удовлетворительного согласия с экспериментом.

Возникшее расхождение результатов измерений с расчетами по модели Друде может быть объяснено тем, что фронт ударной волны в эксперименте не является резким и имеет некоторую ширину, в пределах которой возникает оптически неоднородная среда. Такой подход был использован в серии работ [235, 236, 238–241]. Из рис. 8.1 видно, что аппроксимация данных эксперимента в рамках модели Друде с широким фронтом позволяют практически точно описать измеренную зависимость коэффициента отражения от плотности при $\lambda = 1064$ нм. При этом такое согласие с экспериментом достигается для значения ширины фронта 800 нм, что почти на порядок превышает теоретическую оценку допустимого значения данного параметра 100 нм [233]. Также стоит отметить, что для двух других длин волн (694 и 532 нм) согласие несколько хуже.

В работе [238] показано, что хорошее согласие результатов расчета с учетом уширения фронта с экспериментом для зависимости коэффициента отражения от угла падения достигается при ширине 220 нм. Однако, при этом заметно увеличивается расхождение результатов расчета с данными измерений для случая нормального падения.

В работе [14] применен метод ТФП с формулой Кубо-Гринвуда (2.5) для ДП (ромбы, соединенные пунктирной линией на рис. 8.1) для описания отражательной способности плазмы ксенона в условиях эксперимента [233]. Такой подход заметно улучшает согласие с экспериментом в сравнении с моделью Друде без учета уширения фронта. Однако, при этом сохраняется заметное расхождение с экспериментом в области малых плотностей.

В [14] ДП была рассчитана также с учетом поправки на величину энергетической щели между свободными и связанными состояниями, поскольку

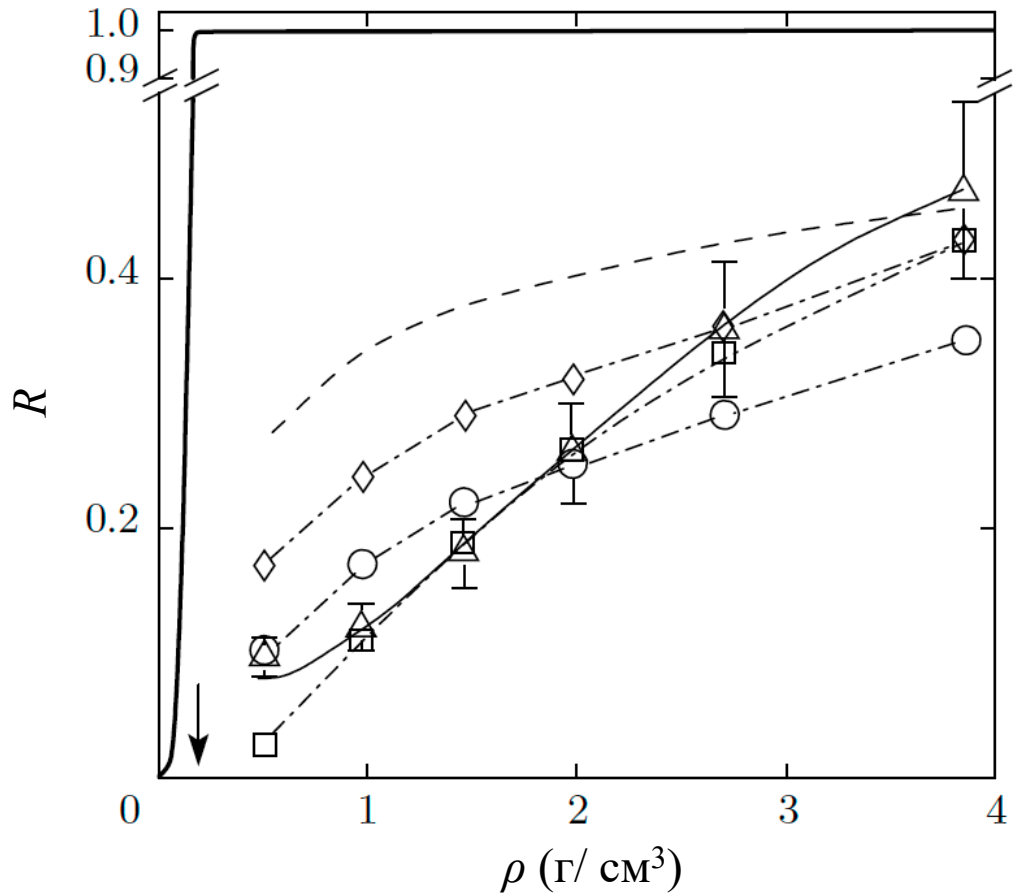


Рис. 8.1. Зависимость коэффициента отражения от плотности при $\lambda = 1064$ нм. Сплошная толстая линия - случай бесстолкновительной плазмы. Штрихованная линия соответствует аппроксимации результатов эксперимента с использованием модели Друде с частотой столкновений в приближении Борна [239]. Тонкая линия — модель Друде с учетом ширины фронта [239–241]. Треугольники — эксперимент [233]; ромбы, соединенные пунктиром — ТФП с использованием формулы Кубо-Гринвуда (2.5) для ДП [14]; круги, соединенные пунктиром — результаты [14], полученные с введением поправок на ширину энергетической щели между свободными и связанными состояниями; квадраты, соединенные линией — ТФП с использованием продольного выражения для ДП (2.4) [84, 85]. Стрелкой указано значение плотности плазмы, при котором частота падающего излучения совпадает с плазменной.

используемый обменно-корреляционный функционал PBE, как было упомянуто ранее, не позволяет корректно учесть ширину запрещенной зоны. Результаты расчета с учетом данной поправки представлены на рис. 8.1 в виде кругов, соединенных пунктирной линией. Видно, что такой подход несколько улучшает согласие результатов расчета с экспериментом в области малых плотностей, вместе с тем ухудшая его в области больших плотностей. Стоит также заметить, что увеличение щели практически не меняет характер зависимости коэффициента отражения от плотности (данные с учетом и без учета данной поправки практически параллельны).

Результаты расчета, полученные в работах [84, 85] в рамках ТФП с использованием продольной ДП (2.4), заметно лучше согласуются с экспериментом в сравнении с [14] как по абсолютному значению, так и по зависимости от плотности, причем *без* введения поправок на ширину запрещенной зоны. Основным отличием применяемого в [84, 85] подхода от [14] является использование продольного выражения для ДП (2.4) вместо поперечного выражения (2.5), которое, как было упомянуто ранее, дает более корректный результат в сравнении с формулой Кубо-Гринвуда в рамках ТФП.

Результаты [14, 84, 85] были получены в рамках ТФП без введения уширения фронта ударной волны и при этом достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Однако нельзя исключить, что для граничных областей рассмотренного диапазона параметров этот фактор может внести определенный вклад в отражательную способность плазмы ударно сжатого ксенона, хотя и в заметно меньшей степени, чем предполагалось в [239–241].

В настоящей главе в рамках подхода, предложенного в работах [84, 85, 242–244] и изложенного в Главе 2, получены зависимости электропроводности и плазменной частоты ксенона от плотности, а также рассматривается случай отражения лазерного излучения от оптически неоднородной среды и зависимости от угла падения.

8.1. Электропроводность и плазменная частота ксенона

В разреженной плазме можно выделить связанные электронные уровни, характеризующиеся дискретным спектром, и свободные состояния с непрерывным спектром. При этом связанный электрон может находиться как в основном состоянии, так и на возбужденных уровнях.

При повышении давления электронные уровни уширяются и возникает квазинепрерывный спектр, начало которого определяется формулой Инглиса-Теллера. Кроме этого происходит дополнительное преобразование парных возбужденных состояний, поскольку время их жизни уменьшается с ростом возбуждения вследствие кулоновских столкновений. Это время обращается в ноль еще при энергиях ниже границы ионизации на некоторую величину ΔE , которая может быть меньше уровня Инглиса-Теллера. Состояния электронов и ионов в диапазоне ΔE можно отнести к квазинепрерывным коллективным многочастичным состояниям [245].

Диапазон квазинепрерывного спектра связанных электронных состояний увеличивается с ростом плотности зарядов. Поэтому выделение свободных электронов в плотной плазме становится приближенным, что затрудняет вычисление плазменной частоты по стандартной формуле (2.14).

Плазменную частоту ω_p можно оценить различными способами, используя зависимость мнимой ДП от частоты. Первый метод основан на аппроксимации действительной части динамической электропроводности $\sigma(\omega)$ формулой Друде в области малых частот (2.10). Как было упомянуто в Главе 2, такое приближение также используется для определения значения статической электропроводности при расчете в рамках ТФП [10, 15, 22, 25]. Выражение (2.10) можно переписать в виде

$$\sigma(\omega) = (\omega_p^2 \tau) / 4\pi(1 + \omega^2 \tau^2).$$

Параметры аппроксимации — время релаксации τ и искомая плазменная частота ω_p . Недостатком такого подхода является то, что зависимость $\sigma(\omega)$ при $\omega \rightarrow 0$ не всегда имеет лоренцевский профиль и не может быть описана выражением (2.10) [10, 25] (см. также рис. 2.3). Однако, для плазмы ксенона в рассматриваемом диапазоне температур и плотностей данный подход применим.

На рис. 8.2 представлены рассчитанные в рамках ТФП значения статической электропроводности плазмы ксенона при различных значениях плотности. Результаты расчета достаточно хорошо согласуются с экспериментом [239]. Представленные результаты получены для тех же параметров плазмы ксенона, при которых проводились измерения коэффициента отражения в работе [233].

Основной метод для оценки плазменной частоты, применяемый в настоящей работе и более подробно описанный в разделе 2.2.3, основан на правиле сумм. Для расчетов используется выражение (2.15). Такой подход лишен недостатка первого метода, поскольку не зависит от профиля функции $\sigma(\omega)$. Следует заметить, что полученное подобным образом значение ω_p может быть несколько завышено, ввиду учета вклада внутризонных переходов между связанными состояниями. Однако, анализ плотности электронных состояний в плазме ксенона показал, что для рассматриваемого диапазона плотностей и температур вклад таких переходов пренебрежимо мал.

Помимо двух перечисленных способов ω_p можно оценить, рассматривая электроны с энергией больше, чем энергия Ферми E_f , как свободные. Тогда концентрацию свободных электронов n_e можно вычислить, используя выражение

$$n_e/n = 2 \int_{E_f}^{\infty} f(E)g(E)dE, \quad (8.1)$$

где $n = N/\Omega$ — суммарная концентрация ионов и атомов, $g(E)$ — плотность

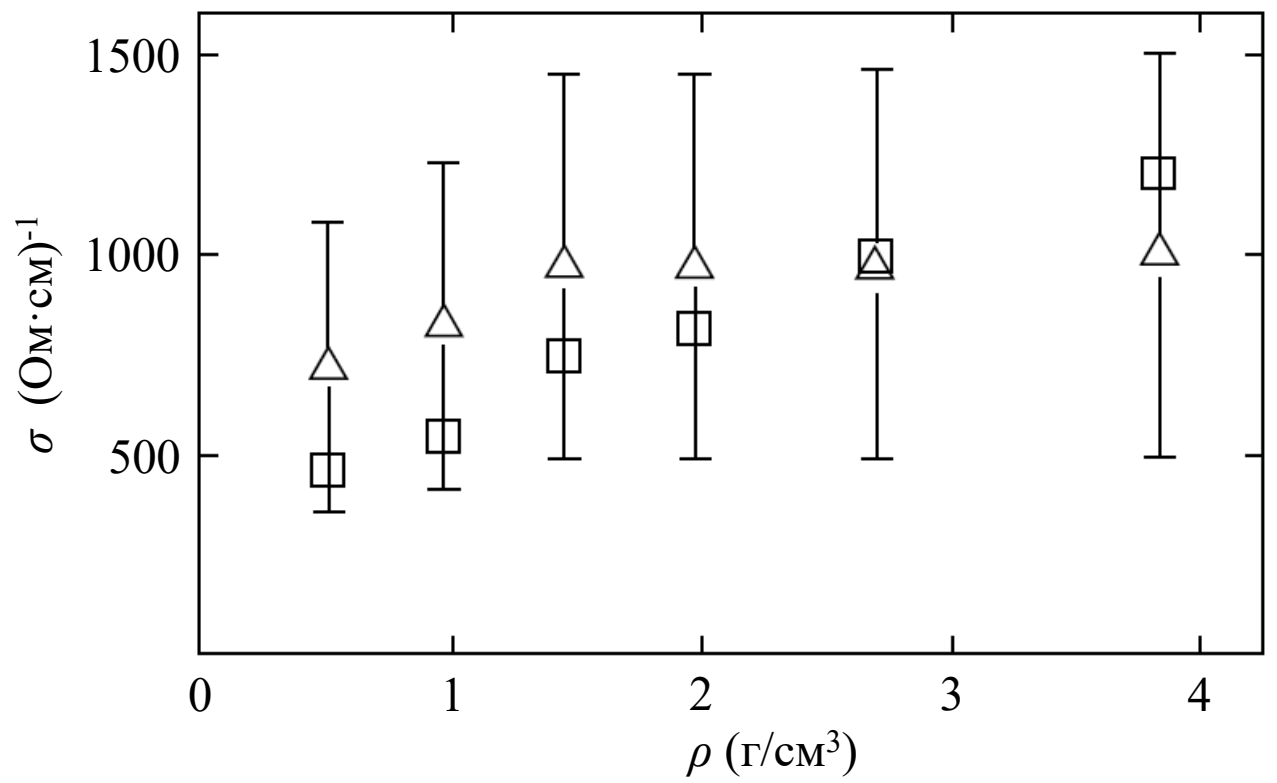


Рис. 8.2. Зависимость статической электропроводности от плотности. Треугольники — результаты измерений [239], квадраты — результаты расчета.

электронных состояний. На рис. 8.3 приведен пример $g(E)$ для плотности $\rho = 1.1 \text{ г/см}^3$.

На рис. 8.4 показаны результаты расчета зависимости плазменной частоты от плотности плазмы для всех трех способов. Полученные значения ω_p практически совпадают с оценками [233, 239] в области малой плотности. Далее с ростом ρ возникает заметное расхождение значений ω_p . При этом зависимости плазменной частоты от плотности, рассчитанные с использованием формулы Друде, полученной в рамках модели свободных электронов, и правила сумм (2.15) практически совпадают, что в определенной степени является подтверждением того, что первое стационарное значение функции $S(\omega_{\max})$ (2.13) определяет вклад переходов в спектре свободных электронов. Значения плазменной частоты, рассчитанные с использованием формулы (8.1), также достаточно хорошо согласуются с результатами расчета по формуле (2.15).

Значения плазменной частоты в [233, 239] были получены в рамках химической модели плазмы. При этом использовалось уравнение Саха с учетом эффектов кулоновского притяжения и короткодействующего отталкивания в приближении твердых сфер [153]. Таким образом, полученные оценки ω_p связаны лишь с параметрами плазмы, образующейся при ударном сжатии ксенона, и никак не связаны с данными по зависимости коэффициента отражения от плотности.

В случае использования подхода, основанного на правиле сумм (2.15) мнимая часть ДП входит в выражения как коэффициента отражения, так и плазменной частоты и электропроводности, однозначным образом определяя их значения. Таким образом, в рамках подхода, используемых в данной работе, рассчитанные значения плазменной частоты согласованы, напрямую связаны с полученной зависимостью коэффициента отражения и электропроводности от плотности.

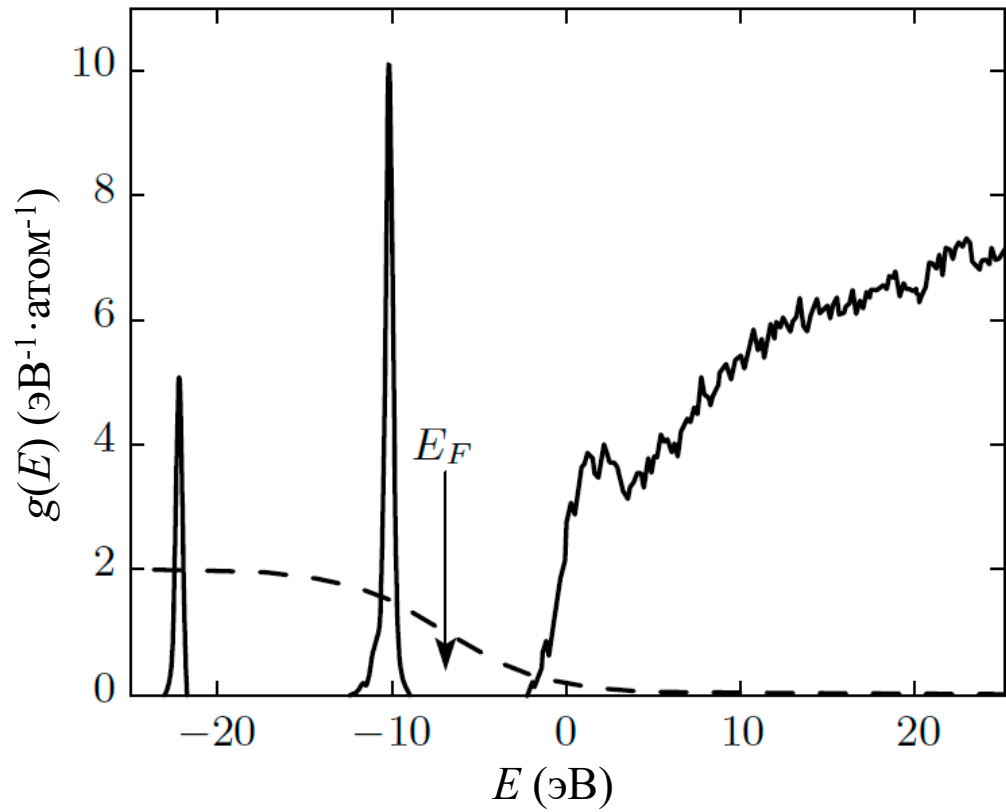


Рис. 8.3. Плотность электронных состояний при значении плотности плазмы $\rho = 1.1 \text{ г/см}^3$. Пунктирная линия — заселенность уровней $f(E)$. Стрелкой указан уровень Ферми.

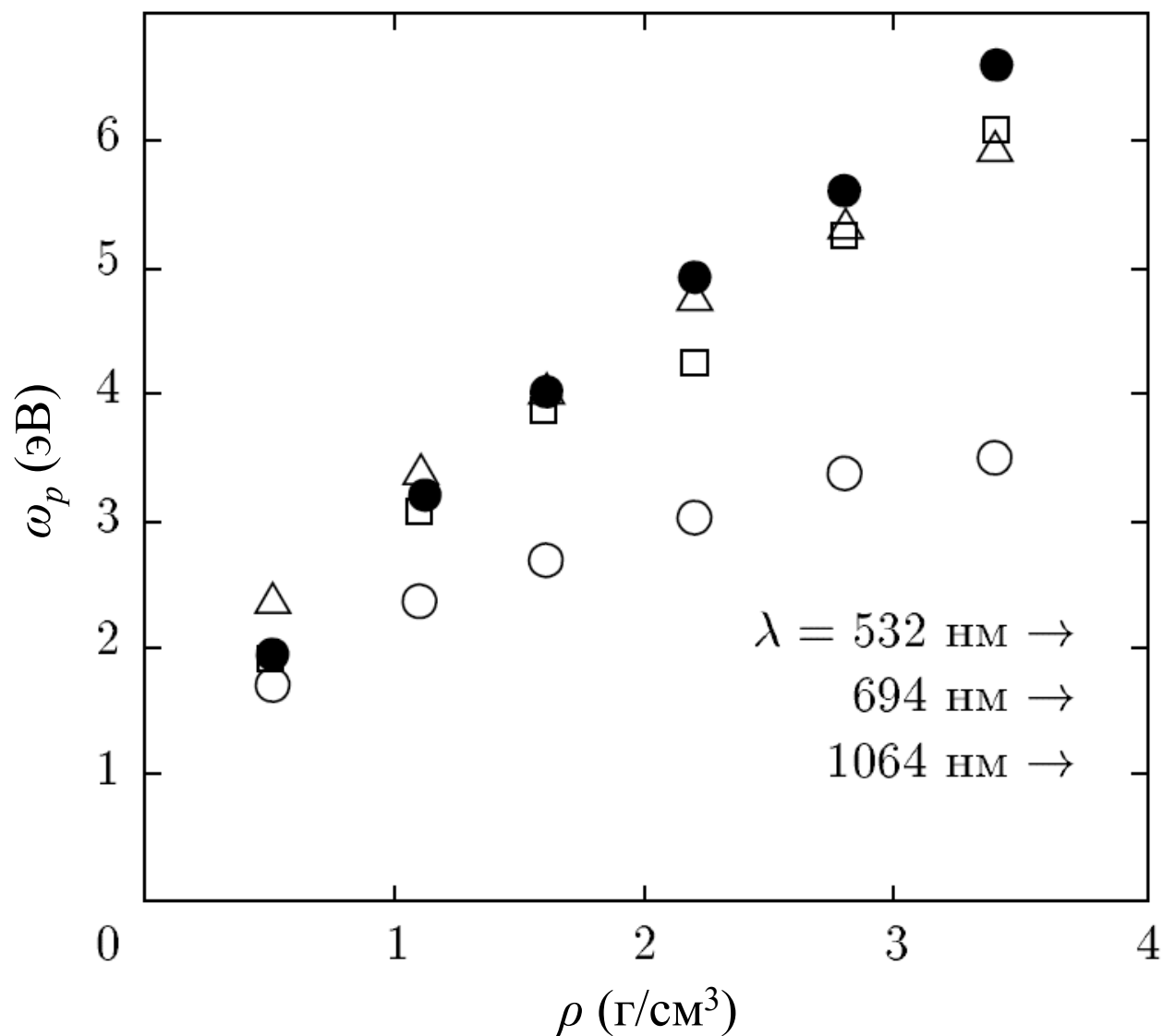


Рис. 8.4. Зависимость плазменной частоты от плотности плазмы ксенона. Темные кружки соответствуют значениям плазменной частоты, рассчитанным с использованием формулы Друде. Квадраты — результаты расчета по формуле (2.15). Светлые кружки — оценки значений плазменной частоты, полученные в работе [233, 239]. Треугольники соответствуют значениям плазменной частоты, рассчитанным с использованием формулы (8.1) для концентрации свободных носителей заряда. Стрелками указаны значения частот излучения, соответствующие длинам волн 1064, 694 и 532 нм.

8.2. Коэффициент отражения с учетом оптической неоднородности при нормальном падении

Метод расчета коэффициента отражения от резкой границы между вакуумом и исследуемой средой в рамках ТФП более детально рассмотрен в работах [84, 85], где для расчетов была использована формула Френеля (7.54). Следует заметить, что выражение (7.54) получено для случая отражения электромагнитной волны от резкой границы между двумя оптически однородными средами с постоянными независимыми от расстояния значениями ДП, как это показано на рис. 8.5(а). В данном случае $\varepsilon_I = 1$ (вакуум) и $\varepsilon_{II} = \varepsilon$, и электромагнитная волна распространяется из области I.

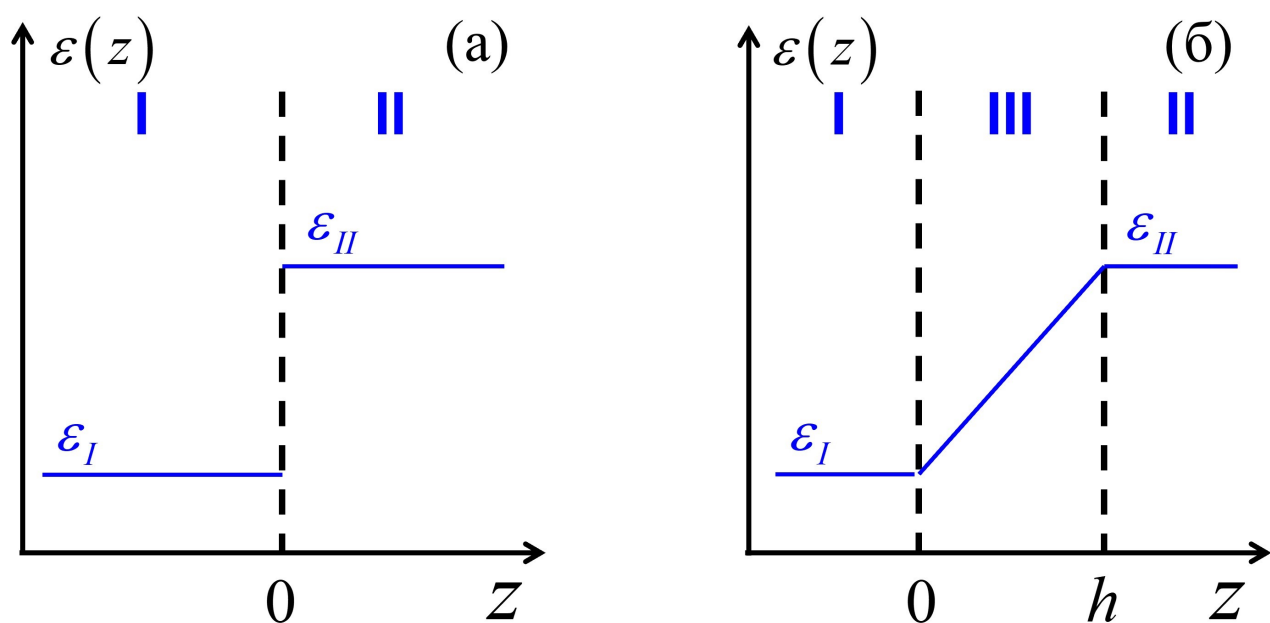


Рис. 8.5. Схематическая зависимость ДП ε от расстояния z на границе двух оптически однородных сред (I и II) при $z = 0$: (а) случай резкой границы (пунктирная линия), где ДП меняется скачком от ε_I до ε_{II} ; (б) граница между I и II – оптически неоднородная среда III с конечной шириной h , где ДП меняется непрерывно от ε_I до ε_{II} .

В общем случае метод расчета коэффициента отражения [236, 239–241]

основан на решении уравнения Гельмгольца

$$E''(z) + (4\pi^2/\lambda^2) \varepsilon(z, \lambda) E(z) = 0, \quad (8.2)$$

где $E(z)$ — комплексная амплитуда электрического поля, с длиной волны λ , $\varepsilon(z, \lambda)$ — неоднородная ДП рассматриваемой среды, z — расстояние. Общее решение уравнения (8.2) при $z < 0$ (область I на рис. 8.5) может быть представлено в виде

$$E(z) = C_i \cdot \exp(2\pi iz/\lambda) + C_r \cdot \exp(-2\pi iz/\lambda), \quad (8.3)$$

где C_i и C_r амплитуды падающей и отраженной волны соответственно. Значения данных параметров можно найти, зная соответствующие граничные условия

$$\begin{aligned} C_i + C_r &= E(0) \\ (2\pi i/\lambda) \cdot (C_i - C_r) &= E'(0), \end{aligned} \quad (8.4)$$

где $E' = dE/dz$. Граничные условия $E(0)$ и $E'(0)$ находятся из решения уравнения (8.2) в области $z > 0$, соответствующей области II на рис. 8.5(а) или области III на рис. 8.5(б).

Коэффициент отражения R определяется как отношение интенсивностей отраженной $|C_r|^2$ и падающей волны $|C_i|^2$

$$R = \frac{|C_r|^2}{|C_i|^2} = \left| \frac{2\pi i E(0) - \lambda E'(0)}{2\pi i E(0) + \lambda E'(0)} \right|^2. \quad (8.5)$$

При отражении от резкой границы между двумя оптически однородными средами (рис. 8.5(а)) с ДП $\varepsilon_I = 1$ и $\varepsilon_{II} = \varepsilon$ имеем следующие граничные условия $E(0) = 1$ и $E'(0) = 2\pi i \sqrt{\varepsilon}/\lambda$, которые соответствуют решению уравнения (8.2) $E(z) = \exp(2\pi i \sqrt{\varepsilon} z/\lambda)$ в области $z > 0$. Подставляя данные граничные условия в (8.5) получаем формулу Френеля (7.54).

Рассмотрим отражение электромагнитной волны от пространственно уширенной границы между вакуумом и исследуемой средой. В данной области с

конечной шириной возникает размытие прямоугольного профиля плотности, что приводит непрерывному изменению ДП в зависимости от расстояния, как это схематически показано на рис. 8.5(б).

В таком случае формула Френеля неприменима, так как решение уравнения (8.2) в области III $0 < z < h$ отлично от $E(z) = \exp(2\pi i \sqrt{\varepsilon} z / \lambda)$. Для нахождения значений $E(0)$ и $E'(0)$ уравнение (8.2) необходимо решить в области $0 < z < h$, используя следующие граничные условия при $z = h$

$$\begin{aligned} E(h) &= \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} \sqrt{\varepsilon(h, \lambda)} h\right) \\ E'(h) &= \frac{2\pi i}{\lambda} \sqrt{\varepsilon(h, \lambda)} \cdot E(h), \end{aligned} \quad (8.6)$$

где h — ширина оптически неоднородного слоя. Оптическая неоднородность фронта учитывается посредством линейной зависимости ДП от расстояния

$$\varepsilon(z, \lambda) = 1 + (\varepsilon(h, \lambda) - 1) (z/h). \quad (8.7)$$

Значения ДП $\varepsilon(h, \lambda)$ рассчитываются в рамках ТФП по формулам (2.4), (2.8). Используется обменно-корреляционный функционал РВЕ. Решение системы уравнений Кона-Шема находится в виде суммы плоских волн с параметром $E_{cut} = 180$ эВ, что обеспечивает сходимость результатов. Для нахождения значения ДП, соответствующего выбранной температуре и плотности, проводится усреднение по набору равновесных конфигураций. Температура рассматриваемой системы $T \sim 30000$ К. Точные значения температуры, соответствующие каждому значению плотности плазмы, приведены в таблице 8.1. Данные в таблице 8.1 совпадают с условиями эксперимента [233–238].

На рис. 8.6 представлены результаты расчета зависимости коэффициента отражения от плотности для значений длины волны лазерного излучения 1064 нм (а), 694 нм (б) и 532 нм (в) и данные измерений [233–236]. Экспериментальные данные обозначены звездочками, стрелками указаны значения плотности ρ , при которой частота падающего излучения совпадает с плаз-

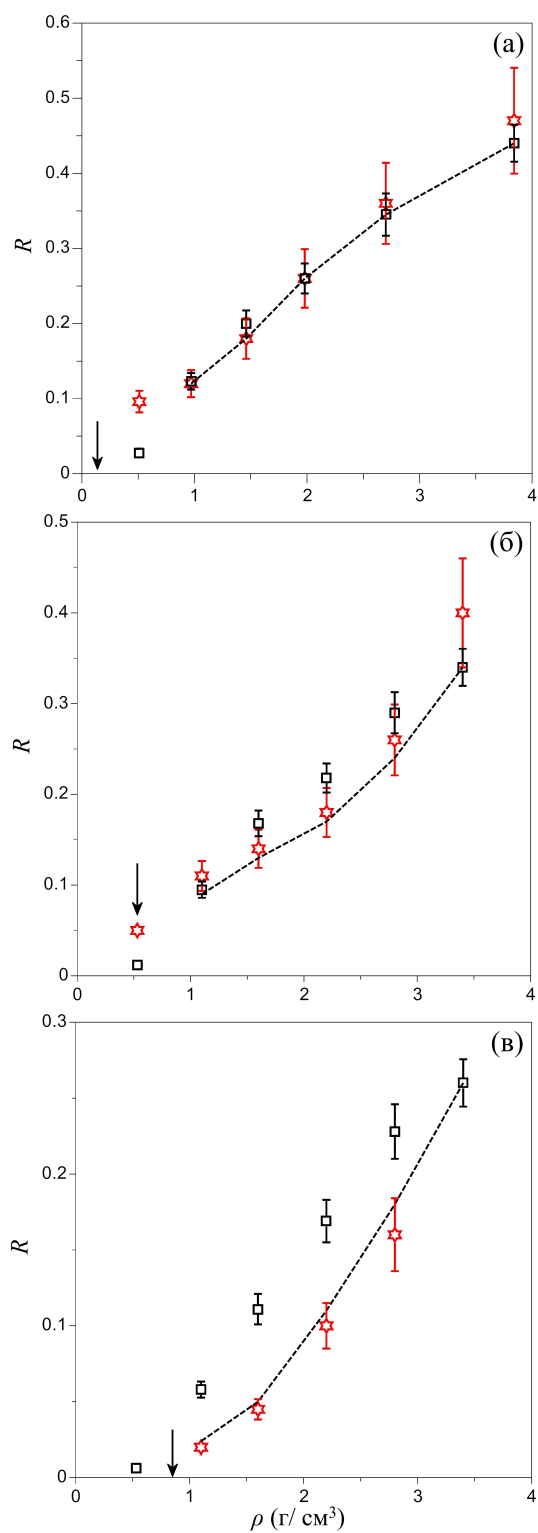


Рис. 8.6. Зависимость коэффициента отражения ксенона от плотности при длине волны: (а) — 1064 нм, (б) — 694 нм, (в) — 532 нм. Звездочки — эксперимент; квадраты — ТФП без учета уширения фронта; пунктирная линия — ТФП с учетом уширения фронта.

Таблица 8.1. Плотности ρ и температуры T , соответствующие параметрам эксперимента [233–238]

$\lambda = 1064 \text{ нм}$		$\lambda = 694 \text{ нм}, 532 \text{ нм}$	
$\rho \text{ г/см}^3$	$T \text{ К}$	$\rho \text{ г/см}^3$	$T \text{ К}$
0.51	30050	0.53	32900
0.97	29570	1.1	33100
1.46	30260	1.6	33120
1.98	29810	2.2	32090
2.7	29250	2.8	32020
3.84	28810	3.4	31040

менной частотой. Результаты расчета без учета уширения фронта ударной волны [84, 85] обозначены квадратами.

Для длин волн 1064 нм и 694 нм теоретические значения находятся в согласии с экспериментом, как по абсолютному значению, так и по зависимости от плотности в области $\rho \geq 1 \text{ г/см}^3$. Выпадает только одна точка в области низких плотностей при $\rho = 0.5 \text{ г/см}^3$. Для длины волны 532 нм теоретические значения коэффициента отражения несколько завышены в сравнении с экспериментальными. Однако относительная зависимость коэффициента отражения от плотности воспроизводится.

Ширина фронта h является параметром уравнения (8.2). Можно выбрать такой диапазон значений h , который позволит получить точное экспериментальное значение коэффициента отражения в пределах ошибки измерения. Рассчитанные таким образом значения ширины фронта h в нм для различных плотностей ксенона и длин волн падающего излучения представлены в таблице 8.2. Диапазон значений h определяется ошибкой измерения коэффициента отражения.

Зависимости коэффициента отражения от плотности, рассчитанные по

Таблица 8.2. Оценки ширины фронта ударной волны h (нм) при различных значениях плотности плазмы ксенона ρ и длины волны λ

ρ , г/см ³	0.97	1.46	1.98	2.7	3.84
$\lambda = 1064$ нм	0–130	0–145	0–110	0–80	0–70
ρ , г/см ³	1.1	1.6	2.2	2.8	3.4
$\lambda = 694$ нм	0–135	60–145	40–112	0–110	0–25
$\lambda = 532$ нм	130–180	130–175	96–120	75–115	–

формуле (8.5) для различных длин волн представлены на рис. 8.6 пунктирными линиями. При значении ширины волнового фронта около 100 нм улучшение согласия с экспериментом для длины волны 532 нм не ухудшает согласия с экспериментом для длин волн 1064 нм и 694 нм. Полученные значения h близки к теоретической оценке, полученной в [233].

8.3. Зависимость коэффициента отражения от угла падения

Коэффициент отражения электромагнитной волны, падающей под углом отличным от нормали, зависит от поляризации компонент падающей волны. В данном случае необходимо отдельно рассматривать отражение падающей волны в зависимости от расположения компонент поля относительно плоскости падения. S-поляризованная волна соответствует компоненте электрического поля, перпендикулярной плотности падения. Компоненты электрического поля параллельные плоскости падения определяют р-поляризованную часть излучения.

Для расчета коэффициентов отражения s- и р- поляризованных волн от резкой границы вакуума и рассматриваемой среды используются следующие

формулы Френеля

$$\begin{aligned} R_s &= \left| \frac{\cos \varphi - \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \varphi}}{\cos \varphi + \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \varphi}} \right|^2, \\ R_p &= \left| \frac{\varepsilon \cos \varphi - \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \varphi}}{\varepsilon \cos \varphi + \sqrt{\varepsilon - \sin^2 \varphi}} \right|^2. \end{aligned} \quad (8.8)$$

Результаты расчета зависимости коэффициентов отражения плазмы ксенона от угла падения φ для трех длин волн лазерного излучения 1064 нм (сплошные линии), 694 нм (пунктирные линии) и 532 нм (штрихпунктирные линии) представлены на рис. 8.7. Верхние линии соответствуют s-поляризованной компоненте излучения, нижние линии – коэффициент отражения р-поляризованной волны. Угол падения, при котором коэффициент отражения р-поляризованной компоненты достигает минимума — угол Брюстера.

Рассмотрим влияние оптической неоднородности на зависимость коэффициента отражения от угла падения. Для расчета зависимости амплитуды электрического поля $E(z, \varphi)$ s-поляризованной компоненты излучения от расстояния и угла падения необходимо заменить $\varepsilon(z, \lambda)$ на $\varepsilon(z, \lambda) - \sin^2 \varphi$ в уравнении (8.2) и граничных условиях (8.6). Для рассмотрения зависимости отражательной способности р-поляризованной волны от угла падения необходимо найти решение уравнения для напряженности магнитного поля $H(z, \varphi)$

$$\varepsilon(z, \lambda) \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\varepsilon(z, \lambda)} \frac{\partial H(z, \varphi)}{\partial z} \right) + (\varepsilon(z, \lambda) - \sin^2 \varphi) H(z, \varphi) = 0, \quad (8.9)$$

с соответствующими граничными условиями

$$\begin{aligned} H(h, \varphi) &= \exp \left(2\pi i \sqrt{\varepsilon(h, \lambda) - \sin^2 \varphi} h / \lambda \right), \\ H_z(h, \varphi) &= (2\pi i / \lambda) \sqrt{\varepsilon(h, \lambda) - \sin^2 \varphi} H(h, \varphi), \end{aligned} \quad (8.10)$$

где $H_z = \partial H / \partial z$. Коэффициент отражения р-поляризованной волны рассчитывается по формуле

$$R_p(\varphi) = \left| \frac{2\pi i \sqrt{1 - \sin^2 \varphi} H(0, \varphi) - \lambda H_z(0, \varphi)}{2\pi i \sqrt{1 - \sin^2 \varphi} H(0, \varphi) + \lambda H_z(0, \varphi)} \right|^2. \quad (8.11)$$

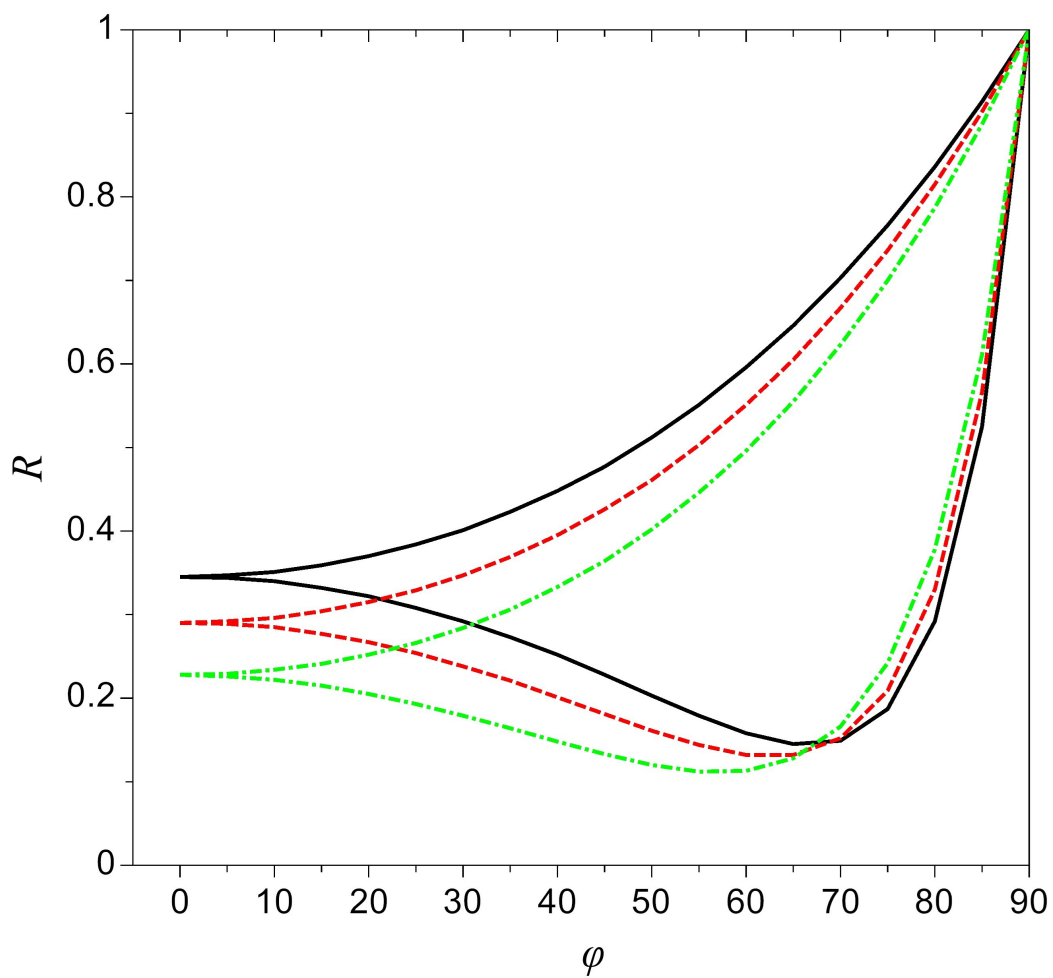


Рис. 8.7. Зависимость коэффициентов отражения R_s (верхние линии) и R_p (нижние линии) от угла падения лазерного излучения φ при отражении от резкой границы фронта ударной волны

Таблица 8.3. Оценки ширины фронта ударной волны. Параметр уравнения Гельмгольца (h_1); результат теории Друде (h_2)

λ (нм), ρ (г/см ³)	h_1 (нм)	h_2 (нм)
1064, 2.7	80	161
694, 2.8	100	154
532, 2.8	100	145

Выражение (8.11) получено по аналогии с формулой (8.5) и совпадает с (8.8) для R_p в пределе резкой границы ($h \rightarrow 0$) между вакуумом и рассматриваемой средой. Для расчета коэффициента отражения s-поляризованной волны значения амплитуды $E(0, \varphi)$ и производной $E_z(0, \varphi)$ необходимо подставить в формулу (8.11) вместо $H(0, \varphi)$ и $H_z(0, \varphi)$ соответственно.

Оценки ширины фронта ударной волны для случая отражения излучения, падающего под углом, при различных значениях плотности и длины волны представлены в таблице 8.3. Значения ширины фронта ударной волны h_1 рассчитаны как параметры решения уравнения Гельмгольца.

На рис. 8.8 представлены результаты расчета в рамках ТФП зависимости коэффициентов отражения R_s и R_p от угла падения φ для различных значений длины волны лазерного излучения и плотности 1064 нм, 2.7 г/см³ (а), 694 нм, 2.8 г/см³ (б) и 532 нм, 2.8 г/см³ (в) и данные экспериментов [237, 238]. Экспериментальные данные обозначены треугольниками (R_p) и квадратами (R_s). Сплошные линии совпадают с результатами расчета, представленными на рис. 8.7. Штрихованные линии соответствуют результатам расчета с учетом уширения фронта с параметром ширины h_1 .

Ширину фронта также можно оценить, используя теорию Друде [246, 247], описывающую изменение коэффициента преломления в приграничном слое оптически неоднородной среды, и экспериментальную зависимость R_s и

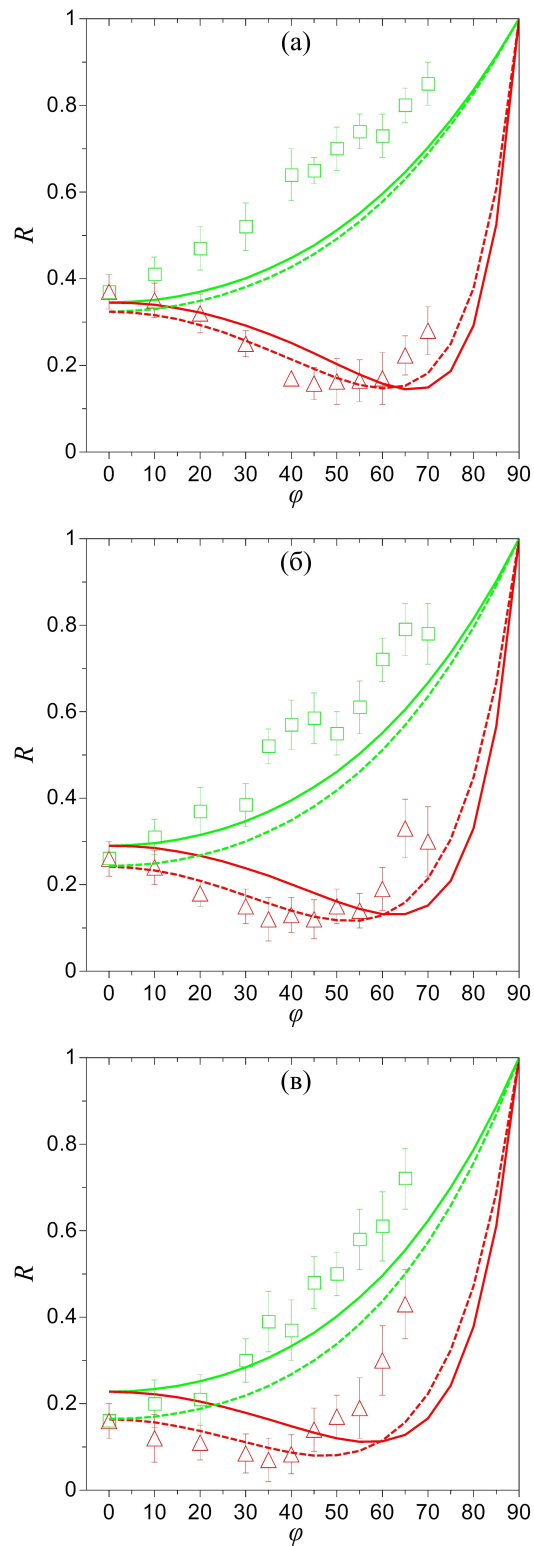


Рис. 8.8. Зависимости коэффициентов отражения плазмы ксенона: R_s (зеленый) и R_p (красный) от угла падения. Экспериментальные данные [237, 238] изображены квадратами (R_s) и кружками (R_p). Сплошные линии соответствуют результатам расчетов, полученных без введения уширения волнового фронта. Штриховые линии соответствуют расчетным значениям коэффициента отражения с учетом уширения фронта

R_p от φ . В данном случае величину h_2 можно оценить из выражения

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{\pi^2 \cdot h^2}{\lambda^2} \left| \frac{n^2 + 1}{(n^2 - 1)^2} \beta^2 \right|, \quad (8.12)$$

где n — коэффициент преломления однородной среды, $\beta = \overline{N^2} + n^2 \left(\overline{1/N^2} \right) - 1 - n^2$ и $N = N(z) = \sqrt{\varepsilon(z, \lambda)}$ — коэффициент преломления неоднородной среды. Значения $N(z)$ усредняются по расстоянию внутри неоднородного слоя. Отношение R_p/R_s рассчитывается при значении φ равном углу Брюстера, при котором достигает минимума. Предполагая линейную зависимость R_p , получаем следующее выражение для ширины h_2

$$h = \lambda \left[\left(\frac{3}{2\pi} \right) \left(\frac{R_p}{R_s} \right)^{1/2} (R \cdot |n^2 + 1|)^{-1/2} \right]. \quad (8.13)$$

Коэффициент преломления $n = \sqrt{\varepsilon}$ рассчитывается в рамках ТФП. Результаты расчета h_2 , вычисленные по формуле (8.13) представлены в таблице 8.3. Видно, что данный метод также дает значения ширины фронта ударной волны заметно более низкие в сравнении с [237, 238] и близкие к теоретической оценке 100 нм.

8.4. Заключение к главе 8

В рамках КМД и ТФП рассчитаны зависимости электропроводности, плазменной частоты и коэффициента отражения плазмы ударно сжатого ксенона от плотности. Исследовано влияние ширины фронта ударной волны на коэффициент отражения.

1. Предложен метод расчета коэффициента отражения, основанный на решении уравнения Гельмгольца для амплитуды поля с учетом пространственной зависимости ДП в переходном слое между вакуумом и плазмой, где ДП на границе плазмы рассчитывается в рамках ТФП.

Подход позволяет учитывать влияние неоднородности распределения плотности (уширение фронта ударной волны) и используется для расчета коэффициента отражения как при нормальном падении лазерного излучения, так и для зависимости коэффициентов отражения s- и р-поляризованных компонент излучения от угла падения.

2. Предложен подход, основанный на теории Друде для описания преломления, позволяющий рассчитать отношение коэффициентов отражения s- и р-поляризованных компонент излучения для заданной зависимости диэлектрической проницаемости от расстояния в оптически неоднородном слое.
3. Решена обратная задача: получена оценка размера области оптической неоднородности на основе расчета диэлектрической проницаемости и коэффициента отражения. В данном случае ширина фронта ударной волны рассматривается как параметр уравнения Гельмгольца. Также предложен метод оценки ширины фронта ударной волны на основе расчета отношения экспериментальных значений коэффициентов отражения s- и р-поляризованных компонент излучения с заданной зависимостью диэлектрической проницаемости от расстояния.
4. В рамках данного подхода с учетом неоднородности фронта ударной волны получено достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными по коэффициенту отражения [233–238] практически во всем исследованном диапазоне плотностей. Также получено согласие рассчитанных значений электропроводности с измеренными.

Заключение

Метод квантовой молекулярной динамики (КМД) на основе теории функционала плотности (ТФП) применяется к исследованию экстремальных состояний вещества. В рамках единого подхода проводится расчет уравнения состояния, диэлектрической проницаемости (ДП), электропроводности, коэффициента отражения, электронной и пространственной структуры. Один и тот же подход применен для изучения таких различных веществ как кристаллический и разогретый плотный водород и плотная плазма ксенона. Получены следующие основные результаты.

1. Предложен метод расчета в рамках ТФП и КМД термодинамических структурных, электронных и оптических свойств веществ при сверхвысоких давлениях. Уравнение состояния рассчитывается с учетом метастабильных состояний. Самосогласованность подхода основана на том, что рассматриваемые свойства определяются распределением электронной плотности. Кроме этого, подход позволяет получить из одного и того же выражения для ДП как плазменную частоту, так и коэффициенты отражения и электропроводность.
2. Молекулярный кристаллический водород имеет моноклинную структуру с симметрией $C2/c$ при $P = 302 - 544$ ГПа. В диапазоне $P = 302 - 361$ ГПа является диэлектриком, при $P = 361 - 544$ ГПа – полуметаллом, Давление перехода в полуметаллическое состояние достаточно хорошо согласуется с экспериментом. Переход в полуметаллическое состояние происходит без изменения структуры и разрыва плотности на изотерме и, следовательно, не является фазовым.
3. В диапазоне давлений $P = 544 - 626$ ГПа молекулярный кристаллический водород имеет ромбическую структуру с симметрией $Cmca$ с

четырьмя атомами в элементарной ячейке и является металлом. Переход из полуметаллического в металлическое состояние происходит без скачка плотности на изотерме. Таким образом, такой переход является структурным, но не фазовым.

4. При сжатии молекулярного кристаллического водорода при температуре 100 К и плотности 1.563 г/см^3 , образуется атомарная решетка. Данный переход является фазовым переходом первого рода. Возникает ромбическая структура с симметрией $C222_1$, в первой координационной сфере которой пять протонов образуют квазитетраэдр. Четыре расстояния от центрального протона равны 0.92 \AA , как в кластере H_3^+ , которые не меняются при сжатии до плотности 2.1 г/см^3 . При образовании атомарного кристалла водорода резко возрастает электропроводность.
5. Обнаружен гистерезис зависимости давления от плотности при температуре 100 К в кристаллическом водороде. Наблюдается перекрытие ветвей изотермы молекулярной и атомарной фазы, соответствующее области существования метастабильных состояний. Величина данной области существования метастабильных состояний 275 ГПа. Показано, что атомарная решетка с симметрией $P2_1/c$ существует в метастабильном состоянии при уменьшении давления до 350 ГПа.
6. При образовании проводящей фазы флюида водорода резко уменьшается количество молекул H_2 и взамен возникают протонные комплексы с межатомными расстояниями, как в ионах H_2^+ и H_3^+ . Фазовый переход имеет электронную природу и связан с частичной ионизацией молекул H_2 , что указывает на механизм ПФП. Изменение электронной структуры приводит и к структурным изменениям. Положение ПФП может быть соотнесено с границей полупроводник–диэлектрик. По аналогии с

фазовыми переходами жидкость–жидкость образование структур с расстоянием, как в H_3^+ в кристаллическом водороде, указывает на механизм ПФП.

7. Метастабильные состояния разогретого плотного водорода получены для изотерм 700 и 1000 К. Изотермы имеют своеобразную наклонную форму с сильным перекрытием равновесных и метастабильных ветвей. Обнаружено резкое возрастание электропроводности и плазменной частоты вдоль изотерм. Полученные результаты являются прямым указанием на плазменную природу фазового перехода в разогретом плотном водороде.
8. Рассчитаны зависимости плазменной частоты, электропроводности и коэффициента отражения от плотности плазмы ударно сжатого ксенона в диапазоне $\rho = 0.5 - 3.84 \text{ г/см}^3$ при температурах около 30000 К. Достигнуто удовлетворительное согласие с экспериментом. Показано, что учет неоднородности фронта ударной волны улучшает согласие.

Список литературы

1. *S. T. Weir, A. C. Mitchell, W. J. Nellis*. Metallization of Fluid Molecular Hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar) // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 76, no. 11. — Pp. 1860–1863.
2. *V. E. Fortov, R. I. Ilkaev, V. A. Arinin, V. V. Burtzev, V. A. Golubev, I. L. Iosilevskiy, V. V. Khrustalev, A. L. Mikhailov, M. A. Mochalov et al.* Phase Transition in a Strongly Nonideal Deuterium Plasma Generated by Quasi-Isentropical Compression at Megabar Pressures // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99, no. 18. — P. 185001.
3. *V. Dzyabura, M. Zaghoo, I. F. Silvera*. Evidence of a liquid-liquid phase transition in hot dense hydrogen // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2013. — Vol. 110, no. 20. — Pp. 8040–8044.
4. *M. Zaghoo, A. Salamat, I. F. Silvera*. Evidence of a first-order phase transition to metallic hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 93, no. 15. — P. 155128.
5. *K. Ohta, K. Ichimaru, M. Einaga, S. Kawaguchi, K. Shimizu, T. Matsuoka, N. Hirao, Y. Ohishi*. Phase boundary of hot dense fluid hydrogen // *Sci. Rep.* — 2015. — Vol. 5. — P. 16560.
6. *А. Н. Утюж, А. В. Михеенков*. Водород и его соединения при экстремальных давлениях // *УФН.* — 2017. — Т. 187, № 9. — С. 953–970.
7. *M. D. Knudson, M. P. Desjarlais, A. Becker, R. W. Lemke, K. R. Cochrane, M. E. Savage, D. E. Bliss, T. R. Mattsson, R. Redmer*. Direct observation of an abrupt insulator-to-metal transition in dense liquid deuterium // *Science.* — 2015. — Vol. 348, no. 6242. — Pp. 1455–1460.
8. *P. M. Celliers, M. Millot, S. Brygoo, S. R. McWilliams, D. E. Fratanduono, J. R. Rygg, A. F. Goncharov, P. Loubeyre, J. H. Eggert et al.* Insulator-metal transition in dense fluid deuterium // *Science.* — 2018. — Vol. 361, no.

6403. — Pp. 677–682.
9. *W. Kohn, L. J. Sham.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140. — Pp. A1133–A1138.
 10. *M. P. Desjarlais, J. D. Kress, L. A. Collins.* Electrical conductivity for warm, dense aluminum plasmas and liquids // *Phys. Rev. E.* — 2002. — Vol. 66, no. 2. — P. 025401.
 11. *S. Scandolo.* Liquid-liquid phase transition in compressed hydrogen from first-principles simulations // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2003. — Vol. 100, no. 6. — Pp. 3051–3053.
 12. *St. A. Bonev, E. Schwegler, T. Ogitsu, G. Galli.* A quantum fluid of metallic hydrogen suggested by first-principles calculations // *Nature.* — 2004. — Vol. 431, no. 7009. — Pp. 669–672.
 13. *St. A. Bonev, B. Militzer, G. Galli.* Ab initio simulations of dense liquid deuterium: Comparison with gas-gun shock-wave experiments // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Vol. 69, no. 1. — P. 014101.
 14. *M. P. Desjarlais.* Density functional calculations of the reflectivity of shocked xenon with ionization based gap corrections // *Contrib. Plasma Phys.* — 2005. — Vol. 45, no. 3–4. — Pp. 300–304.
 15. *V. Recoules, J. Crocombette.* Ab initio determination of electrical and thermal conductivity of liquid aluminum // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 72. — P. 104202.
 16. *J. Vorberger, I. Tamblyn, St. A. Bonev, B. Militzer.* Properties of Dense Fluid Hydrogen and Helium in Giant Gas Planets // *Contrib. Plasma Phys.* — 2007. — Vol. 47, no. 4–5. — Pp. 375–380.
 17. *J. Vorberger, I. Tamblyn, B. Militzer, St. A. Bonev.* Hydrogen-helium mixtures in the interiors of giant planets // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Vol. 75, no. 2. — P. 024206.
 18. *N. Nettelmann, B. Holst, A. Kietzmann, M. French, R. Redmer,*

- D. Blaschke*. Ab Initio Equation of State Data for Hydrogen, Helium, and Water and the Internal Structure of Jupiter // *Astrophys. j.* — 2008. — Vol. 683. — Pp. 1217–1228.
19. *M. Ruggenthaler, S. V. Popruzhenko, D. Bauer*. Recollision-induced plasmon excitation in strong laser fields // *Phys. Rev. A.* — 2008. — Vol. 78. — P. 033413.
 20. *S. V. Popruzhenko, G. G. Paulus, D. Bauer*. Coulomb-corrected quantum trajectories in strong-field ionization // *Phys. Rev. A.* — 2008. — Vol. 77. — P. 053409.
 21. *T. R. Mattsson, R. J. Magyar*. Density Functional Theory (dft) Simulations of Shocked Liquid Xenon // *AIP Conf. Proc.* — 2009. — Vol. 1195. — P. 797.
 22. *V. Recoules, F. Lambert, A. Decoster, B. Canaud, J. Cl  rouin*. Ab Initio Determination of Thermal Conductivity of Dense Hydrogen Plasmas // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 075002.
 23. *W. Lorenzen, B. Holst, R. Redmer*. First-order liquid-liquid phase transition in dense hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Vol. 82, no. 19. — P. 195107.
 24. *P. R. Levashov, G. V. Sin'ko, N. A. Smirnov, D. V. Minakov, O. P. Shemyakin, K. V. Khishchenko*. Pseudopotential and full-electron DFT calculations of thermodynamic properties of electrons in metals and semiempirical equations of state // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2010. — Vol. 22. — P. 5501.
 25. *M. Pozzo, M. P. Desjarlais, D. Alf  *. Electrical and thermal conductivity of liquid sodium from first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 84. — P. 054203.
 26. *M. French, R. Redmer*. Optical properties of water at high temperature // *Phys. Plasmas.* — 2011. — Vol. 18, no. 4. — P. 043301.
 27. *M. French, A. Becker, W. Lorenzen, N. Nettelmann, M. Bethkenhagen, J. Wicht, R. Redmer*. Ab Initio Simulations for Material Properties along

- the Jupiter Adiabats // *Astrophys. J.* — 2012. — Vol. 202. — P. 5.
28. M. E. Povarnitsyn, D. V. Knyazev, P. R. Levashov. Ab Initio Simulation of Complex Dielectric Function for Dense Aluminum Plasma // *Contrib. Plasma Phys.* — 2012. — Vol. 52, no. 2. — Pp. 145–148.
 29. A. B. Лукоянов, А. О. Шориков, В. И. Анисимов, В. В. Дремов. Электронная структура и магнитные свойства соединений класса PuMGa_5 в рамках метода LDA+U+SO // *Письма в ЖЭТФ.* — 2012. — Т. 96, № 7. — С. 499–503.
 30. Y. Ping, D. Rocca, G. Galli. Optical properties of tungsten trioxide from first-principles calculations // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87. — P. 165203.
 31. M. A. Morales, J. M. McMahon, C. Pierleoni, D. M. Ceperley. Nuclear Quantum Effects and Nonlocal Exchange-Correlation Functionals Applied to Liquid Hydrogen at High Pressure // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Vol. 110. — P. 065702.
 32. F. Soubiran, S. Mazevet, C. Winisdoerffer, G. Chabrier. Helium gap in the warm dense matter regime and experimental reflectivity measurements // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86. — P. 115102.
 33. F. Soubiran, S. Mazevet, C. Winisdoerffer, G. Chabrier. Optical signature of hydrogen-helium demixing at extreme density-temperature conditions // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 87. — P. 165114.
 34. Е. В. Тихонов, Ю. А. Успенский, Д. Р. Хохлов. Особенности электронной структуры и фотоэмиссионных спектров органических молекулярных полупроводников: молекулы металл-фталоцианинов и РТСДА // *Письма в ЖЭТФ.* — 2013. — Т. 98, № 1. — С. 17–22.
 35. V. I. Anisimov, V. V. Dremov, M. A. Korotin, G. N. Rykovanov, V. V. Ustinov. First principles electronic structure calculation and simulation of the evolution of radiation defects in plutonium by the density functional theory and the molecular dynamics approach // *The Physics of Metals and*

- Metallography*. — 2013. — Vol. 114. — Pp. 1087–1122.
36. V. V. Dremov, A. A. Rykounov, F. A. Sapozhnikov, A. V. Karavaev, S. V. Yakovlev, G. V. Ionov, M. V. Ryzhkov. Cold melting of beryllium: Atomistic view on Z-machine experiments // *J. Appl. Phys.* — 2015. — Vol. 118, no. 3. — P. 035901.
 37. M. D. Knudson, M. P. Desjarlais. High-Precision Shock Wave Measurements of Deuterium: Evaluation of Exchange-Correlation Functionals at the Molecular-to-Atomic Transition // *Phys. Rev. Lett.* — 2017. — Vol. 118, no. 3. — P. 035501.
 38. M. Preising, R. Redmer. High-pressure melting line of helium from ab initio calculations // *Phys. Rev. B*. — 2019. — Vol. 100, no. 18. — P. 184107.
 39. Э. Т. Кулатов, В. Н. Меньшов, В. В. Тугушев, Ю. А. Успенский. Особенности электронной структуры топологического изолятора Bi_2Se_3 , дискретно легированного атомами 3d-переходных металлов // *Письма в ЖЭТФ*. — 2019. — Т. 109, № 2. — С. 98–104.
 40. M. Preising, R. Redmer. Metallization of dense fluid helium from ab initio simulations // *Phys. Rev. B*. — 2020. — Vol. 102, no. 22. — P. 224107.
 41. M. W. C. Dharma-wardana, D. D. Klug, R. C. Remsing. Liquid-liquid Phase Transitions in Silicon // *Phys. Rev. Lett.* — 2020. — Vol. 125, no. 7. — P. 075702.
 42. E. T. Kulatov, Yu. A. Uspenskii, L. N. Oveshnikov, A. B. Mekhiya, A. B. Davydov, S. F. Marenkin, B. A. Aronzon et al. Electronic, magnetic and magnetotransport properties of Mn-doped Dirac semimetal Cd_3As_2 // *Acta Materialia*. — 2021. — Vol. 219. — P. 117249.
 43. G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B*. — 1993. — Vol. 47. — Pp. 558–561.
 44. G. Kresse, J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev.*

- B.* — 1994. — Vol. 49. — Pp. 14251–14269.
45. *G. Kresse, J. Furthmüller.* Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* — 1996. — Vol. 54. — Pp. 11169–11186.
 46. *G. Kresse, J. Furthmüller.* Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comput. Mater. Sci.* — 1996. — Vol. 6, no. 1. — Pp. 15–50.
 47. *J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77. — Pp. 3865–3868.
 48. *J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof.* Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential // *J. Chem. Phys.* — 2003. — Vol. 118, no. 18. — Pp. 8207–8215.
 49. *P. Hohenberg, W. Kohn.* Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* — 1964. — Vol. 136. — Pp. B864–B871.
 50. *M Levy.* Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 1979. — Vol. 76, no. 12. — Pp. 6062–6065.
 51. *N. D. Mermin.* Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 137. — Pp. A1441–A1443.
 52. *E. Wigner.* Effects of the electron interaction on the energy levels of electrons in metals // *Trans. Faraday Soc.* — 1938. — Vol. 34. — Pp. 678–685.
 53. *D. M. Ceperley, B. J. Alder.* Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // *Phys. Rev. Lett.* — 1980. — Vol. 45. — Pp. 566–569.
 54. *J. P. Perdew, Y. Wang.* Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 45. — Pp. 13244–13249.
 55. *J. P. Perdew, K. Schmidt.* Jacob’s ladder of density functional approxima-

- tions for the exchange-correlation energy // *Density Functional Theory and its Application to Materials*. — Vol. 577 of *American Institute of Physics Conference Series*. — 2001. — Pp. 1–20.
56. *S. Kümmel, L. Kronik*. Orbital-dependent density functionals: Theory and applications // *Rev. Mod. Phys.* — 2008. — Vol. 80. — Pp. 3–60.
 57. *A. D. Becke*. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98, no. 7. — Pp. 5648–5652.
 58. *J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke*. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations // *J. Chem. Phys.* — 1996. — Vol. 105, no. 22. — Pp. 9982–9985.
 59. *G. Onida, L. Reining, A. Rubio*. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green’s-function approaches // *Rev. Mod. Phys.* — 2002. — Vol. 74. — Pp. 601–659.
 60. *M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist*. Van der Waals Density Functional for General Geometries // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 92. — P. 246401.
 61. *T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, D. C. Langreth*. Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond // *Phys. Rev. B*. — 2007. — Vol. 76. — P. 125112.
 62. *G. Román-Pérez, J. Soler*. Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 103. — P. 096102.
 63. *K. Lee, É. D. Murray, L. Kong, B. I. Lundqvist, D. C. Langreth*. Higher-accuracy van der Waals density functional // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 081101.
 64. *A. Tkatchenko, M. Scheffler*. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data //

- Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Vol. 102. — P. 073005.
65. *H. J. Monkhorst, J. D. Pack.* Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B.* — 1976. — Vol. 13. — Pp. 5188–5192.
66. *P. E. Blöchl.* Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Vol. 50. — Pp. 17953–17979.
67. *G. Kresse, D. Joubert.* From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 59. — Pp. 1758–1775.
68. *R. P. Feynman.* Forces in Molecules // *Phys. Rev.* — 1939. — Vol. 56. — Pp. 340–343.
69. *S. Goedecker, K. Maschke.* Operator approach in the linearized augmented-plane-wave method: Efficient electronic-structure calculations including forces // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Vol. 45. — Pp. 1597–1604.
70. *M. Torrent, F. Jollet, F. Bottin, G. Zérah, X. Gonze.* Implementation of the projector augmented-wave method in the ABINIT code: Application to the study of iron under pressure // *Comp. Mat. Sci.* — 2008. — Vol. 42, no. 2. — Pp. 337–351.
71. *O. H. Nielsen, R. M. Martin.* First-Principles Calculation of Stress // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 50. — Pp. 697–700.
72. *O. H. Nielsen, R. M. Martin.* Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs // *Phys. Rev. B.* — 1985. — Vol. 32. — Pp. 3792–3805.
73. *A. V. Titov.* A two-step method of calculation of the electronic structure of molecules with heavy atoms: Theoretical aspect // *Int. J. Quantum Chem.* — 1996. — Vol. 57, no. 3. — Pp. 453–463.
74. *A. V. Titov, N. S. Mosyagin.* Generalized relativistic effective core potential: Theoretical grounds // *Int. J. Quantum Chem.* — 1999. — Vol. 71, no. 5. — Pp. 359–401.
75. *A. V. Titov, N. S. Mosyagin, A. N. Petrov, T. A. Isaev.* Two-step method

- for precise calculation of core properties in molecules // *Int. J. Quantum Chem.* — 2005. — Vol. 104, no. 2. — Pp. 223–239.
76. *A. V. Titov, Yu. V. Lomachuk, L. V. Skripnikov.* Concept of effective states of atoms in compounds to describe properties determined by the densities of valence electrons in atomic cores // *Phys. Rev. A.* — 2014. — Vol. 90. — P. 052522.
 77. *S. Nosé.* A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *J. Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 81. — Pp. 511–519.
 78. *W. G. Hoover.* Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions // *Phys. Rev. A.* — 1985. — Vol. 31. — Pp. 1695–1697.
 79. *H. Ehrenreich, M. H. Cohen.* Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem // *Phys. Rev.* — 1959. — Vol. 115. — Pp. 786–790.
 80. *R. Kubo.* Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1957. — Vol. 12, no. 6. — Pp. 570–586.
 81. *D. A. Greenwood.* The Boltzmann Equation in the Theory of Electrical Conduction in Metals // *Proc. Phys. Soc.* — 1958. — Vol. 71, no. 4. — P. 585.
 82. *A. Starace.* Length and Velocity Formulas in Approximate Oscillator-Strength Calculations // *Phys. Rev. A.* — 1971. — Vol. 3, no. 4. — Pp. 1242–1245.
 83. *M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt.* Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Vol. 73. — P. 045112.
 84. *G. Norman, I. Saitov, V. Stegailov, P. Zhilyaev.* Ab initio calculation of shocked xenon reflectivity // *Phys. Rev. E.* — 2015. — Vol. 91, no. 2. — P. 023105.
 85. *Г. Э. Норман, И. М. Саитов, В.В. Стегайлов.* Расчет коэффициента отражения ударно-сжатого ксенона из первых принципов // *ЖЭТФ.* —

2015. — Т. 147, № 5. — С. 1032–1044.
86. *P. L. Silvestrelli, A. Alavi, M. Parrinello.* Electrical-conductivity calculation in ab initio simulations of metals: Application to liquid sodium // *Phys. Rev. B.* — 1997. — Vol. 55. — Pp. 15515–15522.
87. *D. V. Knyazev, P. R. Levashov.* Ab initio calculation of transport and optical properties of aluminum: Influence of simulation parameters // *Comp. Mat. Sci.* — 2013. — Vol. 79. — Pp. 817–829.
88. *L. Calderín, V.V. Karasiev, S.B. Trickey.* Kubo–Greenwood electrical conductivity formulation and implementation for projector augmented wave datasets // *Comp. Phys. Comm.* — 2017. — Vol. 221. — Pp. 118–142.
89. *P. B. Allen.* Chapter 6. Electron Transport // *Conceptual Foundations of Materials* / Ed. by S. G. Louie, M. L. Cohen. — 2006. — Vol. 2 of *Contemporary Concepts of Condensed Matter Science.* — Pp. 165–218.
90. *E. Wigner, H. B. Huntington.* On the Possibility of a Metallic Modification of Hydrogen // *J. Chem. Phys.* — 1935. — Vol. 3. — Pp. 764–770.
91. *N. W. Ashcroft.* Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor? // *Phys. Rev. Lett.* — 1968. — Vol. 21, no. 26. — Pp. 1748–1749.
92. *Ю. Каган, Е. Г. Бровман.* Проблема металлического водорода // *УФН.* — 1971. — Т. 105, № 12. — С. 777–779.
93. *Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас.* Структура металлического водорода при нулевом давлении // *ЖЭТФ.* — 1972. — Т. 61. — С. 2429–2458.
94. *Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас.* Свойства металлического водорода при сжатии // *ЖЭТФ.* — 1972. — Т. 62. — С. 1492–1501.
95. *Е. Г. Бровман, Ю. Каган, А. Холас, В. В. Пушкарев.* Роль электрон-электронного взаимодействия в формировании метастабильного состояния металлического водорода // *Письма в ЖЭТФ.* — 1973. — Т. 18. — С. 269–273.
96. *Ю. Каган, В. В. Пушкарев, А. Холас.* Уравнение состояния металличе-

- ской фазы водорода // *ЖЭТФ*. — 1977. — Т. 73. — С. 967–987.
97. *C. J. Pickard, R. J. Needs*. Structure of phase III of solid hydrogen // *Nat. Phys.* — 2007. — Vol. 3. — Pp. 473–476.
98. *J. M. McMahon, D. M. Ceperley*. Ground-State Structures of Atomic Metallic Hydrogen // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Vol. 106, no. 16. — P. 165302.
99. *Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур*. Критическая температура металлического водорода при давлении 500 ГПа // *Письма в ЖЭТФ*. — 2016. — Т. 104, № 7. — С. 488–493.
100. *Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур, К. С. Гришаков*. Металлический водород с сильным электрон-фононным взаимодействием при давлении 300-500 ГПа // *Письма в ЖЭТФ*. — 2017. — Т. 105, № 10. — С. 624–630.
101. *Н. А. Кудряшов, А. А. Кутуков, Е. А. Мазур*. Реконструкция зон в металлическом водороде // *Письма в ЖЭТФ*. — 2017. — Т. 105, № 7. — С. 424–429.
102. *X.-W. Zhang, E.-G. Wang, X.-Z. Li*. Ab initio investigation on the experimental observation of metallic hydrogen // *Phys. Rev. B*. — 2018. — Vol. 98, no. 13. — P. 134110.
103. *G. Rillo, M. A. Morales, D. M. Ceperley, C. Pierleoni*. Coupled electron-ion Monte Carlo simulation of hydrogen molecular crystals // *J. Chem. Phys.* — 2018. — Vol. 148, no. 10. — P. 102314.
104. *S. Azadi, B. Monserrat, W. M. C. Foulkes, R. J. Needs*. Dissociation of High-Pressure Solid Molecular Hydrogen: A Quantum Monte Carlo and Anharmonic Vibrational Study // *Phys. Rev. Lett.* — 2014. — Vol. 112, no. 16. — P. 165501.
105. *J. McMinis, R. C. Clay, D. Lee, M. A. Morales*. Molecular to Atomic Phase Transition in Hydrogen under High Pressure // *Phys. Rev. Lett.* — 2015. — Vol. 114, no. 10. — P. 105305.
106. *R. P. Dias, I. F. Silvera*. Observation of the Wigner-Huntington transition to

- metallic hydrogen // *Science*. — 2017. — Vol. 355, no. 6326. — Pp. 715–718.
107. *M. I. Eremets, A. P. Drozdov, P. P. Kong, H. Wang*. Semimetallic molecular hydrogen at pressure above 350 GPa // *Nat. Phys.* — 2019. — Vol. 15, no. 12. — Pp. 1246–1249.
108. *P. Loubeyre, F. Occelli, P. Dumas*. Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen // *Nature*. — 2020. — Vol. 577, no. 7792. — Pp. 631–635.
109. *K. A. Johnson, N. W. Ashcroft*. Structure and bandgap closure in dense hydrogen // *Nature*. — 2000. — Vol. 403, no. 6770. — Pp. 632–635.
110. *P. Cudazzo, G. Profeta, A. Sanna, A. Floris, A. Continenza, S. Massidda, E. K. U. Gross*. Ab Initio Description of High-Temperature Superconductivity in Dense Molecular Hydrogen // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 100, no. 25. — P. 257001.
111. *C. J. Pickard, M. Martinez-Canales, R. J. Needs*. Density functional theory study of phase IV of solid hydrogen // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 85, no. 21. — P. 214114.
112. *A. F. Goncharov, J. S. Tse, H. Wang, J. Yang, V. V. Struzhkin, R. T. Howie, E. Gregoryanz*. Bonding, structures, and band gap closure of hydrogen at high pressures // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Vol. 87, no. 2. — P. 024101.
113. *S. Azadi, W. M. C. Foulkes, T. D. Kühne*. Quantum Monte Carlo study of high pressure solid molecular hydrogen // *New J. Phys.* — 2013. — Vol. 15, no. 11. — P. 113005.
114. *N. D. Drummond, Bartomeu Monserrat, Jonathan H. Lloyd-Williams, P. López Ríos, Chris J. Pickard, R. J. Needs*. Quantum Monte Carlo study of the phase diagram of solid molecular hydrogen at extreme pressures // *Nat. Comm.* — 2015. — Vol. 6. — P. 7794.
115. *B. Monserrat, R. J. Needs, E. Gregoryanz, C. J. Pickard*. Hexagonal structure of phase III of solid hydrogen // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Vol. 94,

- no. 13. — P. 134101.
116. *S. Azadi, N. D. Drummond, W. M. C. Foulkes.* Nature of the metallization transition in solid hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 2017. — Vol. 95, no. 3. — P. 035142.
117. *S. Azadi, R. Singh, T. D. Kühne.* Nuclear quantum effects induce metallization of dense solid molecular hydrogen // *J. Comp. Chem.* — 2018. — Vol. 39. — Pp. 262–268.
118. *Г. Э. Норман, И. М. Саитов.* Динамика изменения структуры кристаллического водорода при переходе в проводящее состояние при сжатии // *ДАН.* — 2019. — Т. 485, № 6. — С. 676–681.
119. *И. М. Саитов.* Метастабильный проводящий кристаллический водород при высоких давлениях // *Письма в ЖЭТФ.* — 2019. — Т. 110, № 3. — С. 184–189.
120. *И. М. Саитов.* Моделирование *ab initio* динамики образования метастабильного проводящего твердого водорода // *ЖЭТФ.* — 2020. — Т. 157, № 3. — С. 504–512.
121. *Г. Э. Норман, И. М. Саитов.* Полуметаллические состояния кристаллического молекулярного водорода при высоких давлениях // *Письма в ЖЭТФ.* — 2020. — Т. 111, № 3. — С. 175–180.
122. *M. Dogan, S. Oh, M. L. Cohen.* Observed metallization of hydrogen interpreted as a band structure effect // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 2021. — Vol. 33, no. 3. — P. 03LT01.
123. *Е. А. Дорофеев, Л. А. Фальковский.* Электронная структура висмута. Теория и эксперимент. // *ЖЭТФ.* — 1984. — Т. 87, № 6. — С. 2202–2213.
124. *P. Brown, K. Semeniuk, A. Vasiljkovic, F. M. Grosche.* Pressure-induced Semimetal-to-Semiconductor Transition in Bismuth // *Phys. Procedia.* — 2015. — Vol. 75. — Pp. 29–33.
125. *K. Shimizu.* Superconducting elements under high pressure // *Phys. C.* —

2018. — Vol. 552. — Pp. 30–33.
126. *M. I. Eremets, E. A. Gregoryanz, V. V. Struzhkin, H.-K. Mao, R. J. Hemley, N. Mulders, N. M. Zimmerman.* Electrical Conductivity of Xenon at Megabar Pressures // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Vol. 85, no. 13. — Pp. 2797–2800.
127. *A. P. Koufos, D. A. Papaconstantopoulos.* Pressure-induced insulator to metal transition and superconductivity of the inert gases // *J. Supercond. Novel Magn.* — 2015. — Vol. 28, no. 12. — Pp. 3525–3533.
128. *H. T. Stokes, D. M. Hatch.* FINDSYM: program for identifying the space-group symmetry of a crystal // *J. Appl. Crystallogr.* — 2005. — Vol. 38, no. 1. — Pp. 237–238.
129. *N.W. Ashcroft, N.D. Mermin.* Solid State Physics. HRW international editions. — Holt, Rinehart and Winston, 1976.
130. *J. M. Ziman.* Principles of the Theory of Solids. — 2 edition. — Cambridge University Press, 1972.
131. *Б. А. Волков, Л. А. Фальковский.* Электронная структура полуметаллов группы V // *ЖЭТФ.* — 1983. — Т. 85, № 6. — С. 2135–2151.
132. *Л. А. Фальковский.* Происхождение электронных спектров полуметаллов V группы // *УФН.* — 1986. — Т. 149, № 2. — С. 336–339.
133. *Л. А. Фальковский.* Особенности электронного энергетического спектра сурьмы // *Физика тверд. тела.* — 1986. — Т. 28, № 1. — С. 270–272.
134. *X. Wan, A. M. Turner, A. Vishwanath, S. Y. Savrasov.* Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Vol. 83, no. 20. — P. 205101.
135. *H. Weng, C. Fang, Z. Fang, B. A. Bernevig, X. Dai.* Weyl Semimetal Phase in Noncentrosymmetric Transition-Metal Monophosphides // *Phys. Rev. X.* — 2015. — Vol. 5, no. 1. — P. 011029.
136. *C. Shekhar, A. K. Nayak, Y. Sun, M. Schmidt, M. Nicklas, I. Leermakers,*

- U. Zeitler, Y. Skourски, J. Wosnitza et al.* Extremely large magnetoresistance and ultrahigh mobility in the topological Weyl semimetal candidate NbP // *Nat. Phys.* — 2015. — Vol. 11, no. 8. — Pp. 645–649.
137. *S. Lebegue, C. Moyses Araujo, D. Y. Kim, M. Ramzan, H. Mao, R. Ahuja.* Semimetallic dense hydrogen above 260 GPa // *Proc. Natl. Acad. Sci.* — 2012. — Vol. 109, no. 25. — Pp. 9766–9769.
138. *Н. Н. Дегтяренко, Е. А. Мазур.* Устойчивая структура металлического водорода при давлении 500 ГПа // *Письма в ЖЭТФ.* — 2016. — Т. 104, № 5. — С. 329–333.
139. *Г. Э. Норман, И. М. Саитов.* Механизм перехода твердого водорода в проводящее состояние при высоких давлениях // *ДАН.* — 2018. — Т. 481, № 3. — С. 250–253.
140. *Г. Э. Норман, И. М. Саитов, Р. А. Сартан.* Метастабильные состояния разогретого плотного водорода // *ДАН.* — 2018. — Т. 481, № 4. — С. 371–374.
141. *G. E. Norman, I. M. Saitov, R. A. Sartan.* Metastable molecular fluid hydrogen at high pressures // *Contrib. Plasma Phys.* — 2019. — Vol. 59, no. 6. — P. e201800173.
142. *E. Herbst.* The astrochemistry of H^+_3 // *Philos. Trans. R. Soc., A.* — 2000. — Vol. 358. — Pp. 2523–2534.
143. *N. C. Holmes, M. Ross, W. J. Nellis.* Temperature measurements and dissociation of shock-compressed liquid deuterium and hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 1995. — Vol. 52. — Pp. 15835–15845.
144. *W. J. Nellis, M. Ross, N. C. Holmes.* Temperature Measurements of Shock-Compressed Liquid Hydrogen: Implications for the Interior of Jupiter // *Science.* — 1995. — Vol. 269, no. 5228. — Pp. 1249–1252.
145. *T. J. Lenosky, J. D. Kress, L. A. Collins, I. Kwon.* Molecular-dynamics modeling of shock-compressed liquid hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 1997. —

- Vol. 55. — Pp. R11907–R11910.
146. *W. J. Nellis, S. T. Weir, A. C. Mitchell.* Minimum metallic conductivity of fluid hydrogen at 140 GPa (1.4 Mbar) // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Vol. 59. — Pp. 3434–3449.
147. *Г. Э. Норман, А. Н. Старостин.* Несостоятельность классического описания невырожденной плотной плазмы // *ТВТ.* — 1968. — Т. 6, № 3. — С. 410–415.
148. *Г. Э. Норман, А. Н. Старостин.* Термодинамика сильно неидеальной плазмы // *ТВТ.* — 1970. — Т. 8, № 2. — С. 381–408.
149. *Г. Э. Норман, А. Н. Старостин.* Термодинамика плотной плазмы // *Журнал прикладной спектроскопии.* — 1970. — Т. 13, № 1. — С. 149–151.
150. *В. Е. Фортвов, В. Я. Терновой, С. В. Квитов, В. Б. Минцев, Д. Н. Николаев, А. А. Пяллинг, А. С. Филимонов.* Электропроводность неидеальной плазмы водорода в мегабарном диапазоне динамических давлений // *Письма в ЖЭТФ.* — 1999. — Т. 69, № 12. — С. 874–878.
151. *V. Ya. Ternovoi, A.S. Filimonov, V.E. Fortov, S.V. Kvitov, D.N. Nikolaev, A.A. Pyalling.* Thermodynamic properties and electrical conductivity of hydrogen under multiple shock compression to 150 GPa // *Phys. B: Cond. Mat.* — 1999. — Vol. 265, no. 1. — Pp. 6–11.
152. *V. E. Fortov, V. Ya. Ternovoi, S. V. Kvitov, V. B. Mintsev, D. N. Nikolaev, A. A. Pyalling, A. S. Filimonov.* Thermodynamic properties and electrical conductivity of hydrogen at multiple shock compression up to 150 GPa pressure ionization // *AIP Conf. Proc.* — 2000. — Vol. 505, no. 1. — Pp. 49–52.
153. *В. Е. Фортвов, В. Я. Терновой, М. В. Жерноклетов, М. А. Мочалов, А. Л. Михайлов, А. С. Филимонов, А. А. Пяллинг, В. Б. Минцев, В. К. Грязнов, И. Л. Иоселевский.* Ионизация давлением неидеальной плазмы в мегабарном диапазоне динамических давлений // *ЖЭТФ.* — 2003. — Т. 124, № 2. — С. 288–309.

154. Ya. V. Ternovoi, A. A. Pyalling, D. N. Nikolaev, S. V. Kvitov. Conductivity of multiple shock compressed hydrogen along 135 and 180 GPa isobars // *AIP Conf. Proc.* — 2009. — Vol. 1195, no. 1. — Pp. 915–918.
155. A. A. Pyalling. Semi empirical multi phase equation of state of liquid hydrogen // *AIP Conf. Proc.* — 2009. — Vol. 1195, no. 1. — Pp. 911–914.
156. А. А. Пяллинз. Полуэмпирическое многофазное уравнение состояния водорода // *ТВТ.* — 2010. — Т. 48, № 2. — С. 181–187.
157. D. Nikolaev, A. Pyalling, S. Kvitov, V. Fortov. Temperature measurements and hydrogen transformation under dynamic compression up to 150 GPa. // *AIP Conf. Proc.* — 2012. — Vol. 1426, no. 1. — Pp. 925–928.
158. М.А. Мочалов, Р. И. Илькаев, В. Е. Фортвов, А. Л. Михайлов, А. О. Бликов, В. А. Огородников, В. К. Грязнов, И. Л. Иоселевский. Квазиизэнтропическая сжимаемость сильнонеидеальной плазмы дейтерия при давлениях до 5500 ГПа: эффекты неидеальности и вырождения // *ЖЭТФ.* — 2017. — Т. 151, № 3. — С. 592–620.
159. М.А. Мочалов, Р. И. Илькаев, В. Е. Фортвов, С. В. Ерунов, В. А. Аринин, А. О. Бликов, В. А. Огородников, А. В. Рыжков, В. А. Комраков и др. Квазиизэнтропическое сжатие неидеальной плазмы дейтерия и его смеси с гелием в области давлений до 250 ГПа // *ЖЭТФ.* — 2021. — Т. 159, № 6. — С. 1118–1133.
160. В. П. Копышев, В. В. Хрусталева. Уравнение состояния водорода до 10 Мбар // *ПМТФ.* — 1980. — Т. 21, № 1. — С. 122–128.
161. V. K. Gryaznov, I. L. Iosilevskiy. A model for the equation of state of warm dense hydrogen // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2009. — Vol. 42, no. 21. — P. 214007.
162. V. K. Gryaznov, I. L. Iosilevskiy, V. E. Fortov. Equation of state of shock compressed hydrogen // *Contrib. Plasma Phys.* — 2010. — Vol. 50, no. 1. — Pp. 77–81.

163. V. K. Gryaznov, I. L. Iosilevskiy, V. E. Fortov. Thermodynamics of hydrogen and helium plasmas in megabar and multi-megabar pressure range under strong shock and isentropic compression // *Plasma Phys. Control. Fusion.* — 2015. — Vol. 58, no. 1. — P. 014012.
164. V. S. Filinov, P. R. Levashov, A. V. Božan, M. Bonitz, V. E. Fortov. Thermodynamic properties and electrical conductivity of strongly correlated plasma media // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2009. — Vol. 42, no. 21. — P. 214002.
165. A. V. Chentsov, P. R. Levashov. Isentropic compression of deuterium by quantum molecular dynamics // *Contrib. Plasma Phys.* — 2012. — Vol. 52, no. 1. — Pp. 33–36.
166. I. Tamblyn, S. A. Bonev. Structure and phase boundaries of compressed liquid hydrogen // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Vol. 104, no. 6. — P. 065702.
167. A. Becker, N. Nettelmann, B. Holst, R. Redmer. Isentropic compression of hydrogen: Probing conditions deep in planetary interiors // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Vol. 88, no. 4. — P. 045122.
168. P. Ф. Трунин, В. Д. Урлин, А. Б. Медведев. Динамическое сжатие изотопов водорода при мегабарных давлениях // *УФН.* — 2010. — Т. 180, № 6. — С. 605–622.
169. P. Loubeyre, P. M. Celliers, D. G. Hicks, E. Henry, A. Dewaele, J. Pasley, J. Eggert, M. Koenig, F. Occelli et al. Coupling static and dynamic compressions: first measurements in dense hydrogen // *High Press. Res.* — 2004. — Vol. 24, no. 1. — Pp. 25–31.
170. P. Loubeyre, S. Brygoo, J. Eggert, P. M. Celliers, D. K. Spaulding, J. R. Rygg, T. R. Boehly, G. W. Collins, R. Jeanloz. Extended data set for the equation of state of warm dense hydrogen isotopes // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Vol. 86, no. 14. — P. 144115.
171. N. Van den Broeck, F. Brosens, J. Tempere, I. F. Silvera. Light propagation

- in stratified media with soft interfaces // *Phys. Rev. B.* — 2016. — Vol. 93, no. 15. — P. 155129.
172. *R. S. McWilliams, D. A. Dalton, M. F. Mahmood, A. F. Goncharov.* Optical properties of fluid hydrogen at the transition to a conducting state // *Phys. Rev. Lett.* — 2016. — Vol. 116, no. 25. — P. 255501.
173. *M. Zaghoo, I. F. Silvera.* Conductivity and dissociation in liquid metallic hydrogen and implications for planetary interiors // *Proc. Natl. Acad. Sci.* — 2017. — Vol. 114, no. 45. — Pp. 11873–11877.
174. *M. Zaghoo.* Dynamic conductivity and partial ionization in dense fluid hydrogen // *Phys. Rev. E.* — 2018. — Vol. 97, no. 4. — P. 043205.
175. *M. Houtput, J. Tempere, I. F. Silvera.* Finite-element simulation of the liquid-liquid transition to metallic hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 2019. — Vol. 100, no. 13. — P. 134106.
176. *M. Zaghoo, R. J. Husband, I. F. Silvera.* Striking isotope effect on the metallization phase lines of liquid hydrogen and deuterium // *Phys. Rev. B.* — 2018. — Vol. 98, no. 10. — P. 104102.
177. *S. Jiang, N. Holtgrewe, Z. M. Geballe, S. S. Lobanov, M. F. Mahmood, R. S. McWilliams, A. F. Goncharov.* A spectroscopic study of the insulator–metal transition in liquid hydrogen and deuterium // *Adv. Sci.* — 2020. — Vol. 7, no. 2. — P. 1901668.
178. *R. T. Howie, P. Dalladay-Simpson, E. Gregoryanz.* Raman spectroscopy of hot hydrogen above 200 GPa // *Nat. Mater.* — 2015. — Vol. 14, no. 5. — Pp. 495–499.
179. *R. Car, M. Parrinello.* Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // *Phys. Rev. Lett.* — 1985. — Vol. 55, no. 22. — Pp. 2471–2474.
180. *M. A. Morales, C. Pierleoni, E. Schwegler, D. M. Ceperley.* Evidence for a first-order liquid-liquid transition in high-pressure hydrogen from ab ini-

- tio simulations // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2010. — Vol. 107, no. 29. — Pp. 12799–12803.
181. *W. Lorenzen, A. Becker, R. Redmer.* Progress in warm dense matter and planetary physics // *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter.* — Springer, 2014. — Pp. 203–234.
182. *C. Pierleoni, M. A. Morales, G. Rillo, M. Holzmann, D. M. Ceperley.* Liquid–liquid phase transition in hydrogen by coupled electron–ion Monte Carlo simulations // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2016. — Vol. 113, no. 18. — Pp. 4953–4957.
183. *K. Burke.* Perspective on density functional theory // *J. Chem. Phys.* — 2012. — Vol. 136, no. 15. — P. 150901.
184. *D. M. Ceperley, B. J. Alder.* Ground state of solid hydrogen at high pressures // *Phys. Rev. B.* — 1987. — Vol. 36. — Pp. 2092–2106.
185. *D. M. Ceperley.* Path integrals in the theory of condensed helium // *Rev. Mod. Phys.* — 1995. — Vol. 67. — Pp. 279–355.
186. *C. Pierleoni, D. M. Ceperley, M. Holzmann.* Coupled Electron-Ion Monte Carlo Calculations of Dense Metallic Hydrogen // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 93. — P. 146402.
187. *C. Pierleoni, D. M. Ceperley.* The coupled electron-ion Monte Carlo method // *Computer Simulations in Condensed Matter Systems: From Materials to Chemical Biology Volume 1.* — Springer, 2006. — Pp. 641–683.
188. *J. M. McMahon, M. A. Morales, C. Pierleoni, D. M. Ceperley.* The properties of hydrogen and helium under extreme conditions // *Rev. Mod. Phys.* — 2012. — Vol. 84. — Pp. 1607–1653.
189. *G. Mazzola, S. Yunoki, S. Sorella.* Unexpectedly high pressure for molecular dissociation in liquid hydrogen by electronic simulation // *Nature Commun.* — 2014. — Vol. 5, no. 1. — P. 3487.
190. *G. Mazzola, S. Sorella.* Distinct Metallization and Atomization Transitions

- in Dense Liquid Hydrogen // *Phys. Rev. Lett.* — 2015. — Vol. 114. — P. 105701.
191. *G. Mazzola, R. Helled, S. Sorella.* Phase Diagram of Hydrogen and a Hydrogen-Helium Mixture at Planetary Conditions by Quantum Monte Carlo Simulations // *Phys. Rev. Lett.* — 2018. — Vol. 120. — P. 025701.
192. *C. Pierleoni, M. Holzmann, D. M. Ceperley.* Local structure in dense hydrogen at the liquid-liquid phase transition by coupled electron-ion Monte Carlo // *Contrib. Plasma Phys.* — 2018. — Vol. 58, no. 2-3. — Pp. 99–106.
193. *G. Rillo, M. A Morales, D. M. Ceperley, C. Pierleoni.* Optical properties of high-pressure fluid hydrogen across molecular dissociation // *Proc. Nat. Acad. Sci.* — 2019. — Vol. 116, no. 20. — Pp. 9770–9774.
194. *V. Gorelov, D. M. Ceperley, M. Holzmann, C. Pierleoni.* Electronic energy gap closure and metal-insulator transition in dense liquid hydrogen // *Phys. Rev. B.* — 2020. — Vol. 102. — P. 195133.
195. *Y. Yang, V. Gorelov, C. Pierleoni, D. M. Ceperley, M. Holzmann.* Electronic band gaps from quantum Monte Carlo methods // *Phys. Rev. B.* — 2020. — Vol. 101. — P. 085115.
196. *V. Gorelov, M. Holzmann, D. M. Ceperley, C. Pierleoni.* Energy Gap Closure of Crystalline Molecular Hydrogen with Pressure // *Phys. Rev. Lett.* — 2020. — Vol. 124. — P. 116401.
197. *Г. Э. Норман, И. М. Саитов.* Ионизация молекул при фазовом переходе флюид-флюид в разогретом плотном водороде // *ДАН.* — 2017. — Т. 474, № 5. — С. 553–557.
198. *Г. Э. Норман, И. М. Саитов.* Критическая точка и механизм фазового перехода флюид-флюид в разогретом плотном водороде // *ДАН.* — 2017. — Т. 474, № 6. — С. 687–691.
199. *G. E. Norman, I. M. Saitov.* Plasma phase transition in warm dense hydrogen // *Contrib. Plasma Phys.* — 2018. — Vol. 58, no. 2-3. — Pp. 122–127.

200. *G. E. Norman, I. M. Saitov.* Plasma phase transition (by the fiftieth anniversary of the prediction) // *Contrib. Plasma Phys.* — 2019. — Vol. 59, no. 6. — P. e201800182.
201. *A. Baldereschi.* Mean-Value Point in the Brillouin Zone // *Phys. Rev. B.* — 1973. — Vol. 7. — Pp. 5212–5215.
202. *P. Diep, J. K. Johnson.* An accurate H₂–H₂ interaction potential from first principles // *J. Chem. Phys.* — 2000. — Vol. 112, no. 10. — Pp. 4465–4473.
203. *D. Saumon, G. Chabrier.* Fluid hydrogen at high density: The plasma phase transition // *Phys. Rev. Lett.* — 1989. — Vol. 62. — Pp. 2397–2400.
204. *D. Saumon, G. Chabrier.* Fluid hydrogen at high density: Pressure dissociation // *Phys. Rev. A.* — 1991. — Vol. 44. — Pp. 5122–5141.
205. *D. Saumon, G. Chabrier.* Fluid hydrogen at high density: Pressure ionization // *Phys. Rev. A.* — 1992. — Vol. 46. — Pp. 2084–2100.
206. *D. Saumon, G. Chabrier, H. M. van Horn.* An equation of state for low-mass stars and giant planets // *The astrophysical journal supplement series.* — 1995. — Vol. 99. — Pp. 713–741.
207. *R. A. Sartan.* Structure properties of warm dense hydrogen // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2020. — Vol. 1556. — P. 012047.
208. *M. W. C. Dharma-wardana, F. Perrot.* Equation of state and the Hugoniot of laser shock-compressed deuterium: Demonstration of a basis-function-free method for quantum calculations // *Phys. Rev. B.* — 2002. — Vol. 66. — P. 014110.
209. *В. В. Бражкин, Р. Н. Волошин, С. В. Попова.* Переход полупроводник-металл в жидком Se // *Письма в ЖЭТФ.* — 1989. — Т. 50. — С. 392–395.
210. *В. В. Бражкин, А. Г. Ляпин.* Универсальный рост вязкости металлических расплавов в мегабарном диапазоне давлений: стеклообразное состояние внутреннего ядра Земли // *УФН.* — 2000. — Т. 170, № 5. — С. 535–551.

211. Y. Katayama, T. Mizutani, W. Utsumi, O. Shimomura, M. Yamakata, K. Funakoshi. A first-order liquid–liquid phase transition in phosphorus // *Nature*. — 2000. — Vol. 403, no. 6766. — Pp. 170–173.
212. Y. Katayama, Y. Inamura, T. Mizutani, M. Yamakata, W. Utsumi, O. Shimomura. Macroscopic separation of dense fluid phase and liquid phase of phosphorus // *Science*. — 2004. — Vol. 306, no. 5697. — Pp. 848–851.
213. V. V. Brazhkin, K. Funakoshi, M. Kanzaki, Y. Katayama. Nonviscous Metallic Liquid Se // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Vol. 99. — P. 245901.
214. S. Ohmura, F. Shimojo. Ab initio molecular-dynamics study of structural, bonding, and dynamic properties of liquid B₂O₃ under pressure // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 81. — P. 014208.
215. S. Ohmura, F. Shimojo. Polymerization transition in liquid AsS under pressure: An ab initio molecular dynamics study // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Vol. 84. — P. 224202.
216. A. Chiba, N. Funamori, K. Nakayama, Y. Ohishi, S. M. Bennington, S. Rastogi, A. Shukla, K. Tsuji, M. Takenaka. Pressure-induced structural change of intermediate-range order in poly(4-methyl-1-pentene) melt // *Phys. Rev. E*. — 2012. — Vol. 85. — P. 021807.
217. V. N. Korobenko, A. D. Rakhel. Observation of a first-order metal-to-non-metal phase transition in fluid iron // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Vol. 85. — P. 014208.
218. Л. М. Биберман, Г. Э. Норман. О возможности существования переохлажденной плотной плазмы // *ТВТ*. — 1969. — Т. 7, № 5. — С. 822–831.
219. А. Н. Старостин, В. К. Грязнов, А. В. Филиппов. Термоэлектрофизические свойства плазмы при давлениях мегабарного диапазона // *Письма в ЖЭТФ*. — 2016. — Т. 104, № 10. — С. 708–713.
220. R. E. Ryltsev, N. M. Chtchelkatchev. Multistage structural evolution in simple monatomic supercritical fluids: Superstable tetrahedral local order //

- Phys. Rev. E.* — 2013. — Vol. 88. — P. 052101.
221. *R. E. Ryltsev, N. M. Chtchelkatchev.* Hydrodynamic anomalies in supercritical fluid // *J. Chem. Phys.* — 2014. — Vol. 141, no. 12. — P. 124509.
222. *V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, E. N. Tsiok.* Widom line for the liquid–gas transition in Lennard-Jones system // *J. Phys. Chem. B.* — 2011. — Vol. 115, no. 48. — Pp. 14112–14115.
223. *V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, A. G. Lyapin, V. N. Ryzhov, K. Trachenko.* Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram // *Phys. Rev. E.* — 2012. — Vol. 85. — P. 031203.
224. *V. V. Brazhkin, Yu. D. Fomin, V. N. Ryzhov, E. E. Tareyeva, E. N. Tsiok.* True Widom line for a square-well system // *Phys. Rev. E.* — 2014. — Vol. 89. — P. 042136.
225. *А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин.* Аномальная сжимаемость и металлизация дейтерия и водорода при высоких давлениях // *ЖЭТФ.* — 2014. — Т. 146, № 3. — С. 518–524.
226. *А. Л. Хомкин, А. С. Шумихин.* Новый класс фазовых переходов в водороде и дейтерии при наличии химических реакции ионизации и диссоциации // *ЖЭТФ.* — 2022. — Т. 161, № 2. — С. 238–244.
227. *S. L. Adler.* Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids // *Phys. Rev.* — 1962. — Vol. 126. — Pp. 413–420.
228. *Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц.* Теоретическая физика. Том VIII. Электродинамика сплошных сред. — М.: Физматлит, 2005. — 656 с.
229. *N. Wiser.* Dielectric Constant with Local Field Effects Included // *Phys. Rev.* — 1963. — Vol. 129. — Pp. 62–69.
230. *R. Del Sole, R. Girlanda.* Optical properties of semiconductors within the independent-quasiparticle approximation // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Vol. 48. — Pp. 11789–11795.
231. *G. Huser, N. Ozaki, T. Sano, Y. Sakawa, K. Miyanishi, G. Salin, Y. Asau-*

- mi, M. Kita, Y. Kondo et al.* Hugoniot and mean ionization of laser-shocked Ge-doped plastic // *Phys. Plasmas*. — 2013. — Vol. 20, no. 12. — P. 122703.
232. *G. Huser, V. Recoules, N. Ozaki, T. Sano, Y. Sakawa, G. Salin, B. Albertazzi, K. Miyanishi, R. Kodama.* Experimental and ab initio investigations of microscopic properties of laser-shocked Ge-doped ablator // *Phys. Rev. E*. — 2015. — Vol. 92. — P. 063108.
233. *V. B. Mintsev, Yu. B. Zaporozhets.* Reflectivity of dense plasma // *Contrib. Plasma Phys.* — 1989. — Vol. 29. — Pp. 493–501.
234. *Ю. Б. Запорожец, В. Б. Минцев, В. К. Грязнов, В. Е. Фортвов.* Коэффициент отражения плотной плазмы ксенона в красной области спектра (694 нм) // *Физика экстремальных состояний вещества / ИПХФ РАН, Черногоровка*. — 2002. — С. 188–189.
235. *Ю. Б. Запорожец, В. Б. Минцев, В. К. Грязнов, В. Е. Фортвов, Х. Рейнгольц, Г. Ренке.* Отражательные свойства плотной плазмы ксенона в длинноволновой области оптического спектра // *Физика экстремальных состояний вещества / ИПХФ РАН, Черногоровка*. — 2004. — С. 140–142.
236. *Y. Zaporozhets, V. Mintsev, V. Gryaznov, V. Fortov, H. Reinholz, T. Raitza, G. Röpke.* Reflectivity of nonideal plasmas // *J. Phys. A: Math. Gen.* — 2006. — Vol. 39. — Pp. 4329–4333.
237. *Yu. B. Zaporozhets, V. B. Mintsev, V. K. Gryaznov, V. E. Fortov, H. Reinholz, G. Röpke.* Angular dependence of s- and p-polarized reflectivities of explosively driven dense plasma. // *Physics of Extreme States of Matter / Ed. by V. E. Fortov; Inst. Probl. Chem. Phys. RAN, Chernogolovka*. — 2009. — Pp. 194–197.
238. *Y. B. Zaporozhets, V. B. Mintsev, V. K. Gryaznov, H. Reinholz, G. Röpke, Y. A. Omarbakiyeva, V. E. Fortov.* The investigation of polarized reflectivity of explosively driven dense plasma // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2015. — Vol. 653, no. 1. — P. 012110.

239. *H. Reinholz, G. Röpke, A. Wierling, V. Mintsev, V. Gryaznov.* Reflectivity of shock compressed xenon plasma // *Contrib. Plasma Phys.* — 2003. — Vol. 43. — Pp. 3–10.
240. *H. Reinholz, G. Röpke, I. Morozov, V. Mintsev, Y. Zaporoghets, V. Fortov, A. Wierling.* Density profile in shock wave fronts of partially ionized xenon plasmas // *J. Phys. A: Math. Gen.* — 2003. — Vol. 36. — Pp. 5991–5997.
241. *H. Reinholz, Yu. Zaporoghets, V. Mintsev, V. Fortov, I. Morozov, G. Röpke.* Frequency-dependent reflectivity of shock-compressed xenon plasmas // *Phys. Rev. E.* — 2003. — Vol. 68. — P. 036403.
242. *G. E. Norman, I. M. Saitov.* Brewster angle of shock-compressed xenon plasmas // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2015. — Vol. 653, no. 1. — P. 012111.
243. *G. E. Norman, I. M. Saitov, V. V. Stegailov.* Plasma-Plasma and Liquid-Liquid First-Order Phase Transitions // *Contrib. Plasma Phys.* — 2015. — Vol. 55. — Pp. 215–221.
244. *I. M. Saitov.* Density functional theory for dielectric properties of warm dense matter // *Mol. Phys.* — 2016. — Vol. 114, no. 3–4. — Pp. 446–452.
245. *A. V. Lankin, G. E. Norman.* Crossover from bound to free states in plasmas // *J. Phys. A: Math. Theor.* — 2009. — Vol. 42, no. 21. — P. 214032.
246. *P. Drude.* Zur Elektronentheorie der Metalle // *Ann. Phys.* — 1900. — Vol. 306, no. 3. — Pp. 566–613.
247. *P. Drude.* Zur Elektronentheorie der Metalle; II. Teil. Galvanomagnetische und thermomagnetische Effecte // *Ann. Phys.* — 1900. — Vol. 308, no. 11. — Pp. 369–402.