

К вопросу о моделировании транспортных и оптических свойств плотной плазмы серебра

М. Е. Поварницын^{1,2}, Д. В. Князев^{1,2} и П. Р. Левашов^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: povar@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 28 ноября 2018 г.

Аннотация. Выполнены расчеты транспортных и оптических свойств плотной плазмы серебра с помощью метода квантовой молекулярной динамики и формулы Кубо–Гринвуда и сделана попытка описания этих данных с помощью полуэмпирических формул, полученных на основе подхода Друде. Результаты первопринципных расчетов показывают, что d -электроны оказывают существенное влияние на свойства серебра, поэтому зависимость коэффициента теплопроводности от температуры оказывается немонотонной и не может быть описана моделью Друде. В то же время мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости можно с хорошей точностью приблизить формулой Друде в оптическом диапазоне частот. <https://doi.org/10.33849/2018109>

1. ВВЕДЕНИЕ

За последние десятилетия было проведено значительное число экспериментов по изучению фемтосекундной лазерной абляции благородных металлов, в том числе в ОИВТ РАН [1, 2]. Численное моделирование может дать существенно более полную картину этого явления, когда прямые измерения сложно или невозможно выполнить. Для моделирования, однако, требуются оптические и транспортные свойства материалов [3, 4]. Для решения этой проблемы были разработаны различные подходы [5], в том числе химическая модель плазмы [6], модель среднего атома [7], а также квантостатистический подход [8]. Разработка широкодиапазонных моделей оптических и транспортных свойств, покрывающих несколько порядков величины по плотности и температуре, является чрезвычайно сложной проблемой. Для фемтосекундных лазерных импульсов эта задача немного упрощается благодаря тому факту, что процесс нагрева вещества можно рассматривать как изохорический. Поэтому свойства вещества, в частности, серебра, при плотностях, близких к нормальной, и температурах от комнатной до нескольких электронвольт, представляют большой интерес.

На сегодняшний день, благодаря широкому распространению мощных суперкомпьютеров, получили развитие различные подходы для вычисления теплофизических и оптических свойств, основанные на методе квантовой молекулярной динамики (КМД) и формуле Кубо–Гринвуда (КГ). Эти подходы использовались для вычисления ударных адиабат [9, 10], фононного спектра [11] и уравнения состояния [12], а также транспортных и оптических свойств [13]. В данной работе получены новые данные по транспортным и оптическим свойствам плазмы серебра с плотностью 10.5 г/см^3 и в диапазоне температур от 3 до 20 кК с помощью КМД и формулы КГ. Результаты сравниваются с полуэмпирической моделью, основанной на формуле Друде.

2. ЧИСЛЕННЫЙ МЕТОД

2.1. КМД и формула КГ

Численный метод расчета состоит из трех основных стадий [14, 15]: 1) КМД-моделирование, 2) точный рас-

чет зонной структуры и 3) вычисление транспортных и оптических свойств по формуле КГ.

На первой стадии атомы помещаются в суперячейку с периодическими граничными условиями. Размер суперячейки определяется плотностью серебра 10.5 г/см^3 для заданного числа атомов. На каждом КМД-шаге решаются конечно-температурные уравнения Кона–Шэма в рамках метода функционала плотности и вычисляется зонная структура и распределение электронной плотности с помощью метода функционала плотности. Температура электронов T_e задается как параметр в распределении Ферми–Дирака [13]. Электронная структура рассчитывается в рамках приближения Борна–Оппенгеймера, в котором электроны мгновенно подстраиваются под текущее пространственное положение ионов. Для вычисления сил, действующих на ион со стороны остальных ионов и электронов, используется теорема Гельмана–Фейнмана. Для поддержания заданной температуры ионов T_i используется термостат Нозе–Гувера, при этом возникают дополнительные силы, действующие на ионы. Результирующие силы далее используются для решения классических уравнений Ньютона с заданным шагом по времени и, таким образом, вычисляются ионные траектории в NVT -ансамбле. В данной работе рассмотрен однотемпературный случай $T_i = T_e = T$; вычисления в двухтемпературном случае $T_e \neq T_i$ также возможны [16, 17].

На первой стадии рассчитываются ионные траектории, временные зависимости полной энергии электронов и ионов и полное давление электронов и ионов. Термодинамические, транспортные и оптические свойства вычисляются на равновесном участке КМД-моделирования.

На второй стадии выбираются некоторые ионные конфигурации с равновесного участка КМД-моделирования. Для каждой такой конфигурации решаются конечно-температурные уравнения Кона–Шэма. На первой стадии выполняется похожий расчет, однако используются меньшие значения энергии плоских волн, числа \mathbf{k} -точек в зоне Бриллюэна и числа электронных зон. На второй стадии определяются собственные значения энергии для уравнения Кона–Шэма, $\epsilon_{i,\mathbf{k}}$, со-

ответствующие волновые функции $|\Psi_{i,\mathbf{k}}\rangle$ и Ферми-веса $f(\epsilon_{i,\mathbf{k}})$. Здесь i — номер электронной зоны, а \mathbf{k} — координата точки в зоне Бриллюэна. На первой и второй стадиях используется программный пакет VASP [18–20].

На третьей стадии рассчитываются транспортные и оптические свойства. Действительная часть динамической электропроводности $\sigma_1(\omega)$ вычисляется в соответствии с формулой КГ [21]:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m_e^2 \omega \Omega} \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) |\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle|^2 \times [f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})] \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega). \quad (1)$$

Здесь $\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle$ — матричные элементы оператора градиента, α обозначает три пространственные направления, $W(\mathbf{k})$ — вес точки \mathbf{k} в зоне Бриллюэна, Ω — объем суперячейки, e — заряд электрона ($e > 0$), m_e — масса электрона, \hbar — приведенная постоянная Планка.

Вычисление по формуле (1) выполняется для каждой выбранной электронной конфигурации. Полученные значения σ_1 затем усредняются для каждого значения ω . Мнимую часть динамической электропроводности $\sigma_2(\omega)$ можно восстановить с помощью преобразования Крамерса–Кронига.

Для нахождения коэффициента теплопроводности вычисляются динамические коэффициенты Онзагера $L_{mn}(\omega)$ в соответствии с формулой КГ:

$$L_{mn}(\omega) = (-1)^{m+n} \frac{1}{e^{m-1} (eT_e)^{n-1}} \frac{2\pi e^2 \hbar^2}{3m_e^2 \omega \Omega} \times \sum_{i,j,\alpha,\mathbf{k}} W(\mathbf{k}) \left(\frac{\epsilon_{i,\mathbf{k}} + \epsilon_{j,\mathbf{k}}}{2} - \mu_e \right)^{m+n-2} |\langle \Psi_{i,\mathbf{k}} | \nabla_\alpha | \Psi_{j,\mathbf{k}} \rangle|^2 \times [f(\epsilon_{i,\mathbf{k}}) - f(\epsilon_{j,\mathbf{k}})] \delta(\epsilon_{j,\mathbf{k}} - \epsilon_{i,\mathbf{k}} - \hbar\omega). \quad (2)$$

Значения $L_{mn}(\omega)$, полученные для различных ионных конфигураций, усредняются для каждых m и n . Коэффициент теплопроводности κ затем вычисляется по формуле:

$$\kappa = L_{22} - \frac{L_{12}L_{21}}{L_{11}}. \quad (3)$$

2.2. Полуэмпирическая аппроксимация, основанная на модели Друде

В металлах, в соответствии с подходом Друде [22], взаимодействие электронов проводимости считается пренебрежимо малым, поэтому можно оценить оптические и транспортные свойства при температурах ниже температуры Ферми. Мнимая часть диэлектрической проницаемости в этом приближении определяется внутрizonными электронными переходами:

$$\epsilon_2 = \frac{\sigma_1(\omega)}{\epsilon_0 \omega} = \frac{\omega_{\text{pl}}^2 \nu}{\omega^3 + \omega \nu^2}, \quad (4)$$

где ω_{pl} — плазменная частота, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, а ν — частота столкновений, которая при температурах заметно меньше температуры Ферми линейно зависит от температуры решетки и учитывается

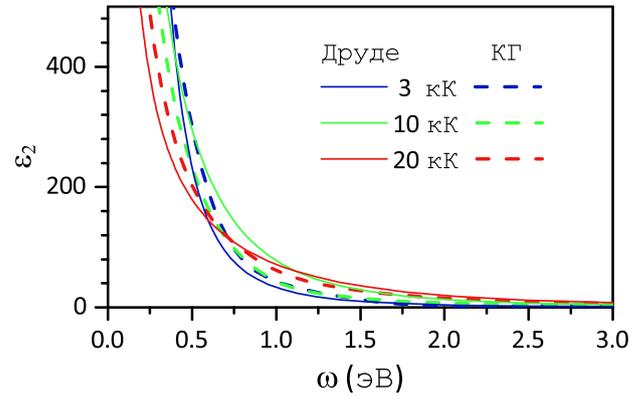


Рисунок 1. Мнимая часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega)$ при различных температурах. Сплошные линии — модель Друде, пунктирные линии — расчеты по формуле КГ.

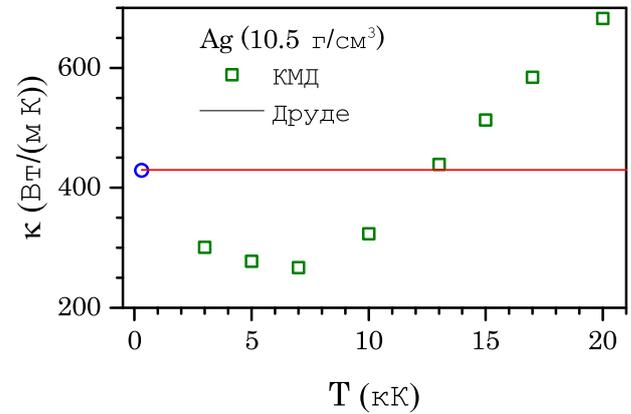


Рисунок 2. Коэффициент теплопроводности как функция температуры. Красная кривая — аппроксимация (6); зеленые квадраты — формула КГ. Синий кружок соответствует экспериментальным данным при комнатной температуре.

в виде вклада электрон-фононных столкновений:

$$\nu = Ak_B T / \hbar. \quad (5)$$

Сходным образом, электронная теплопроводность металла вычисляется в соответствии с формализмом Друде следующим образом:

$$\kappa = \frac{\pi^2 k_B^2 n_e}{3m_e \nu} T, \quad (6)$$

где n_e — плотность электронов, определяемая числом электронов в зоне проводимости $Z = 2$. Безразмерный параметр A подбирается из условия наилучшего соответствия результатам расчетов по формуле КГ. Эти параметры различны для коэффициента теплопроводности и диэлектрической проницаемости.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты выполнены для плазмы серебра при нормальной плотности 10.5 г/см^3 и температурах от 3 до 20 К. Мнимая часть диэлектрической проницаемости $\epsilon_2(\omega) = \sigma_1(\omega)/(\epsilon_0 \omega)$, вычисленная по формуле КГ, показана на рисунке 1. Приведена также аппроксимация по формуле (4) с коэффициентами для частоты столк-

новений (5) $A = 0.8$. Видно, что аппроксимационная формула хорошо воспроизводит первопринципные расчеты. Действительную часть диэлектрической проницаемости можно восстановить с помощью данных первопринципных расчетов для мнимой части и преобразования Крамерса–Кронига, однако это потребует большого объема вычислений.

На рисунке 2 приведены данные для коэффициента теплопроводности. Расчетные точки, полученные с помощью формулы КГ, демонстрируют немонотонное поведение: κ убывает при $T < 7$ кК и растет при $T > 7$ кК. Это отличается от модели Друде, в которой наблюдается постоянный коэффициент теплопроводности, не зависящий от температуры. Параметр в формуле для частоты столкновений (5) $A = 1.4$ подобран таким образом, чтобы воспроизводилось экспериментальное значение κ при комнатной температуре.

Особенности поведения транспортных свойств в зависимости от температуры коррелируют с электронной плотностью состояний. Статические коэффициенты Онзагера L_{mn} связаны с переходами между состояниями с близкими собственными значениями энергии. Переход из занятого состояния в другое занятое невозможен, как и переход из незанятого состояния в незанятое. Следовательно, только частично занятые состояния с энергиями, близкими к значению химического потенциала, дают вклад в L_{mn} . КМД-моделирование показывает, что d -электроны серебра начинают давать вклад в L_{mn} при $T \approx 7$ – 10 кК. Это коррелирует с изменением характера зависимости коэффициента теплопроводности от температуры, см. рисунок 2. Следует отметить, что для меди (которая является d -металлом, как и серебро) ранее было получен монотонный рост коэффициента теплопроводности при температурах 2–60 кК [23].

4. ВЫВОДЫ

В работе были рассчитаны транспортные и оптические свойства серебра на нормальной изохоре в диапазоне температур от 3 до 20 кК. Результаты получены с помощью КМД-моделирования и формулы КГ. Мнимая часть диэлектрической проницаемости в оптическом диапазоне частот может быть описана моделью Друде. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности оказалась немонотонной и имеет минимум при $T \approx 7$ кК, что не воспроизводится моделью Друде. Транспортные и оптические свойства серебра отличаются от исследованных ранее металлов, в том числе алюминия в диапазоне температур $3 \leq T \leq 20$ кК [24] и меди в диапазоне температур $2 \leq T \leq 60$ кК [23]. Анализ

плотности состояний показывает, что подобное поведение определяется влиянием возбуждения d -электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Veysman M E, Agranat M B, Andreev N E, Ashitkov S I, Fortov V E, Khishchenko K V, Kostenko O F, Levashov P R, Ovchinnikov A V and Sitnikov D S 2008 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **41** 125704
2. Ашитков С И, Комаров П С, Струлёва Е В, Юркевич А А и Агранат М Б 2016 *Теплофизика высоких температур* **54** 957–959
3. Povarnitsyn M E, Andreev N E, Apfelbaum E M, Itina T E, Khishchenko K V, Kostenko O F, Levashov P R and Veysman M E 2012 *Appl. Surf. Sci.* **258** 9480–9483
4. Povarnitsyn M E, Fokin V B, Levashov P R and Itina T E 2015 *Phys. Rev. B* **92** 174104
5. Volkov N B, Chingina E A and Yalovets A P 2016 *J. Phys.: Conf. Ser.* **774** 012147
6. Apfelbaum E M 2017 *Phys. Plasmas* **24** 052702
7. Ovechkin A A, Loboda P A and Falkov A L 2016 *High Energy Density Phys.* **20** 38–54
8. Veysman M, Röpke G, Winkel M and Reinholz H 2016 *Phys. Rev. E* **94** 013203
9. Wang C, Wang Z-B, Chen Q-F and Zhang P 2014 *Phys. Rev. E* **89** 023101
10. Minakov D V, Levashov P R, Khishchenko K V and Fortov V E 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 223512
11. Minakov D V and Levashov P R 2015 *Phys. Rev. B* **92** 224102
12. Wang C and Zhang P 2013 *Phys. Plasmas* **20** 092703
13. Knyazev D V and Levashov P R 2013 *Comput. Mater. Sci.* **79** 817–829
14. Levashov P, Sin'ko G, Smirnov N, Minakov D, Shemyakin O and Khishchenko K 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 505501
15. Sin'ko G, Smirnov N, Ovechkin A, Levashov P and Khishchenko K 2013 *High Energy Density Phys.* **9** 309–314
16. Knyazev D V and Levashov P R 2014 *Phys. Plasmas* **21** 073302
17. Knyazev D V and Levashov P R 2016 *Phys. Plasmas* **23** 102708
18. Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558–561
19. Kresse G and Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251–14269
20. Kresse G and Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169–11186
21. Moseley L L and Lukes T 1978 *Am. J. Phys.* **46** 676–677
22. Rethfeld B, Ivanov D S, Garcia M E and Anisimov S I 2017 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50** 193001
23. Petrov Yu V, Migdal K P, Knyazev D V, Inogamov N A and Levashov P R 2016 *J. Phys.: Conf. Ser.* **774** 012103
24. Povarnitsyn M E, Knyazev D V and Levashov P R 2012 *Contrib. Plasma Phys.* **52** 145–148