Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 6, с. 446 – 454

Процессы переноса в металле с горячими электронами, возбужденными лазерным импульсом[1)]

Ю. В. Петров[+], *К. П. Мигдал*[*], *Н. А. Иногамов*[2)+*], *С. И. Анисимов*[+]

[+]*Институт теоретической физики им. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[*]*Всероссийский НИИ автоматики им. Духова Росатом, 127055 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 июля 2016 г.

Ультракороткие лазерные импульсы (УкЛИ) широко используются в технологических процессах. Под действием УкЛИ металл переходит в двухтемпературное (2Т) состояние, в котором температура электронов выше температуры ионной подсистемы. Теория взаимодействия УкЛИ с металлами включает описание теплопроводности в 2Т состояниях в качестве важной составляющей. Определение 2Т теплопроводности является серьезной проблемой, решению которой посвящена настоящая работа. Для этой цели в высокотемпературной области фазовой диаграммы нами развита техника решения кинетического уравнения при температурах, сравнимых с энергией Ферми. Кроме того, в работе представлены результаты квантового молекулярно-динамического моделирования (QMD) 2Т ионных конфигураций и расчета электронной проводимости этих конфигураций по формуле Кубо–Гринвуда (QMD-KG). Сопоставлены данные, полученные с помощью QMD-KG и в подходе с кинетическим уравнением.

DOI: 10.7868/S0370274X16180132

1. Введение. Ультракороткие лазерные импульсы (УкЛИ) относятся к современным средствам исследования быстропротекающих процессов. В работе [1] впервые было указано на необходимость учета двухтемпературных (2Т) состояний при описании процессов, инициированных УкЛИ. Значение работы [1] было понято намного позже, когда начались опыты с применением УкЛИ. Почему необходимо выделение 2Т стадии? Время установления τ_{ee} температуры T_e в электронной подсистеме зависит от поглощаемой интенсивности УкЛИ. При интересующих нас интенсивностях над порогом плавления это время мало: $\tau_{ee} \sim 10$ фс. Ограничимся температурами T выше дебаевской θ (интересные фононные квантовые явления имеют место при $T \ll \theta$, криогенные мишени, [2, 3]). Тогда время фононной термализации τ_{ii} определяется обратной частотой Дебая $\tau_{ii} \sim 1/\omega_D \approx (1/2\pi)a/c_s$ и составляет десятки фемтосекунд; в этой оценке a – постоянная решетки или межатомное расстояние, c_s – скорость звука. Передача энергии решетке от электронов происходит медленно по сравнению с масштабами τ_{ee} и τ_{ii} ввиду большого различия в массах электронов и ядер. Установление равновесия между электронами и решеткой требует $\sim 1 \div 10$ пс. В течение этого времени облученный металл находится в 2Т состоянии, и его свойства (например, теплопроводность) при высоких электронных температурах T_e сильно отличаются от свойств равновесного, т.е. однотемпературного (1Т) металла.

Важность сведений о 2Т теплопроводности κ_{2T} осознана давно. Например, имеет место резкое повышение теплопроводности в начале 2Т стадии. Именно это повышение κ определяет толщину прогретого слоя d_T, который оказывается в несколько раз толще скин-слоя $d_{sk} \sim 10 \div 20$ нм. В свою очередь от толщины d_T зависят порог нуклеации, темп рекристаллизации и другие важнейшие характеристики процессов, порожденных воздействием УкЛИ. В простейшем виде функция κ_{2T} вычисляется в приближении Друде $\kappa = (1/3)C_e v^2/\nu$ [4–10], где C_e – электронная теплоемкость единицы объема, определенная в расчетах термодинамических функций металлов в 2Т состояниях [11–16], v – эффективная скорость электронов (см. приложение E в [7]),

$$\nu = \nu_{ei} + \nu_{ee} = A\,T_i + B\,T_e^2 \qquad (1)$$

– частота электронных столкновений. Работы [13, 17–23] посвящены развитию методов расчета 2Т теплопроводности путем уточнения значений частот ν_{ei} и ν_{ee}. Они выполнены в рамках гранта РФФИ номер 13-02-01078-а и легли в основу настоящей статьи.

В работах [4–6, 8, 9] коэффициент A в (1) определяется по удельному электрическому сопротивлению

[1)]См. дополнительные материалы к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru.

[2)]e-mail: nailinogamov@gmail.com

r в твердой фазе, а коэффициент B находится по порядку величины или подбирается из данных опытов по отражению УкЛИ. В отличие от этих исследований, мы, во-первых, разделяем описания твердой и жидкой фаз (ниже для определенности рассматривается случай меди). При этом используем экспериментальные данные для горячих расплавов [24–26], которые покрывают однотемпературную (1Т) кривую кипения (бинодаль [27–29]) до примерно 2 кК (см. рис. 1, на котором экспериментальному интервалу

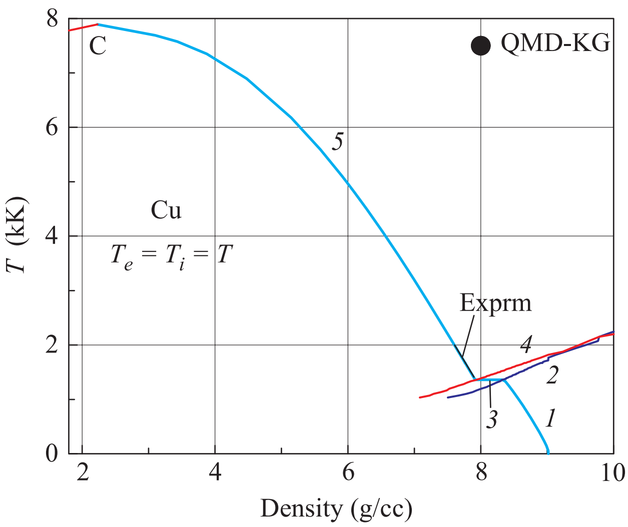

Рис. 1. (Цветной онлайн) Фазовая 1Т диаграмма меди, согласно [27–29]. Здесь: *1* – кривая сублимации; *2* – солидус; *3* – тройная точка; *4* – ликвидус; *5* – кривая кипения; *C* – критическая точка. 2Т состояния, созданные УкЛИ, находятся на изохорах примерно твердотельной плотности. Приведем плотности меди на бинодали. При $T = 0$ имеем: $\rho(0) = 9.02\,$г/см^3, $\rho(0.3\,$кК$) = 8.94$, температура плавления 1.358 кК, границы тройной точки 8.3 и 7.9 г/см^3, $\rho(2\,$кК$) = 7.6\,$г/см^3

бинодали соответствует отрезок "exprm"). Выше по температуре на бинодали на сегодня имеются только оценки сопротивления r. Работа [30] дает оценку $r \sim 4 \div 6\,\mu$Ом·м в критической точке меди. Таким образом, от значения $r_{\rm bin}(T = 2\,$кК$) \approx 0.27\,\mu$Ом·м [26] на бинодали в точке $T = 2\,$кК и до значения r в критической точке C на рис. 1, сопротивление r возрастает в $10 \div 20$ раз.

Во-вторых, наши аппроксимации опираются на квантовое молекулярно-динамическое (QMD) моделирование и формулу Кубо–Гринвуда (QMD-KG). Расчет с помощью QMD-KG дает нам как 1Т, так и 2Т значения сопротивления r и теплопроводности κ. Причем наибольшее 1Т значение ($\rho = 8\,$г/см^3, $T = 7.5\,$кК, точка QMD-KG на рис. 1) находится на изохоре высокой плотности глубоко внутри расплава (ср. положение точки QMD-KG и отрезка "exprm" на рис. 1). В этом смысле самые "высокотемпературные" измерения [24–26] являются низкотемпературными по отношению к QMD-KG данным. Кроме того, методы, использованные в работах [24–26], в принципе не дают возможности сойти с бинодали вглубь области высоких давлений и температур. Между тем, для анализа 2Т стадии, созданной УкЛИ, наибольший интерес представляют именно состояния возле твердотельных изохор.

В-третьих, вместо грубой оценки $\nu_{ee} \propto T_e^2$ (1) мы используем решения кинетического уравнения, справедливые в широком диапазоне электронных температур T_e. Если ранее в [7] эти решения были найдены для однозонного металла $\nu_{ee} = \nu_{ss}$, то теперь они обобщены на случай металлов с d-электронами

$$\nu_{ee} = \nu_{se} = \psi\,\nu_{ss} + \nu_{sd}. \qquad (2)$$

В (2) весовой коэффициент ψ равен единице при вычислении теплопроводности κ.

Электронный спектр s- и d-зон металла с d-зоной, начинающейся на глубине E_2 под энергией Ферми, дан в [11, 13, 31–33]. Для меди при низких температурах зазор E_2, отделяющий d-зону, равен 1.6 эВ согласно DFT моделированию, и 2.1 эВ по спектроскопическим данным. В используемом нами приближении транспорт заряда и тепла осуществляется s-электронами $3d^{10}4s^1$ меди. Вкладом d-зоны в транспорт пренебрегаем (поэтому $\nu_{ee} = \nu_{se}$ в (2)); d-вклад учитывается в термодинамике [11–16] и при вычислении коэффициента, определяющего темп передачи тепла из электронной подсистемы в ионную подсистему [11, 13, 31–33]. Электроны d-зоны выступают не как переносчики заряда и тепла, а как рассеиватели, замедляющие дрейф s-электронов. Считаем, что d-электроны малоподвижны и тесно связаны с ядрами. Полагаем, что рассеяния s-электронов на d-электронах и на ионах статистически независимы, поэтому частоты ν_{ei}, ν_{sd} (1), (2) просто суммируются (правило Матиссена) при вычислениях r и κ.

Сложнее обстоит дело с парным ss взаимодействием одинаковых частиц – s-электронов. Как сказано, теплопроводность определяется суммой вычисляемых нами частот $\nu_{si} + \nu_{se} = \nu_{si} + \nu_{ss} + \nu_{sd}$ (1), (2) (см. ниже раздел 3). Тут проблем нет. Вопрос возникает при подсчете сопротивления r. Спрашивается, с каким весом ψ (2) брать ss-частоту при подсчете r? Индивидуальное столкновение двух s-электронов не меняет скорости движения их центра масс во внешнем электрическом поле и не вносит вклада в торможение дрейфа пары s-электронов в этом поле. Это связано с сохранением импульса

$p = \hbar k$: $k_1 + k_2 = k_1' + k_2'$, где k_1, k_1' и k_2, k_2' – волновые векторы первого и второго s-электронов до и после столкновения. Поэтому прямого добавления в торможение от ss-столкновения нет, мы не можем просто прибавить частоту ν_{ss} по правилу Матиссена к сумме $\nu_{si} + \nu_{sd}$, как в случае с теплопроводностью κ.

Зато есть два непрямых эффекта, посредством которых частота ν_{ss} участвует в торможении дрейфа s-электрона под действием внешнего поля.

Один из них обусловлен увеличением торможения в si-столкновениях и, отдельно, в sd-столкновениях из-за изменения на поправку δf_{ss} равновесной фермиевской функции распределения s-электронов f вследствие ss-столкновений.

В каждом из взаимодействий формируется неравновесная поправка δf к равновесному распределению f. В нашей ситуации это взаимодействия si, ss и sd. Соответствующие поправки определяют суммарный ток j. Таким образом, первый непрямой эффект (отклонение от равновесия δf_{ss} при наличии si и sd взаимодействий) представляет собой перекрестную поправку к правилу Матиссена.

Этот эффект известен в физике плазмы [34]. Там e-e столкновения входят в сопротивление плазмы r вследствие, во-первых, отклонения δf_{ee} от равновесного максвелловского распределения f электронов и, во-вторых, ei столкновений. Отклонение δf_{ee} формируется как результат e-e столкновений. В [34] рассматривается случай классических (невырожденных) электронов в идеальной плазме. Такая плазма является горячей и разреженной, параметр неидеальности мал ($e^2 n_e^{1/3}/T \ll 1$), кулоновский логарифм велик, столкновительный член записывается в форме Ландау. Из-за наличия отклонения δf_{ee} сопротивление оказывается больше на величину Δr по сравнению с сопротивлением r_L лоренцовской плазмы. Добавка Δr не мала. Она составляет $70 \div 50\%$ к r_L в случае зарядности ионов $Z \sim 1$ [34, 35, 36]. При $Z \to \infty$ добавка $\Delta r/r$ стремится к нулю.

Вес ψ в формуле (2) запишем в виде $\psi = \psi_i + \psi_d + \psi_{umk}$. Парциальные веса ψ_i и ψ_d связаны с влиянием поправки δf_{ss} на торможение дрейфа из-за si и sd рассеяний. Слагаемое ψ_{umk} относится к процессам переброса (см. абзац ниже). В работе [36] вводится обозначение $R_{ee} = \sigma_{ei+ee}/\sigma_{ei} = r_{ei}/r_{ei+ee}$, где σ и r – электрические проводимость и сопротивление. В наших переменных имеем $R_{ss} = r_{si}/r_{si+ss} = r_L/(r_L + \Delta r) = \nu_{si}/(\nu_{si} + \psi_i \nu_{ss})$, или

$$1/R_{ss} = 1 + \psi_i * (\nu_{ss}/\nu_{si}), \qquad (3)$$

где $r_L = r_{si}$ – эквивалент сопротивления лоренцовской плазмы, но в конденсированной фазе. Мы заменили индекс "e" для электрона на индекс "s" для s-электрона. Дело в том, что в меди необходим учет s- и d-электронов, тогда как в алюминии, которым ограничивается работа [36], d-электронов нет.

В рассматриваемой нами ситуации электроны слабо или умеренно вырождены: параметр вырождения $d = T_e/E_F = 0 \div 0.5$, где $E_F \approx 10$ эВ – энергия Ферми, температура T_e до 60 кК. В работе [36] показано, что в *изотермической* плазме $T_e = T_i = T$, при таких значениях d, добавка от второго слагаемого в правой части (3) составляет от долей процента до процента. Спрашивается, как эта информация может помочь нам с оценкой веса ψ_s? Второе слагаемое в формуле (3) равно произведению веса на отношение частот. В нашей *неизотермической* ситуации ($T_e \gg T_i$) при $T_i = 2 \div 7.5$ кК и $T_e \geq 20$ кК частоты ss и si одного порядка, поэтому их отношение порядка единицы. Тогда как в [36], возможно, малость произведения отчасти связана с малостью отношения частот. Действительно, при $d \to 0$ частота ν_{ss} мала: $\nu_{ss} \to d^2 \to 0$.

Соответственно, оценка веса ψ_i в рассматриваемом нами случае, возможно, поднимается до величины порядка нескольких процентов при $d = 0.1 \div 0.5$. Отметим также, что неизвестно, как влияет неравновесность δf_{ss} на увеличение вклада sd рассеяния в сопротивление r.

С другой стороны, опыты [5, 37, 38] не обнаруживают вклада ss взаимодействия в сопротивление r алюминия Al при фемтосекундном нагреве. Видят только эффект небольшого увеличения поглощения на пикосекундных временах из-за разрушения параллельных зон кристалла Al при плавлении. Малость ss добавки в r в случае Al становится особенно очевидной при сравнении данных *pump-probe* измерений [38] в алюминии и золоте. В золоте Au сильнейший скачок коэффициента поглощения происходит прямо во время действия фемтосекундного УкЛИ. В алюминии такого нет. Естественное объяснение [38] связывает качественную разницу в поведении Al и Au с наличием d-электронов и sd рассеянием. Поэтому ниже в разделе 2 мы приведем результаты для суммарного сопротивления $r_{si} + r_{sd}$, пренебрегая вкладом ss.

Выше говорилось о роли ss столкновений в d-металле при сильных нагревах: $T_e \sim 1 \div 5$ эВ. Необходимо отметить, что наше (изложение выходит за рамки данной статьи) 2T гидродинамическое моделирование опытов [39] на пленках серебра при малых нагревах ($T_e \sim 10^3$ K) опирается на ss рассеяние. В опытах [39] с УкЛИ 66 фс видят небольшое, но резкое (во время импульса) увеличение поглощения. При малых T_e частота ν_{sd} экспоненциально $\propto \exp(-E_2/T_e)$ мала по сравнению с $\nu_{ss} \propto T_e^2$. Вклад ss в сопротивление r и поглощение *probe* УкЛИ при малых T_e, видимо, обусловлен перебросами.

Если перебросы ψ_{umk} действуют только в кристалле, то слагаемые ψ_i и ψ_d представлены как в твердой фазе, так и в жидкой.

Неясно, насколько полно e-e столкновения и непрямые эффекты (δf_{ss} и переброс ψ_{umk}) учитываются при QMD-KG расчетах.

Явление переброса в кристалле – это второй непрямой эффект, благодаря которому частота ν_{ss} формирует конечный вклад Δr_{umk} в сопротивление r твердой фазы. При наличии периодической решетки импульсы $p = \hbar k$ становятся квазиимпульсами, а закон сохранения импульса принимает вид $k_1+k_2 = k_1'+k_2'+g$, где g – вектор обратной решетки. Это позволяет паре s-электронов при их столкновении отдать часть квазиимпульса в решетку и затормозиться, давая вклад Δr_{umk} в сопротивление r.

2. Электрическое сопротивление. На рис. 2 показано, как меняется с ростом температуры T_e сопротивление r в точке с координатами ($\rho = 8$ г/см^3, $T_i = 2$ кК) на фазовой плоскости на рис. 1. Эта точка находится немного выше тройной точки *3* на рис. 1. Сплошные кривые на рис. 2 представляют теоретический расчет, построенный на комбинации (i) "низкотемпературных" данных [24–26], (ii) значения $r(\rho = 8$ g/cc, $T_e = T_i = 7.5$ кК$) \approx 0.7\,\mu$Ом·м в точке QMD-KG на рис. 1 и (iii) расчета электрон-электронного вклада (2), важного при высоких электронных температурах T_e. Техника теоретического расчета описана ниже в данном тексте и в дополнительном материале.

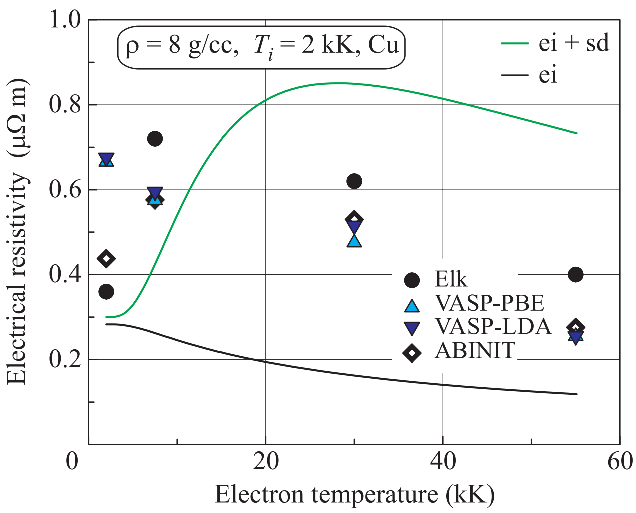

Рис. 2. (Цветной онлайн) Сопротивление $r(\rho = 8$ g/cc, T_e, $T_i = 2$ кК$)$ жидкой меди в 2T состояниях вдоль изохоры и при постоянном значении температуры ионной подсистемы $T_i = 2$ кК. Сплошными кривыми показаны зависимости, следующие из развитой в работе теории. Маркерами даны значения, которые получены путем QMD-KG численного моделирования (см. текст)

Показанные маркерами QMD-KG данные на рис. 2 получены с помощью трех разных пакетов программ вычислений методом функционала плотности (DFT – "*density functional theory*"); см. также 1T DFT расчеты [40, 41] и работы [42–46], посвященные применению QMD-KG методик к вычислению теплопроводности в 1T и 2T состояниях. В нашей работе использовались пакеты ABINIT [47], VASP [48, 49] и Elk [50]. Elk является кодом с учетом всех электронов атома в подходе с полным потенциалом и расширенным разложением по базису плоских волн; *the full-potential linearized augmented-plane wave (fp-lapw) code.*

На рис. 2 и 3 рост сопротивления r расплава с $T_i = 2$ кК (непрерывная зеленая кривая) в 2–3 раза при сильном увеличении температуры T_e электронов связан с тем, что, во-первых, при $T_i = 2$ кК частота электрон-ионных столкновений ν_{ei} уже составляет значительную долю от значения 1/фс. Во-вторых, частоты ν_{sd} (2) при $T_e \sim 20 \div 50$ кК становятся порядка нескольких единиц 1/фс (см. раздел 6 в дополнительном материале). Поэтому рост электрон-электронных частот с температурой T_e умеренно увеличивает сумму ν_{si} и ν_{sd} частот (1) (как сказано в разделе 1, вкладом ss в сопротивление r пренебрегаем). Однако в случае низких температур T_i ионный вклад в сопротивление мал. Рост электронной температуры T_e от комнатной температуры 0.3 кК до высоких температур 55 кК сильно увеличивает частоту ν_{sd} столкновений; при комнатной температуре величиной ν_{ee} можно пренебречь. Соответственно, в этом диапазоне значений T_e намного возрастает сопротивление r кристалла, показанное на рис. 3 (кривые *1*–*3*).

По рис. 3 можно судить об относительной величине вкладов ei и sd (1), (2) в сопротивление r. В нашей приближенной теории частота ν_{ei} не зависит от T_e, а частота ν_{ee} (2) от T_i. Величина ν_{ei} быстро растет при разупорядочении ионной пространственной конфигурации из-за нагрева ионов и/или плавления. С другой стороны, электронный спектр и электронные населенности довольно слабо реагируют на разупорядочение ионов, если плотность сохраняется постоянной. Частоты ss и sd возрастают вследствие уширения фермиевского распределения с ростом T_e. Ширина T_e^* низкотемпературной полочки на кривых на рис. 3 определяется условием $\nu_{ei}(T_i) \approx \nu_{sd}(T_e)$.

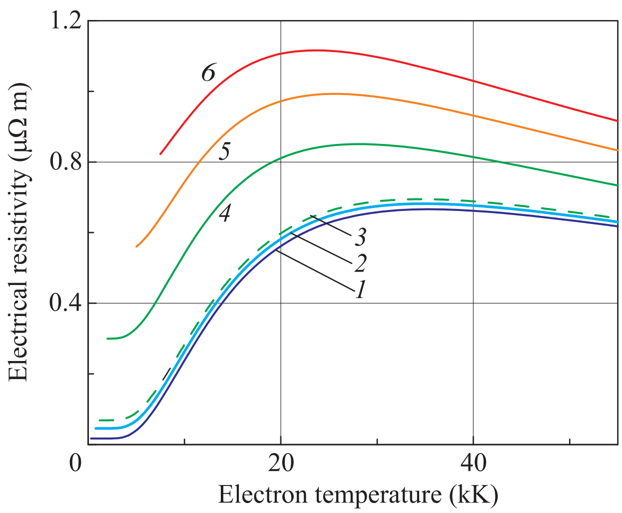

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость сопротивления r от нагрева подсистем, согласно развитой теории. Кривые *1–3* относятся к кристаллу, *4–6* – к расплаву меди. Плотности ρ в г/см^3 и температуры T_i в кК на кривых: *1–3* – $\rho = 8.94$; *1* – $T_i = 0.3$, *2* – $T_i = 0.8$, *3* – $T_i = 1.2$; *4–6* – $\rho = 8$; *4* – $T_i = 2$, *5* – $T_i = 5$, *6* – $T_i = 7.5$. На всех кривых принято, что $\psi = 0$ (2), т.е. вклад ss отброшен

При фиксированном T_i это условие определяет значение T_e^*. При малых T_e частота sd резко возрастает с ростом T_e. Поэтому при $T_e < T_e^*$ электрон-электронным рассеянием можно пренебречь, отсюда полочка.

Частоты ss и sd выходят на значения порядка 1/фс при $T_e \approx 12 \div 15$ кК. При дальнейшем увеличении температуры T_e, функции $\nu_{ss}(T_e)$, $\nu_{sd}(T_e)$ возрастают довольно медленно (см. раздел 6 в дополнительном материале). Частота ei достигает значений около 1/фс после плавления и продолжает расти при увеличении T_i. Об этом свидетельствуют начальные участки кривых *4–6* на рис. 3. Эти кривые относятся к изохоре 8 г/см^3 и температурам T_i, равным 2, 5 и 7.5 кК.

Некоторое убывание r на рис. 2, 3 при высоких температурах T_e вызвано (i) ростом числа s-электронов Z_s, (ii) увеличением эффективной скорости электронов v и (iii) увеличением жесткости системы (рост объемного модуля) с ростом T_e в металлах с d-зоной [16, 31, 51]. Из-за обстоятельства (iii) уменьшается амплитуда колебаний атома в ямке кристаллического потенциала. Соответственно, уменьшается сечение электрон-ионного рассеяния. Данный факт действует в сторону снижения сопротивления r с ростом T_e; значения ρ и T_i на рис. 2, 3 фиксированы для каждой из зависимостей r от температуры T_e. При теоретическом расчете обстоятельство (iii) не учитывается, считаем кривую плавления и объемный модуль не зависящими от температуры T_e. Однако факторы (i), (ii) действуют и при теоретических расчетах, и в расчетах по методике QMD-KG. Из-за этого на рис. 2, 3 теоретическое сопротивление r снижается с ростом температуры T_e при высоких значениях T_e.

В 1T случае, чем меньше температура, тем меньше сечение рассеяния, и тем труднее вести расчет сопротивления r средствами QMD. При малых температурах $T = T_e = T_i < T_{\rm melt} = 1.357$ кК сопротивление становится маленьким (см. кривые *1–3* на рис. 3) и "тонет" в ошибках. При малых температурах для достижения точности нужны сверхячейка (*supercell*) с громадным числом атомов N_a и большое число k-точек N_k. Такие рекордные расчеты представлены в работах [40, 41] с N_a до 1000 в работе [40]. Показано [40], что при $T = 0.5$ кК с ростом числа N_a расчет в случае железа приближается с 5 % точностью к хорошо известному из опытов значению. Таким образом, квантовое моделирование может применяться для определения сопротивления r. Если сходимость по N_a, N_k не достигнута, то сопротивление обычно больше того, которое должно быть на самом деле.

В наших QMD-KG расчетах, показанных на рис. 2, использовалось до 108 атомов и 8*8*8 k-точек при температурах $T_e < 7.5$ кК, и 4*4*4 k-точек при температурах $T_e > 7.5$ кК. Погрешность расчетов несколько больше при меньших температурах. Погрешность вычисления сопротивления меди r методом Elk составила ± 30 % при $T_i = T_e = 2$ кК и ± 20 % при $T_i = T_e = 7.5$ кК. Амплитуда ошибок практически не зависит от T_e во всем диапазоне вариации T_e. Особенно заметна неточность расчетов методом VASP при температуре $T_e = T_i = 2$ кК; данные VASP показаны треугольными маркерами на рис. 2. Для этой температуры сопротивление $r \approx 0.3$ μОм·м известно из опытов; на бинодали $r_{\rm bin}(T = 2\,\text{кК}) \approx 0.27\,\mu$Ом·м [26]. Данные Elk (зачерненный кружок на рис. 2) и ABINIT (пустой ромб) гораздо ближе к эксперименту.

Применение QMD-KG подхода к расчету сопротивления r оправдано, как это следует из работы [40], описанной выше. В [40] рассматривался 1T случай при невысоких температурах, когда сопротивление практически полностью определяется рассеянием на фононах. Оставался открытым вопрос о том, как поведет себя методика, основанная на QMD-KG, в 2T задачах. Неясно, насколько полно QMD-KG подход учитывает электрон-электронные столкновения. Сравнение результатов по сопротивлению r, согласно теории и по QMD-KG на рис. 2, похоже, указывает на недоучет влияния e-e взаимодействий на сопротивление в QMD-KG.

3. Теплопроводность. Перейдем к теплопроводности, знания о которой необходимы для решения задач 2T гидродинамики. На рис. 4, 5 показаны теоретические (кривые) и QMD-KG данные (маркеры на рис. 4). "Низкотемпературной" полочке на зависимостях сопротивления r на рис. 3 соответствуют участки быстрого роста теплопроводности κ_{2T} на теоретических кривых на рис. 4, 5. Как говорилось выше, на полочке e-e частоты малы по сравнению с частотой e-i столкновений. При фиксированной ионной температуре, когда e-i частота также фиксирована, это означает, что теплопроводность растет примерно пропорционально росту электронной теплоемкости.

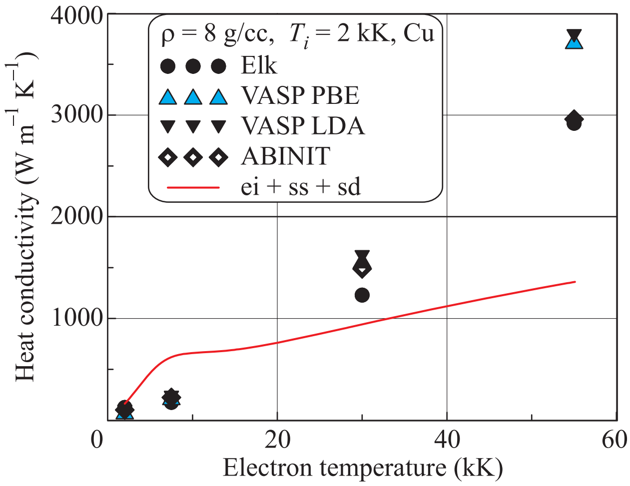

Рис. 4. (Цветной онлайн) Теплопроводность расплава меди с $T_i = 2$ кК, $\rho = 8$ г/см^3 как функция T_e при $T_e > T_i$. Сплошной кривой показана теоретическая зависимость, маркеры – QMD-KG расчеты

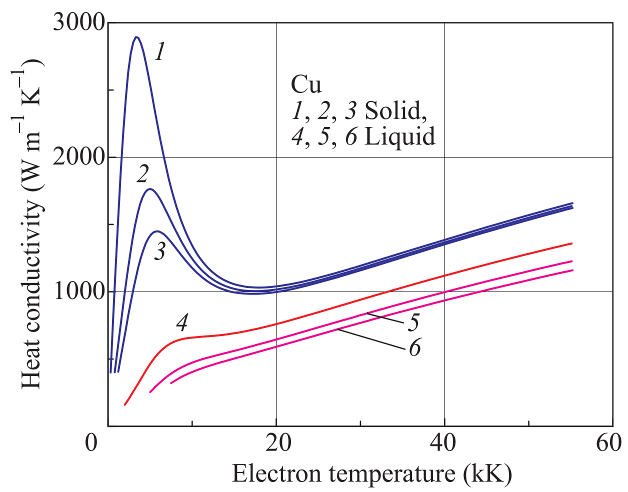

Рис. 5. (Цветной онлайн) Теоретические зависимости (ei + ss + sd) теплопроводности κ_{2T}. Ср. с рис. 3. Кривые *1–3* соответствуют $\rho = 8.94$ г/см^3 и температурам $T_i = 0.3$, 0.8, 1.2 кК. По мере роста T_i теплопроводность убывает: кривые $1 \to 2 \to 3$. Плавление скачком существенно уменьшает κ_{2T}. К жидкой фазе относятся кривая *4* ($T_i = 2$ кК) и кривые *5* ($T_i = 5$ кК) и *6* ($T_i = 7.5$ кК); плотность на кривых *4–6* равна 8 г/см^3

Зависимость полной теплоемкости $C_e(\rho, T_e)$ от T_e в случае меди с нормальной плотностью изучена хорошо с помощью DFT расчетов электронных спектров и термодинамических параметров [11–16]. Теплоемкость C_e твердотельной ($\rho = 8.94$ г/см^3) меди возрастает в 12–15 раз в интервале электронных температур $T_e = 0.3 \div 3.2$ кК и доходит до значения 17 % от $3k_B$ на краю этого интервала. Полная теплоемкость состоит из суммы парциальных вкладов $C_e = C_s + C_d$. В коэффициент теплопроводности κ входит в виде множителя именно теплоемкость C_s, поскольку перенос тепла осуществляется в основном через s-электроны. Разделить C_e на s- и d-составляющие в рамках DFT сложно.

В наших работах [12, 13] выделение слагаемого C_s производится следующим образом. Сначала электронный спектр из DFT аппроксимируется s- и d-параболами в рамках двухпараболического приближения (см. [32]). Затем для каждой из парабол вычисляется внутренняя энергия как функция T_e при постоянном объеме. Дифференцируя по T_e, находим C_s и C_d. Отношение коэффициентов $\kappa_{2T}(8.94, 3.2, 0.3)/\kappa_{2T}(8.94, 0.3, 0.3) = 2900/401 = 7.2$ на верхней кривой на рис. 5 с самым высоким максимумом; последовательность аргументов здесь соответствует функции $\kappa_{2T}(\rho, T_e, T_i)$, плотность в г/см^3, температуры в кК. Отношение теплоемкостей C_s при температурах T_e 0.3 и 3.2 кК примерно 10. Теплоемкость C_d составляет 25 % от величины C_s при $T_e = 3.2$ кК. В максимуме верхней кривой на рис. 5 имеем $\kappa_{2T}(8.94, 3.2, 0.3) = 2900$ Вт/(м К).

На рис. 5 спад значений κ_{2T} за максимумами при возрастании температуры электронов T_e наблюдается на тех кривых, на которых рост частоты $\nu_{ei} + \nu_{ee}$ с T_e опережает рост теплоемкости C_s с T_e. Так обстоит дело в твердой фазе. В расплаве частота ν_{ei} намного возрастает (см. кривые для кристалла на рис. 3). При этом рост теплоемкости C_s с температурой T_e остается практически неизменным (слабо зависит от T_i). Поэтому теплопроводность уменьшается, максимум на рис. 5 смещается вправо и постепенно сглаживается и исчезает. Хотя участок более быстрого роста, соответствующий полочке на рис. 3, еще остается, пока $T_i < 7 \div 8$ кК; на рис. 2–5 зависимости построены для температур $T_e > T_i$.

Оценки погрешности QMD-KG вычислений дают значения $\pm(20 \div 35)$ %. Это оценки по сходимости с ростом числа атомов в суперячейке, числа k-точек и других параметров. Ошибка значительная, и при наличных на сегодня у нас ограничениях на вычислительные ресурсы уменьшить ее трудно. Главное, однако, заключается в том, что имеются систематические расхождения между теорией и QMD-KG по 2T данным, представленным на рис. 2, 4.

(i) Расчет QMD-KG завышает значения сопротивления r при $T_e = T_i = 2$ кК на рис. 2 по сравнению с надежными экспериментальными измерениями; теоретическая кривая начинается точно с экспериментального сопротивления $r \approx 0.3\,\mu$Ом·м при $T_e = T_i = 2$ кК. Завышение величин r в псевдопотенциальных расчетах VASP примерно двукратное. Удивительно, но разница обменно-корреляционных добавок в расчетах VASP PBE и VASP LDA практически никак не влияет на результаты как по r на рис. 2, так и по κ на рис. 4 во всем диапазоне электронных температур T_e. Код ABINIT дает значение $r(T_e = T_i = 2\,\text{кК})$, которое лучше согласуется с опытом, чем VASP (см. рис. 2). Полноэлектронный код Elk еще лучше соответствует эксперименту в этой точке.

(ii) В QMD-KG сопротивление r является высоким в точке ($T_i = 2$, $T_e = 7.5$ кК) на рис. 2. Видимо, рост частоты столкновений в кодах Elk, ABINIT между двумя низкотемпературными точками ($T_i = 2, T_e = 2$ кК) и ($T_i = 2, T_e = 7.5$ кК) на рис. 2 компенсирует рост теплоемкости C_e и уменьшает коэффициент κ в точке ($T_i = 2, T_e = 7.5$ кК) на рис. 4.

(iii) Значения κ при $T_e = 30$ и 55 кК в расчете QMD-KG заметно больше теоретических значений, см. рис. 4. Это похоже на недобор вкладов от e-e столкновений в теплопроводность при расчете по методике QMD-KG. Аналогичный вывод был сделан по данным о сопротивлении r в разделе 2. В силу сказанного, предлагаем при 2T гидродинамических расчетах применять данные, собранные на рис. 5.

4. Теоретический расчет. Изложим основные посылки теории. Детали даны в дополнительном материале. Как было сказано выше в разделе 1, представленные на рис. 5 зависимости κ получены путем сложения тепловых сопротивлений $1/\kappa$, что эквивалентно сложению частот ei + ss + sd (1), (2) в духе правила Матиссена (см. дополнительный материал). В разделе 1 обсуждаются поправки к правилу Матиссена, связанные, во-первых, с добавкой δf к функции распределения и, во-вторых, с эффектами переброса. В дополнительном материале описана техника вычисления парциальных составляющих суммы ei + ss + sd. В дополнительном материале сначала вычисляется электрон-электронный вклад ss + + sd, подбирается аналитическая функция для аппроксимации этого вклада, а затем находится ei взаимодействие и полная сумма ei + ss + sd.

При подсчетах ss и sd приняты следующие три допущения.

Во-первых, считаем, что электронный спектр меди (при фиксированной плотности) довольно слабо зависит от упорядоченности ионной подсистемы. Таким образом, в теоретических расчетах электрон-электронных вкладов ss и sd мы пренебрегаем зависимостью этих вкладов от ионной температуры T_i и не делаем различия между кристаллом и расплавом; наоборот, аппроксимация si вклада строится по отдельности для твердой и жидкой фаз и в каждой из фаз существенно зависит от T_i. Вопрос об электронном спектре меди проанализирован в работе [33] с помощью DFT и QMD кодов. Спектр ГЦК кристалла при плотности, соответствующей нормальным условиям, мало отличается от спектра 1T расплава при $T = 2$ кК при той же плотности [33]. В работах [51] и [52] приводятся спектры твердого [51] и жидкого [52] алюминия. Плотность жидкого Al при 1000 К в [52] на ≈ 10 % меньше плотности твердого Al. Спектры [51] и [52] близки к друг другу: плотность состояний на уровне Ферми ≈ 0.4 состояний/атом/эВ, энергия Ферми ≈ 11 эВ, масса электрона примерно равна вакуумному значению.

Во-вторых, электронный спектр меди аппроксимируется с помощью двух парабол, представляющих s- и d-зоны [32]. При теоретических вычислениях мы пренебрегали деформацией электронного спектра при сильном повышении T_e; разумеется, при QMD-KG моделировании этого упрощения нет. Двухпараболический спектр задается параметрами: E_s – нижний край s-зоны, E_1 – нижний край d-зоны и E_2 – верхний край d-зоны [32]. Эти три точки на оси энергии отсчитываются от уровня Ферми E_F, определенного по правилу $\int_{Es}^{EF} g(E)\,dE = 11$, здесь $g = g_s + g_d$ – суммарная плотность состояний s- и d-зон, E_F и g могут быть функциями T_e. Только при $T_e = 0$ энергия Ферми E_F совпадает с химическим потенциалом $\mu(T_e)$, который находится из условия нормировки $\int_{Es}^{\infty} g(E)\, f(E, \mu, T_e)\, dE = 11$, где f – распределение Ферми. Из DFT расчетов следует, что дно s-зоны $E_s(\rho, T_e)$ практически не меняется при увеличении T_e, если плотность ρ фиксирована. Вариация E_2 между значениями 1.6 и 2.1 эВ мало сказывается на кривых на рис. 5, построенных для значения $E_2 = 1.6$ эВ. Вариация E_2 влияет в основном на величину ν_{sd} при малых $T_e < 7$ кК, поскольку при малых T_e выполняется $\nu_{sd} \propto \exp(-E_2/T_e)$. Но при таких T_e значения ν_{sd} малы по сравнению с ν_{ss}, а также и по сравнению с частотами ν_{si}, взятыми даже при комнатных температурах T_i.

В двухпараболических расчетах, представленных в дополнительном материале, число s-электронов на атом Z_s подсчитывалось так. Брались значения E_s в интервале $E_s = 9.3 \div 10$ эВ; полагалось, что $Z_s = 1$ при $T_e = 0$; отсюда находилась масса $m_s = 0.7 \div 0.8$ вакуумных масс электрона. Из условия нормировки определялась функция $\mu(T_e)$. Зная μ, находим растущий с T_e заряд $Z_s(T_e)$, равный $Z_s = \int_{Es}^{\infty} g_s(E)\, f\, dE$.

В-третьих, вычисления ведутся в τ-приближении [7]. Проверено влияние экранировок, входящих в матричный элемент, на результаты по сопротивлению r (рис. 3) и теплопроводности κ (рис. 5). Сравнивались экранировки по (s1) Томасу–Ферми [7], (s2) Линдхарду, (s3) Хаббарду [53] и (s4) Сингви–Шьеландеру [54]. Речь идет о влиянии выбранной экранировки на расчеты частот ν_{ss} и ν_{sd}. Значения ν_{ss} в экранировках (s1, 2) лежат ниже значений (s3, 4) на 30 %. При этом значение (s1) ниже (s2) на $\approx 10 \div 15$ %, а значения (s3) и (s4) разнятся менее, чем на 2 %. Такая же иерархия экранировок сверху вниз по величине частоты наблюдается и в sd случае. Значения ν_{sd} в экранировках (s1, 2) лежат ниже значений (s3, 4) на $30 \div 35$ %. Значение (s1) ниже (s2) на ≈ 10 %, а значения (s3) и (s4) разнятся менее, чем на 1 %. Вариации экранировок слабо сказываются на кривых на рисунках 3 и 5, приведенных для случая (s1).

В расчетах, приведенных в дополнительном материале, с помощью коэффициентов Онзагера учитывается термоэдс. Находится частота $\nu(p)$, где p – импульс одного из соударяющихся электронов [7]. Частота $\nu(p)$ используется в системе кинетических уравнений для теплового потока и плотности электрического тока, выраженных через коэффициенты Онзагера и приводящих (при условии отсутствия электрического тока) к коэффициенту теплопроводности κ, представленному на рис. 5. Отметим, что учет термоэдс заметно снижает коэффициент κ.

Заключение. С помощью квантового численного моделирования и решений кинетического уравнения для функции распределения s-электронов проанализирована ситуация с теплопроводностью в 2T состояниях. Высокий пик на кривой *1* на рис. 5 при $T_e \approx 3$ кК связан с полочкой на зависимости сопротивления $r(T_e)$ на рис. 3. Этот пик имеет символическое значение для режимов с термомеханической абляцией, когда за время $\tau_L \le 1$ пс поглощается ~ 100 мДж/см^2, температура скин-слоя во время действия импульса поднимается до $T_e \sim \sim 20 \div 30$ кК, а внутренняя энергия E_e электронной подсистемы в скин-слое доходит до $2 \div 5$ эВ/атом; здесь τ_L – длительность субпикосекундного лазерного импульса. Действительно, при вложении энергии, вызвавшем максимальное повышение температуры до $T_e \approx 3$ кК, электронные теплоемкость и энергия (в момент достижения максимальной величины T_e) малы: $C_e \sim 0.1(3k_B\, n)$, $E_e \approx 0.05$ эВ/атом. Видимо, с этим пиком связаны имеющиеся в литературе заявления о баллистическом характере переноса тепла электронами при малых нагревах. Температуропроводность электронной подсистемы равна $\chi_e = \kappa/C_e \approx 100$ см^2/с в максимуме кривой *1* на рис. 5, т.е. χ на два порядка превосходит значение ~ 1 см^2/с, относящееся к комнатной температуре. При таких значениях χ_e за время меньше пикосекунды поднимается температура T_e на тыльной (т.е. противоположной облученной стороне) стороне пленки толщиной ~ 100 нм. В абляционных режимах имеем $\kappa = 700 \div 1200$ Вт/м/К, согласно рис. 5. Напомним, что 1T теплопроводность твердой меди в интервале температур от температуры Дебая до плавления меняется в пределах $400 \div 350$ Вт/м/К [25]. Уточненные данные о теплопроводности требуются при моделировании абляции.

Авторы благодарны В.С. Карахтанову и К.В. Чукбару за полезные обсуждения и Д.В. Князеву за дополнение к коду VASP для проведения QMD-KG расчетов. Работа выполнена в рамках госзаказа ИТФ им. Ландау РАН.

1. S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, and T.L. Perelman, Sov. Phys. JETP **39**(2), 375 (1974).
2. О.В. Мисочко, УФН **183**(9), 917 (2013).
3. E.S. Zijlstra, A. Kalitsov, T. Zier, and M.E. Garcia, Phys. Rev. X **3**, 011005 (2013).
4. K. Eidmann, J. Meyer-ter-Vehn, T. Schlegel, and S. Hueller, Phys. Rev. E **62**, 1202 (2000).
5. D. Fisher, M. Fraenkel, Z. Henis, E. Moshe, and S. Eliezer, Phys. Rev. E **65**, 016409 (2001).
6. M.B. Agranat, N.E. Andreev, S.I. Ashitkov, M.E. Veisman, P.R. Levashov, A.V. Ovchinnikov, D.S. Sitnikov, V.E. Fortov, and K.V. Khishchenko, JETP Lett. **85**, 271 (2007).
7. N.A. Inogamov and Yu.V. Petrov, J. Experim. Theor. Phys. (JETP) **110**(3), 446 (2010).
8. S.G. Bezhanov, A.P. Kanavin, and S.A. Uryupin, Optics and Spectroscopy **114**(3), 384 (2013).

9. S. G. Bezhanov, A. P. Kanavin, and S. A. Uryupin, Quantum Electronics **44**(9), 859 (2014).
10. C. Fourment, F. Deneuville, D. Descamps, F. Dorchies, S. Petit, O. Peyrusse, B. Holst, and V. Recoules, Phys. Rev. B **89,** 161110(R) (2014).
11. Zh. Lin, L.V. Zhigilei, and V. Celli, Phys. Rev. B **77**, 075133 (2008).
12. N. A. Inogamov, Yu. V. Petrov, V. V. Zhakhovsky, V. A. Khokhlov, B. J. Demaske, S. I. Ashitkov, K. V. Khishchenko, K. P. Migdal, M. B. Agranat, S. I. Anisimov, V. E. Fortov, and I. I. Oleynik, AIP Conf. Proc. **1464**, 593 (2012).
13. K. P. Migdal, Yu. V. Petrov, and N.A. Inogamov, Proc. of SPIE **9065,** 906503 (2013); doi: 10.1117/12.2053172
14. G. V. Sinko, N. A. Smirnov, A. A. Ovechkin, P. R. Levashov, and K. V. Khishchenko, High Energy Density Phys. **9,** 309 (2013).
15. E. Bevillon, J. P. Colombier, V. Recoules, and R. Stoian, Phys. Rev. B **89**, 115117 (2014).
16. Yu. Petrov, K. Migdal, N. Inogamov, and V. Zhakhovsky, Appl. Phys. B **119,** 401 (2015).
17. Ya. Cherednikov, N. A. Inogamov, and H. M. Urbassek, Phys. Rev. B **88,** 134109 (2013).
18. N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovsky, V. A. Khokhlov, B. J. Demaske, K. V. Khishchenko, and I. I. Oleynik, J. Phys. Conf. Ser. **500**(19), 192023 (2014).
19. D. K. Ilnitsky, V. A. Khokhlov, N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovsky, Yu. V. Petrov, K. V. Khishchenko, K. P. Migdal, and S. I. Anisimov, J. Phys. Conf. Ser. **500**(3), 032021 (2014).
20. Н. А. Иногамов, В. В. Жаховский, Ю. В. Петров, В. А. Хохлов, С. И. Ашитков, К. П. Мигдал, Д. К. Ильницкий, Ю. Н. Эмиров, П. С. Комаров, М. Б. Агранат, С. И. Анисимов, В. Е. Фортов, Оптический журнал **81**(5), 5 (2014).
21. Ю. В. Петров, Н. А. Иногамов, К. П. Мигдал, Известия КБГУ **4**(3), 15 (2014).
22. Yu. V. Petrov, N. A. Inogamov, S. I. Anisimov, K. P. Migdal, V. A. Khokhlov, and K. V. Khishchenko, J. Phys. Conf. Ser. **653**, 012087 (2015).
23. Yu. V. Petrov, N. A. Inogamov, and K. P. Migdal, PIERS Proc., Prague ISSN 1559-9450, (2015), p. 2431.
24. C. Y. Ho, R. W. Powell, and P. E. Liley, J. Phys. Chem. Reference Data **1**, 279 (1972); doi: 10.1063/1.3253100
25. R. A. Matula, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**(4), 1147 (1979).
26. T. Huepf, C. Cagran, and G. Pottlacher, EPJ Web of Conferences **15**, 01018 (2011).
27. A. V. Bushman, G. I. Kanel, A. L. Ni, and V. E. Fortov, *Intense Dynamic Loading of Condensed Matter*, Taylor Francis, London (1993).
28. K. V. Khishchenko, S. I. Tkachenko, P. R. Levashov, I. V. Lomonosov, and V. S. Vorob'ev, Int. J. Thermophys. **23**, 1359 (2002).
29. *Shock wave database*: http://teos.ficp.ac.ru/rusbank/.
30. А. Хомкин, А. Шумихин, ЖЭТФ (2016), в печати.
31. K. P. Migdal, D. K. Il'nitsky, Yu. V. Petrov, and N. A. Inogamov, J. Phys.: Conf. Ser. **653**, 012086 (2015).
32. Yu. V. Petrov, N. A. Inogamov, and K. P. Migdal, JETP Lett. **97**(1), 20 (2013).
33. K. P. Migdal, Yu. V. Petrov, D. K. Il'nitsky, V. V. Zhakhovsky, N. A. Inogamov, K. V. Khishchenko, D. V. Knyazev, and P. R. Levashov, Appl. Phys. A **122**, 408 (2016).
34. Л. Спитцер, *Физика полностью ионизованного газа*, 2-е изд. Мир, М. (1965).
35. V. E. Fortov, V. Ya. Ternovoi, M. V. Zhernokletov, M. A. Mochalov, A. L. Mikhailov, A. S. Filimonov, A. A. Pyalling, V. B. Mintsev, V. K. Gryaznov, and I. L. Iosilevski, JETP **97**, 259 (2003).
36. H. Reinholz, G.Roepke, S. Rosmej, and R. Redmer, Phys. Rev. E **91**, 043105 (2015).
37. M. Kandyla, T. Shih, and E. Mazur, Phys. Rev. B **75**, 214107 (2007).
38. V. V. Zhakhovskii, N. A. Inogamov, Yu. V. Petrov, S. I. Ashitkov, and K. Nishihara, Appl. Surf. Sci. **255**, 9592 (2009).
39. J. Wang and C. Guo, Appl. Phys. A **111**, 273 (2013).
40. D. Alfe, M. Pozzo, and M. P. Desjarlais, Phys. Rev. B **85**, 024102 (2012).
41. X. Sha and R. E. Cohen, J. Phys.: Condens. Matter **23**, 075401 (2011).
42. M. E. Povarnitsyn, D. V. Knyazev, and P. R. Levashov, Contrib. Plasma Phys. **52**(2), 145 (2012).
43. D. V. Knyazev and P. R. Levashov, Phys. Plasmas **21**, 073302 (2014).
44. D. V. Knyazev and P. R. Levashov, Phys. Plasmas **22**, 053303 (2015).
45. G. E. Norman, I. M. Saitov, V. V. Stegailov, and P. A. Zhilyaev, Contr. Plas. Phys. **53**, 300 (2013).
46. G. E. Norman, S. V. Starikov, V. V. Stegailov, I. M. Saitov, and P. A. Zhilyaev, Contr. Plas. Phys. **53**, 129 (2013).
47. http://www.abinit.org/.
48. G. Kresse and J. Furthmuller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).
49. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
50. http://elk.sourceforge.net.
51. V. Recoules, J. Clerouin, G. Zerah, P. M. Anglade, and S. Mazevet, Phys. Rev. Lett. **96**, 055503 (2006).
52. M. M. G. Alemany, L. J. Gallego, and D. J. Gonzalez, Phys. Rev. B **70**, 134206 (2004).
53. J. Hubbard, Proc. Royal Soc. London. Ser. A **240**(1223), 539 (1957).
54. K. S. Singwi, M. P. Tosi, R. H. Land, and A. Sjolander, Phys. Rev. **176**(2), 589 (1968).