

На правах рукописи

Алексашкина Анна Андреевна

Молекулярно-динамическое моделирование свойств металлов и механизмов  
импульсной лазерной абляции золота.

Специальность 1.2.2 — математическое моделирование,  
численные методы и комплексы программ

Автореферат на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва — 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении «Федеральный исследовательский центр Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша Российской академии наук».

Научный руководитель: **Мажукин Владимир Иванович**,  
доктор физико-математических наук,  
профессор, главный научный сотрудник ИПМ  
им. М.В. Келдыша РАН

Официальные оппоненты: **Колдоба Александр Васильевич**,  
доктор физико-математических наук, старший  
научный сотрудник, заведующий кафедрой  
моделирования и технологий разработки  
нефтяных месторождений - МФТИ (г.  
Долгопрудный)

**Жаховский Василий Викторович**,  
кандидат физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник ВНИИА им. Н.Л.  
Духова (г. Москва)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный  
исследовательский ядерный университет  
«МИФИ» (г. Москва)

Защита состоится «11» декабря 2025 г. в 11.00 часов на заседании  
диссертационного совета 24.1.237.01, созданного на базе ИПМ  
им. М.В. Келдыша РАН, расположенного по адресу: 125047, г. Москва,  
Миусская пл., д.4

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИПМ  
им. М.В. Келдыша РАН  
[https://keldysh.ru/council/3/D00202403/aleksashkina\\_aa\\_diss.pdf](https://keldysh.ru/council/3/D00202403/aleksashkina_aa_diss.pdf)

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2025 г.

Учёный секретарь диссертационного совета 24.1.237.01  
кандидат физико-математических наук

Корнилина М.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** В последние годы изучение свойств наноматериалов приобретает все большее значение в связи с широким спектром их применения в электронике, физике, биологии, медицине. Разработаны различные методы синтеза наночастиц. Одним из наиболее перспективных методов является лазерная абляция металлов импульсами ультракороткой (фемто-пикосекундной) длительности, с помощью которой можно контролируемо получать наночастицы для целого ряда приложений. Преимуществом генерации наночастиц посредством лазерной абляции является возможность их производства практически без примесей. Благодаря возрастающим возможностям импульсной лазерной абляции в производстве наночастиц, это направление становится все более привлекательным и для фундаментальных исследований, основным инструментом которых является математическое моделирование.

Из всех металлов золото и медь являются наиболее известными и широко используемыми материалами в научных исследованиях, промышленном производстве и, в последнее время, в биомедицине. Специфические особенности благородных металлов в связи с быстрым развитием новых наноразмерных материалов имеют как прикладной характер в различных приложениях, так и фундаментальный. Наночастицы золота и меди обладают уникальными свойствами, что позволяет использовать их в целях тераностики в медицине. Поэтому актуальным является исследование способов получения наночастиц этих благородных металлов с заданными свойствами.

Однако разработка технологии получения наночастиц на основе ультракороткой лазерной абляции затруднительна вследствие сложности и дороговизны экспериментальной оптимизации параметров синтеза. Поэтому для исследования данного процесса применяют методы математического моделирования. Успешность математического моделирования во многом зависит от возможностей используемого математического аппарата. В его основу положены современные континуальные и атомистические модели, численные методы и вычислительные алгоритмы. Недавно были разработаны комбинированные континуально-атомистические модели. При исследовании воздействия ультракороткого лазерного излучения эти модели объединяют преимущества и континуальных (учитывающих электронное возбуждение), и атомистических (обеспечивающих отслеживание движения каждой молекулы или атома). С их помощью также можно моделировать детализированную абляцию и фазовые переходы после облучения мишени ультракороткими лазерными импульсами.

Важной особенностью при воздействии ультракороткого (фемтопикосекундного) лазерного импульса на металлы является протекание всех процессов в условиях сильной термодинамической неравновесности, характеризующейся, в частности, наличием двух температур — электронной  $T_e$

для вырожденного газа свободных электронов и ионной  $T_i$  для кристаллической решетки. В проблемах математического моделирования наличие двух температур требует разделения и количественного определения всех термодинамических и теплофизических характеристик исследуемого материала. Для континуальных моделей свойства вещества являются входными параметрами, при этом моделирование процессов лазерной абляции происходит с заходом в высокотемпературную область, в том числе в область критической точки. Поэтому одной из наиболее важных проблем математического моделирования является необходимость определения для каждой из подсистем теплофизических, оптических и термодинамических характеристик в широком диапазоне температур – от комнатной  $T_0 = 300 \text{ K}$  до критической  $T_{cr}$ . Экспериментальный подход определения свойств имеет ограничения из-за трудностей измерения, при температурах значительно превышающих температуру плавления  $T > T_m$  ( $T_m$  — температура плавления). Наблюдается также разброс значений в различных экспериментах. Поэтому известных данных становится недостаточно. С этим связано использование теоретического подхода для получения температурных зависимостей характеристик золота и меди. Широко применяемым инструментом теоретического подхода является атомистическое моделирование, опирающееся на метод молекулярной динамики, который позволяет рассчитывать траектории и скорости движения частиц системы.

Важную роль при использовании метода молекулярной динамики играет выбор потенциала взаимодействия частиц. Для металлов наиболее точно описывают взаимодействие частиц между собой потенциалы погруженного атома. Это полуэмпирические потенциалы, которые имеют подгоночные параметры. Поэтому проблемой является выбор потенциала взаимодействия, который наиболее соответствует решаемой задаче.

**Степень научной разработанности.** Для определения свойств материалов традиционным является экспериментальный подход. Однако этот подход имеет ряд ограничений, прежде всего по диапазону условий измерений, особенно в области плавления и в околоскритической области. Барические зависимости равновесной температуры плавления для меди и золота определялись и ранее, но для удельной теплоты плавления известно значение только для нулевого давления. Измерения плотности, энтальпии и теплоемкости кристаллической меди при  $T > 298.15 \text{ K}$  проведены в некоторых работах. Для жидкой меди были получены данные по энтальпии и теплоемкости в интервале температур  $(1386 - 1887 \text{ K})$  и  $(1428 - 2007 \text{ K})$ . Результаты тщательного анализа экспериментальных данных из большого количества работ, приводятся в справочниках Халтгринга и JANAF. Плотность меди определялась экспериментально в диапазоне температур  $300 \text{ K} \leq T \leq 5000 \text{ K}$ . Однако экспериментальный подход имеет ограничения из-за трудностей измерения при температурах, значительно превышающих температуру

плавления, поэтому значения свойств, полученных экспериментально имеют большой разброс.

Сведений об определении теплофизических свойств золота, как экспериментальными, так и теоретическими методами значительно меньше, чем для меди. Экспериментальные данные для жидкого золота, полученные при температурах выше температуры плавления  $T > T_m$ , в литературе весьма немногочисленны и ограничиваются, в основном, значениями энтальпии. В последнее время проводятся исследования для определения фононной теплопроводности золота, однако вычислить температурную зависимость в широком диапазоне пока не удалось. В различных работах имеются значения в одной точке при температуре  $300\text{ K}$ , а также в промежутках от  $100\text{ K}$  до  $500\text{ K}$  и от  $300\text{ K}$  до  $1000\text{ K}$ .

Для обоих металлов (Cu, Au) наблюдается значительный разброс значений в различных экспериментах, что отмечалось многими исследователями.

В силу ограниченных возможностей инструментального измерения теплофизических характеристик исследуемых материалов в области высоких температур ( $T > T_m$ ) актуальными становятся вычислительные подходы. Определение критических параметров меди и золота экспериментальным способом — пока нерешенная задача, известны лишь расчеты других авторов, использовавших различные вычислительные методы.

Исследования механизмов ультракороткой лазерной абляции золота (Au) представляют сложную проблему. В рамках экспериментальных и теоретических исследований был изучен относительно узкий диапазон лазерного флюенса  $F \approx 0.25\text{--}0.7\text{ Дж/см}^2$ , в котором наблюдается откольная абляция за счет явлений разгрузки в расплаве вблизи облучаемой поверхности. Однако сложные процессы, протекающие в зоне облучения и связанные с метастабильными перегретыми состояниями в твердой фазе, и гомогенным механизмом плавления, изучены недостаточно. Проведение экспериментальных исследований затруднено слишком короткими временными масштабами протекающих процессов. В связи с указанными ограничениями актуальным становится применение теоретических подходов, наиболее распространенным из которых является математическое моделирование. В его основу положены современные континуальные и атомистические модели, численные методы и вычислительные алгоритмы. Для моделирования ультракороткой лазерной абляции в последние годы разработаны комбинированные континуально-атомистические модели.

**Целью** данной работы является определение методом молекулярной динамики термодинамических и теплофизических свойств металлов меди и золота в широком диапазоне температур ( $T_0 = 300\text{ K} \leq T \leq T_{cr}$ ) и давлений ( $0\text{ бар} \leq P \leq 100\text{ кбар}$ ) и исследование механизмов ультракороткой лазерной абляции золота на основе модифицированной односкоростной неравновесной двухтемпературной комбинированной континуально-атомистической модели.

**Задачами** исследования являются:

1. Определение следующих характеристик золота и меди: барических зависимостей температуры плавления  $T_m(P)$  и удельной теплоты плавления  $L_m(P)$  в диапазоне  $0 \text{ бар} \leq P \leq 100 \text{ кбар}$ ; температурных зависимостей энтальпии  $H(T)$ , удельной теплоемкости  $C_p(T)$ , плотности  $\rho(T)$ , линейного размера  $l(T)$ , коэффициента линейного расширения  $\alpha(T)$ , теплопроводности  $\lambda(T)$  в диапазоне  $300 \text{ K} \leq T \leq 5700 \text{ K}$ ; критические параметры  $T_{cr}$ ,  $P_{cr}$ ,  $\rho_{cr}$ ; верификация и валидация полученных результатов.
2. Исследование основных механизмов удаления вещества (золота) под действием лазерного импульса: закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол с помощью комбинированной континуально-атомистической модели.
3. Вычисление количества удаленного вещества при разных механизмах откола.
4. Молекулярно-динамическое моделирование процессов абляции металлической (золото) мишени с применением двух различных потенциалов взаимодействия частиц. Осуществление валидации результатов моделирования для каждого из используемых потенциалов взаимодействия.

**Научная новизна** работы включает комплекс решений (математических, алгоритмических и программных), а также результаты расчетов, обеспечивающих достижение цели работы.

1. Вычислены теплофизические свойства металлов (меди и золота) в широком температурном диапазоне, включающем область фазового перехода (плавление-кристаллизация), а также околокритическую область.
2. Определены параметры критической точки меди и золота.
3. Исследованы потенциалы погруженного атома, использующиеся в моделировании механизмов ультракороткой лазерной абляции золота.
4. В результате моделирования ультракороткой лазерной абляции получены и проанализированы основные механизмы откола вещества (золота): закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол. Проведено сравнение результатов моделирования глубины абляции для двух потенциалов между собой и с экспериментальными данными.
5. Выполнена программная реализация комбинированной двухтемпературной модели в виде модуля для пакета LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) (неявная схема, адаптивный временной шаг по электронной температуре, нелинейные коэффициенты) и произведена модификация существующего в пакете модуля «fix ave/chunk», сохраняющего усредненные результаты в файлы, позволяющая единообразно сохранять электронную температуру

в файлы вместе с другими величинами для удобного построения графиков и видеоизображений.

**Теоретическая и практическая ценность исследования** заключается в определении температурных и барических зависимостей теплофизических и термодинамических свойств меди и золота в широком диапазоне температуры и давления, включающем область фазового перехода (плавление-кристаллизация), а также окологривическую область. Эти свойства могут найти применение в теоретических и практических исследованиях в различных областях, таких как материаловедение, биомедицина и др.

Ультракороткая лазерная абляция является одним из наиболее перспективных направлений развития широкого спектра приложений в различных областях. Поэтому возможность теоретического получения и детального исследования по результатам моделирования ультракороткой лазерной абляции золота основных механизмов откола: закритического разлета, фазового взрыва и механического откола имеет большое значение для многих перспективных приложений в электронике, физике, биологии, медицине, будет способствовать оптимизации параметров лазерного синтеза наночастиц и кластеров.

**Методология и методы исследования.** Для определения теплофизических характеристик и критических параметров металлов использовали классический метод молекулярной динамики. Техническая реализация была осуществлена с помощью пакета молекулярной динамики LAMMPS.

Для исследования механизмов ультракороткой лазерной абляции золота используется модифицированная односкоростная неравновесная двухтемпературная комбинированная континуально-атомистическая модель. Для ее применения в пакет LAMMPS был добавлен модуль, реализующий неявную разностную схему с автоматическим выбором шага по времени для электронной температуры.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. В широком диапазоне температуры  $300\text{K} \leq T \leq 5700\text{K}$ , включающем фазовый переход плавления-кристаллизации и окологривическую область, и давления  $0 \leq P \leq 100$  кбар методом молекулярной динамики определены следующие теплофизические и термодинамические характеристики меди и золота:
  - а. барические зависимости удельной теплоты плавления  $L_m(P)$  и равновесной температуры плавления  $T_m(P)$ ;
  - б. температурные зависимости энтальпии  $H(T)$ , удельной теплоемкости  $C_p(T)$ , плотности  $\rho(T)$ , линейного размера  $\ell(T)$  и коэффициента линейного расширения  $\alpha(T)$ , теплопроводности  $\lambda(T)$ .
2. Впервые для выбранных потенциалов взаимодействия частиц для золота и меди молекулярно-динамическим моделированием получены параметры критических точек  $T_{cr}$ ,  $\rho_{cr}$ ,  $P_{cr}$  этих металлов.

3. Верификация и валидация результатов молекулярно-динамического моделирования показали, что используемые потенциалы взаимодействия позволяют описывать свойства металлов (Cu, Au) с допустимой погрешностью.
4. С помощью односкоростной неравновесной двухтемпературной комбинированной континуально-атомистической модели были получены и проанализированы следующие механизмы ультракороткой лазерной абляции золота: критический разлет, фазовый взрыв и механический откол. Удалось выявить основной механизм удаления вещества с поверхности.
5. Был реализован и добавлен в пакет LAMMPS программный модуль, расширяющий его возможности в реализации неявной разностной схемы с автоматическим выбором шага по времени для электронной температуры для комбинированной двухтемпературной модели. Также была произведена модификация существующего модуля «fix ave/chunk», сохраняющего усредненные результаты и позволяющая единообразно сохранять электронную температуру в файлах вместе с другими величинами для удобного построения графиков и видеоизображений.
6. Валидация результатов моделирования проводилась с применением двух различных потенциалов для золота и позволила определить потенциал, лучше согласующийся с экспериментальными данными по глубине абляции в рассматриваемом режиме воздействия.

**Достоверность и обоснованность.** Обоснованность полученных результатов следует из корректности постановки задачи, использования общеизвестной модели молекулярной динамики, двухтемпературной модели, которые опубликованы ранее другими авторами, а также применения апробированных потенциалов взаимодействия частиц для меди и золота. Достоверность результатов подтверждается согласованием с экспериментальными данными и данными работ других авторов.

**Апробация результатов** работы была проведена посредством представления автором результатов на ряде научных конференций:

- Конкурс работ молодых ученых ИПМ им. М.В. Келдыша РАН (Москва, Россия, 2023);
- Конкурс работ молодых ученых ИПМ им. М.В. Келдыша РАН (Москва, Россия, 2022);
- IX Международная конференция «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (КРИС-2022) (Ижевск, Россия, 2022);
- XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021» (Москва, Россия, 2021);
- XXXVI International Conference on interaction of intense energy fluxes with matter (Elbrus, Russia, 2021);
- E-MRS «Spring Meeting 2019» (Nica, France, 2019);

- ICASS «3rd International Conference on Applied Surface» (Pisa, Italy, 2019);
- The 27th annual International Conference on Advanced Laser Technologies ALT19 (Praga, Czech Republic, 2019);
- XVIII International Seminar Mathematical Model & Modeling in Laser-Plasma Processes & Advanced Science Technologies. (Petrovac, Montenegro, 2019);
- XVII International Seminar Mathematical Model & Modeling in Laser-Plasma Processes & Advanced Science Technologies. (Budva, Montenegro, 2018);

В рамках данной работы было **опубликовано** 17 статей, из них 7 входят в перечень ВАК, 4 индексируются в базе данных Web of Science (WoS), 4 индексируются в базе данных Scopus, 2 индексируются в базе данных MathSciNet.

**Личный вклад** автора заключается в том, что все численные исследования, результаты которых изложены в диссертационной работе, проведены лично автором в процессе его научной деятельности. Материалы из совместных публикаций, использованные в работе, содержат оригинальные результаты автора. Автором были проведены все молекулярно-динамические расчеты, а также расчеты с применением комбинированной континуально-атомистической модели и выполнена интерпретация полученных данных.

**Объем и структура диссертации.** Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, приложения и списка литературы. Диссертация содержит 127 страниц и 44 рисунка.

## Содержание работы

**Во введении** обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы основные цели и задачи работы, показана теоретическая и практическая значимость. Описаны основные положения, выносимые на защиту, а также структура и объем диссертации.

**В первой главе** проведен краткий обзор литературы, представлены описания исследований других авторов, проведенных по теме диссертации. Показаны основные методы получения наночастиц, обоснован выбор лазерной абляции как наиболее перспективного способа. Описаны способы моделирования лазерной абляции: атомистические и континуальные модели, их преимущества и недостатки. Перечислены известные методы определения равновесной температуры плавления, теплоемкости и теплопроводности, а также критических параметров меди и золота с помощью моделирования.

**Во второй главе** описан метод молекулярно-динамического моделирования. Математическая формулировка задачи состоит в представлении объекта в виде атомистической системы. Каждый атом этой системы является материальной точкой, для которой задаются масса  $m_i$ , радиус-

вектор  $\vec{r}_i$  и скорость  $\vec{v}_i$ . Взаимодействие между собой атомов, а также их движения в пространстве подчиняются классическим уравнениям, а именно уравнениям Ньютона. Получается система дифференциальных уравнений. Для объекта, состоящего из  $N$  частиц, в этой системе будет  $2N$  дифференциальных уравнений.

$$\begin{cases} m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i + F_i^{ext} \\ \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \end{cases}, i = 1 \dots N \quad (1)$$

В правой части первого уравнения в системе стоят значения сил:  $\vec{F}_i^{ext}$  — сила взаимодействия с внешними полями,  $\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}$  — сила взаимодействия между частицами, которая зависит от потенциальной энергии системы  $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ . Для решения системы заданы начальные условия: координаты частиц заданы в узлах кристаллической решетки, скорости частиц — в соответствии с распределением Максвелла для необходимой температуры, также наложены дополнительные периодические «граничные» условия. Например, если периодические «граничные» условия выбраны по оси  $Ox$ , то частица, которая вылетает через одну сторону образца, заменяется на частицу, имеющую такую же скорость, но влетевшую через другую сторону. Выбран потенциал взаимодействия частиц — потенциал погруженного атома ЕАМ, имеющий следующий вид:  $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \varphi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N f(\rho_i)$ , где  $\varphi(r_{ij})$  — потенциал взаимодействия  $i$ -го и  $j$ -го атомов, находящихся на расстоянии  $r_{ij}$ ,  $f(\rho_i)$  — функция «погружения»  $i$ -го атома,  $\rho_i$  — суммарная электронная плотность для  $i$ -го атома, создаваемая сферически симметричными функциями одноэлектронной плотности  $n(r_{ij})$  других атомов:  $\rho_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N n(r_{ij})$ .

Для меди и золота применялись потенциалы, описанные в работах [1, 2].

В дальнейшем система уравнений решалась с помощью разностной схемы Верле. Для молекулярно-динамического моделирования использовалась классическая программа LAMMPS, которая поддерживает использование различных потенциалов, а также имеется возможность использовать встроенные термостаты и баростаты.

В данной главе также представлены алгоритмы для определения барических зависимостей равновесной температуры плавления меди и золота. Определение равновесной температуры плавления металлов проводилось на основе метода сосуществования твердой и жидкой фазы при одинаковой температуре.

В ходе моделирования равновесная температура плавления меди при нулевом давлении оказалась равной  $1330 \text{ K}$ , при этом известное экспериментальное значение составляет  $T_m = 1356 \text{ K}$ . Таким образом, результат моделирования равновесной температуры плавления отличается от

экспериментального на 1.9%. Вычисленное значение равновесной температуры плавления золота при нулевом давлении составляет  $1332\text{ K}$ , экспериментальное значение  $T_m=1333.4\text{ K}$ , отличие от справочных данных  $\sim 0.1\%$ . Вычислена равновесная температура плавления в диапазоне давлений от  $0$  до  $100\text{ кбар}$ . Полученные данные для меди представлены на рис.1а.

**Удельная теплота плавления** рассчитывалась как разность энтальпии жидкости и энтальпии твердого тела при  $T = T_m$ , т.е.  $L_m = H_{liquid}(T_m) - H_{solid}(T_m)$ . Получены значения в диапазоне давлений от  $0$  до  $100\text{ кбар}$ , экспериментальное значение известно только при нулевом давлении.

Отличие от экспериментальных данных для удельной теплоты плавления меди — менее 9% (рис. 1б). Аналогичные расчеты были проведены для определения удельной теплоты плавления золота в диапазоне давлений от  $0$  до  $100\text{ кбар}$ , отличие от экспериментальных данных — менее 2%.

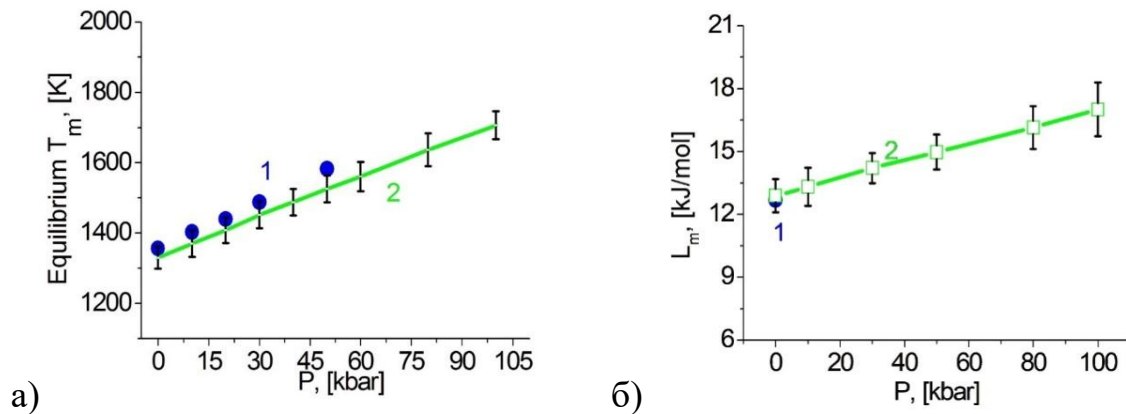


Рис.1. Барические зависимости а) температуры плавления меди, б) удельной теплоты плавления меди; 1 — эксперимент (синие точки) [2], 2 — моделирование (зеленый), (черный) — оценка ошибки при моделировании.

Описан алгоритм вычисления температурной зависимости **плотности, энтальпии, линейного размера области** в температурном диапазоне от  $300\text{ K}$  до  $5700\text{ K}$  — начала области около критической температуры. В твердой фазе известны экспериментальные значения плотности меди (рис.2а) при  $T=293\text{ K}$  —  $\rho = 8.985\text{ г/см}^3$ , при  $T=300\text{ K}$  значение, вычисленное с помощью моделирования  $\rho = 8.81\text{ г/см}^3$ . При равновесной температуре плавления  $T_m=1330\text{ K}$  виден скачок как в экспериментальных данных, так и в результатах моделирования, значение плотности меди в твердой фазе по результатам моделирования  $\rho_{solid}=8.27\text{ г/см}^3$ , и оно больше, чем в жидкости,  $\rho_{liquid}=7.87\text{ г/см}^3$ . Величина скачка по результатам моделирования составляет 5%, согласно экспериментальным данным — 4.5%. В жидкой фазе максимальное отличие от экспериментальных данных при  $T=1356\text{ K}$  составляет 1.6%. Температурная зависимость плотности золота также вычислена в диапазоне от  $300\text{ K}$  до  $5700\text{ K}$ . Максимальное отличие

результатов моделирования от экспериментальных в твердой фазе  $1.4\%$ , для жидкости —  $1.1\%$ .

Определена температурная зависимость энтальпии, которая аппроксимировалась отдельно для твердой и жидкой фазы, затем дифференцировалась по температуре. Таким образом, вычислена теплоемкость меди  $C_p(T) = \left(\frac{\partial \tilde{H}(T)}{\partial T}\right)$ . График представлен на рис.2б.

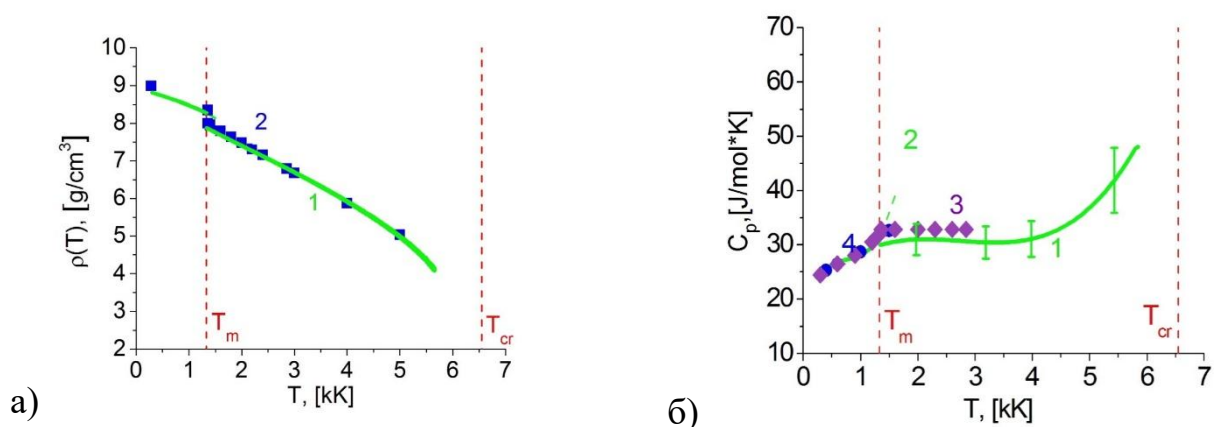


Рис.2. Температурные зависимости а) плотности меди, 1 – результаты моделирования (зеленая линия), 2 – экспериментальные данные (синие точки) [2]; б) теплоемкости меди, 1 – результаты моделирования (зеленая линия), 2 – перегрев твердой фазы, 3, 4 – экспериментальные данные (синие точки) [4,2]; (зеленые вертикальные отрезки) – оценка ошибки,  $T_m$  – равновесная температура плавления меди (1330 K),  $T_{cr}$  – критическая температура меди (6550 K).

В твердой фазе с увеличением температуры теплоемкость увеличивается, наибольшее отличие от экспериментальных данных составляет  $2.3\%$ , затем при равновесной температуре плавления происходит скачок, при котором  $C_{p,solid}(T_m) > C_{p,liquid}(T_m)$ . Величина скачка составляет  $5.8\%$ . На рисунке видно, что при перегреве твердой фазы (зеленая пунктирная линия) теплоемкость также увеличивается и температура достигает  $1600\text{ K}$ . В жидкой фазе максимальное отличие от эксперимента  $8\%$ .

Далее вычислялась ионная теплопроводность. Известно, что основной вклад в теплопроводность металлов вносит электронная компонента. Интерес к количественной оценке ионной теплопроводности в металлах стимулировался в первую очередь необходимостью более глубокого понимания механизмов термического переноса при неравновесной передаче энергии в ряде задач. **Ионная теплопроводность** меди и золота определялась прямым неравновесным методом. Метод заключается в создании источников тепла и стока в ячейках моделирования для получения постоянного теплового потока вдоль определенного направления. На рисунке 3а представлен график пространственного распределения температуры по образцу золота при  $300\text{ K}$  после установления постоянного теплового потока. При приближении к источникам тепла и стока виден сильный нелинейный профиль температур. В

области, выделенной пунктиром, наблюдается практически линейная зависимость, поэтому именно на этом участке измерялся градиент температуры. Тепловой поток вычислялся по формуле:  $W = dQ/(SNdT)/2$ . Коэффициент теплопроводности рассчитывался по закону Фурье:  $W = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$ .

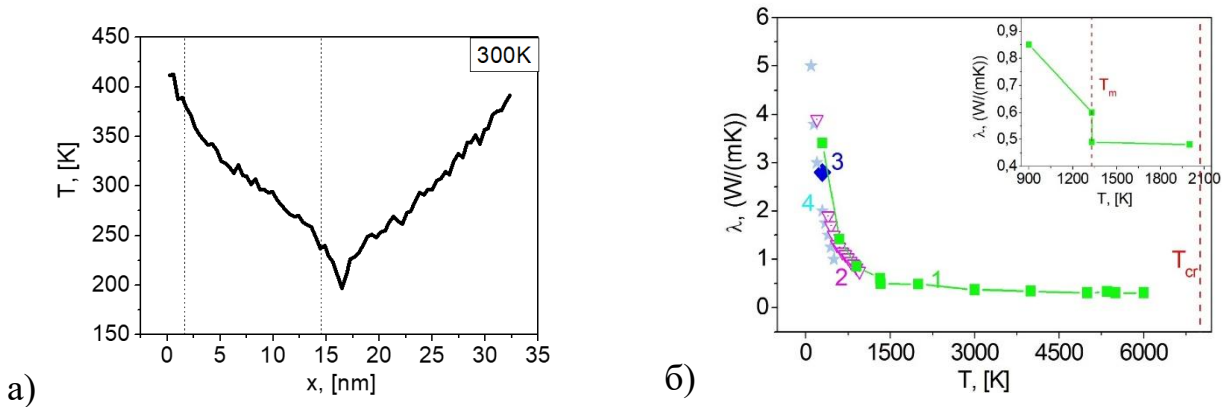


Рис.3. а) Пространственное распределение температуры золота при 300К. б) 1 — температурная зависимость теплопроводности золота (зеленые точки), 2, 3, 4 (розовый, синий, серый) — данные работ [5,6,7],  $T_{cr}$  — критическая температура золота (7000 К).

Согласно прямому неравновесному методу для получения постоянного потока тепла необходимо, чтобы ячейка моделирования была больше среднего расстояния, проходимого фононами. Однако это создает проблему при изучении твердых тел, поскольку в расчетах коэффициент теплопроводности зависит от размера области из-за рассеяния фононов на границах. Для решения этой проблемы была проведена серия вычислений с различной длиной расчетной области, а затем построена зависимость обратного значения коэффициента теплопроводности от обратного значения длины расчетной области  $1/L$ . Полученная зависимость аппроксимировалась линейной функцией и экстраполировалась в ноль. Обратное этому значению (при  $1/L=0$ ) — есть значение теплопроводности, соответствующее бесконечному размеру области.

Эксперименты проведены при разных начальных температурах образца. Полученные данные для золота представлены на графике (рис. 3б). При  $T=300\text{ K}$  значение ионной теплопроводности  $\lambda(300\text{K}) = 3.41\text{ Wm}/(\text{m}\times\text{K})$ . При увеличении температуры значение коэффициента теплопроводности золота уменьшается. Известны значения ионной теплопроводности для твердой фазы из работ [5,6,7]. Наибольшее отличие при  $T=300\text{ K}$  составляет  $\Delta\lambda = 32\%$ . При  $T = 600\text{ K}$  —  $\Delta\lambda=12\%$ , а при  $T=900\text{ K}$  — значения практически совпадают. При более высоких температурах данных работ других авторов не известно. Величина перепада теплопроводности при равновесной температуре плавления  $T_m = 1332\text{ K}$  между твердой и жидкой фазами составляет  $18\%$ . Расчет проводился до области околоскритической температуры, т.е. до  $T=6000\text{ K}$ ,  $\lambda(6000\text{K}) = 0.31\text{ Wm}/(\text{m}\times\text{K})$ . Полученная зависимость ионной теплопроводности с

ростом температуры не противоречит представлениям о поведении ионной теплопроводности металлов.

Результаты сравнения полученных теплофизических и термодинамических свойств меди и золота дают основания полагать, что выбранные потенциалы межчастичного взаимодействия ЕАМ и методы вычисления показывают хорошую точность и применимы для дальнейших исследований.

В **третьей главе** приведены результаты моделирования для определения параметров критической точки меди и золота. Расчеты проводились для выбранных потенциалов взаимодействия частиц. Определение критических параметров проводилось на основе метода среднего размера кластера [8].

Средний размер кластера  $\langle K \rangle$  определяется по формуле:

$$\langle K \rangle = Z \times \langle N \rangle, \quad \langle N \rangle \equiv \langle N(T, n_a) \rangle = \frac{n_a k_B T}{P_s(T)}, \quad (2)$$

где  $Z = \frac{P_s(T)}{n_{part} k_B T}$  - фактор сжимаемости, характеризующий отличие пара от идеального газа [9];  $n_{part}$  — объемная концентрация частиц;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $P_v(T)$  — давление насыщенного пара при температуре  $T$  (в случае температуры выше критической  $P_v(T)$  понимается как давление закритической фазы  $P_{v,s}(T)$ ;  $n_a$  — концентрация атомов, которая бы получилась, если все кластеры распадутся на единичные атомы,  $\langle N \rangle$  — средний размер кластера, если бы пар был идеальный.

На первом шаге строилась жидкостная и паровая ветви бинодали. В процессе моделирования определялись температурные зависимости плотности жидкости, плотности насыщенного пара и давления насыщенного пара. При этом была проведена серия предварительных расчетов по выбору размеров образца: необходимо, чтобы граница жидкость-пар не исчезала раньше достижения критической температуры, и вся область не была заполнена расширившейся жидкостью. Вначале масса жидкости  $m_{liq}$  выбиралась так, чтобы средняя плотность, вычисленная как  $\rho_{cr}^0 = m_{liq}/V$ , (где  $V$  — размер расчетной области), была заведомо ниже критической плотности. Выбиралась область, которая частично заполнялась жидкостью при температуре ниже критической. Запускался расчет до установления равновесия жидкость – насыщенный пар, затем система оставалась в стационарном состоянии еще на время  $t = 0.5$  нс, и вычислялись необходимые характеристики для жидкости и пара, которые усреднялись по пространству и по времени. Затем проводился нагрев образца до установленной температуры  $T_i = T_{i-1} + \Delta T_i$ , и аналогично устанавливалось равновесие между жидкостью и насыщенным паром при температуре  $T_i$ . Рассчитывались величины, которые использовались для построения докритической ветви температурной зависимости  $\langle N(T) \rangle$  (по формуле (2)) (рис. 4а).

На втором шаге рассчитывалось давление при температуре выше критической  $P_{v,s}(T)$ , и строилась за критическая ветвь температурной зависимости  $\langle N(T) \rangle$  (рис.4а).

На третьем шаге проводилось уточнение значений критической плотности и критической температуры. Чем точнее определены  $\rho_{cr}$  и  $T_{cr}$ , тем острее будет пик на температурной зависимости  $\langle N(T) \rangle$ .

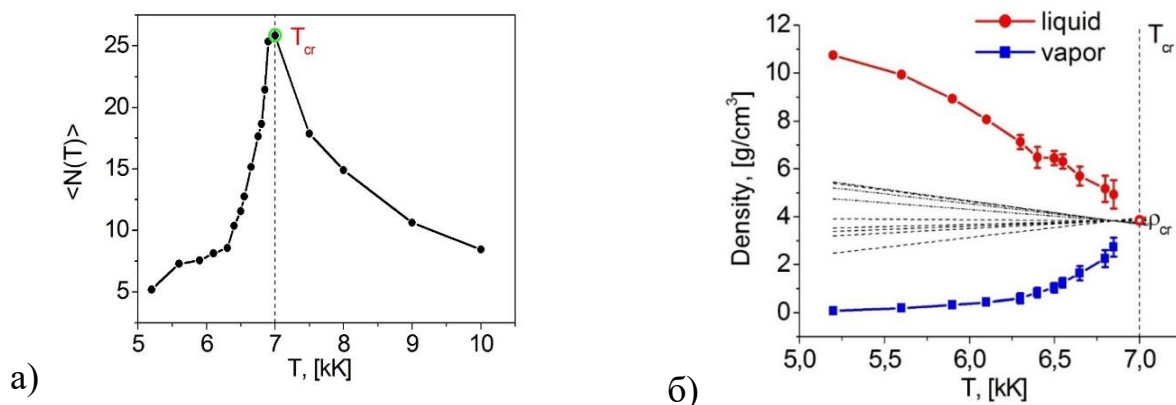


Рис.4. а) Зависимость  $\langle N(T) \rangle$  золота от температуры. б) Бинодаль золота. Варианты прямолинейного диаметра.  $T_{cr}$  — критическая температура золота (7000 К).

Методом прямолинейного диаметра Кальете-Матиаса [10] уточнялось значение критической плотности (рис. 4б). Затем с новым значением  $\rho_{cr}$  перестраивалась за критическая ветвь  $\langle N(T) \rangle$ , по возможности продлевалась до критическая. На рисунке 4а показана полученная после нескольких итераций зависимость  $\langle N(T) \rangle$ . Критическое давление при известной критической температуре определялось на основании полученных данных температурной зависимости давления насыщенного пара.

Для золота  $\rho_{cr} = 3.85 \pm 0.16 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{cr} = 7000 \pm 80 \text{ К}$ ,  $P_{cr} = 134 \pm 14 \text{ МПа}$ . Для меди  $\rho_{cr} = 1.895 \pm 0.08 \text{ г/см}^3$ ,  $T_{cr} = 6550 \pm 90 \text{ К}$ ,  $P_{cr} = 160 \pm 12 \text{ МПа}$ . Проведено сравнение с результатами работ других авторов. Вычисленные данные лежат в диапазоне других результатов.

Полученные результаты сравнения дают основания полагать, что выбранный метод молекулярной динамики и потенциалы с хорошей точностью описывают модель и применимы для дальнейших исследований. Можно отметить, что результаты, полученные в главах 2 и 3, в дальнейшем могут быть применимы, например, для обработки тонких металлических пленок сверхбыстрым лазерным излучением.

В четвертой главе проведено исследование основных механизмов фемтосекундной лазерной абляции золота. Фемтосекундная лазерная абляция металлов состоит из сверхбыстрых нелинейных и неравновесных процессов, содержащих большое количество механизмов, характеризующихся многомасштабными изменениями, как по времени, так и по пространству.

Процессы лазерной абляции зависят от физических свойств твердого вещества, параметров лазера и условий окружающей среды. Механизмы абляции различаются между собой в зависимости от локальной интенсивности сверхбыстрого лазерного излучения. Предполагается, что наиболее важную роль играют четыре механизма абляции: скалывание (разрушение материала после создания дефектов, вызванных растягивающими напряжениями), фазовый взрыв (распад термодинамически метастабильной однородной жидкости на смесь капель жидкости и газа), фрагментация (распад однородных материалов на кластеры под действием больших скоростей деформации) и парообразование (коллективный выброс мономеров).

Исследование процессов неравновесного поглощения мишенью из золота энергии фемтосекундного излучения, осуществляется в рамках математической модели, полученной посредством модификации континуального уравнения в односкоростной неравновесной комбинированной континуально-атомистической модели, описанной в работе [11].

$$\frac{\partial(\varepsilon_e^{ne})}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon_e^{ne} u)}{\partial x} = - \left( P_e^{ne} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial W_e}{\partial x} + g(T_e)(T_e - T_i) + \frac{\partial G}{\partial x} \right)$$

В указанной работе [11] в качестве мишени использовался алюминий. В случае золотой мишени, в отличие от алюминиевой, вклад работы электронного давления в общий энергетический баланс является несущественным для используемой энергии лазерного импульса, что позволяет исключить из рассмотрения данное слагаемое  $(P_e^{ne} \partial u / \partial x)$  без значительного искажения результатов анализа. Аналогичная модификация ранее была использована и описана в работе [12] для алюминиевой мишени.

Полученная в результате модификации комбинированная континуально-атомистическая модель объединяет достоинства континуальных моделей, позволяющих моделировать электронное возбуждение ультракоротким лазерным излучением, и атомистических, позволяющих отслеживать движение каждой молекулы или атома. Такая комбинированная модель позволяет изучать детализированную абляцию и фазовые переходы после облучения мишени ультракороткими лазерными импульсами.

Постановка задачи лазерного воздействия на металл состоит в следующем: на поверхность металлической (Au) мишени, помещенной в вакуум, падает поток лазерного излучения гауссовской формы по временной координате  $t$ , длиной волны  $\lambda$ , максимальной интенсивностью  $G_0$  и длительностью  $\tau$ . Часть излучения отражается поверхностью ( $0 < R < 1$ ,  $R$  — коэффициент отражения). Оставшаяся доля излучения  $A = (1-R)$  поглощается электронной компонентой металла. Модель, описывающая лазерное воздействие на металл, включает две подсистемы. Первая из них — континуальная — предназначена для описания процессов в потоке коллективизированных электронов с учетом переноса вещества (континуальное уравнение (3)) и переноса лазерного излучения (уравнение (4) (закон Бугера)). Вторая — атомистическая, отображает поведение тяжелых частиц (ионов) в кристаллическом, жидком и парогазовом

состоянии. Описание движения частиц осуществляется системой из  $2N$  обыкновенных дифференциальных уравнений (5), где  $N$  — число частиц в рассматриваемом образце.

Полученная система уравнений:

$$\frac{\partial(\varepsilon_e^{ne})}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon_e^{ne} u)}{\partial x} = - \left( \frac{\partial W_e}{\partial x} + g(T_e)(T_e - T_i) + \frac{\partial G}{\partial x} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\partial G}{\partial x} + \alpha(T_e)G = 0 \quad (4)$$

$$\begin{cases} \frac{d\vec{r}_j}{dt} = \vec{v}_j \\ m \frac{d\vec{v}_j}{dt} = \vec{F}_j^{emb} + \vec{F}_j^{heat} \end{cases} \quad j=1 \dots N \quad (5)$$

Где (3):  $\varepsilon_e^{ne}$  — энергия электронной подсистемы,  $u = \langle v_x \rangle$  —  $x$ -компонента средней скорости тяжелых частиц,  $W_e = -\lambda_e(T_e, T_i) \cdot \partial T_i / \partial x$  — тепловой поток электронной энергии,  $T_e, T_i$  — электронная и ионная температуры,  $\lambda_e(T_e, T_i)$  — коэффициент теплопроводности электронов [13];  $g(T_e)(T_e - T_i)$  — источник электрон-ионного энергообмена,  $g(T_e)$  — коэффициент электрон-фононного обмена [14],  $\alpha(T_e)$  — коэффициент поглощения [15],  $C_{ve}$  — электронная теплоемкость [16]. (5):  $\vec{r}_j, \vec{v}_j$  — радиус-вектор и скорость  $j$ -го атома,  $m$  — масса атомов,  $\vec{F}_j^{emb}$  — сила, обусловленная ЕАМ потенциалом взаимодействия,  $\vec{e}_x$  — орт оси  $X$ ,  $\vec{F}_j^{heat} = m(\vec{v}_j - \langle \vec{v} \rangle) g(T_e)(T_e - T_i) / 3k_B T_i n_a$  — сила, обеспечивающая обмен тепловой энергией между электронной и ионной подсистемами,  $n_a$  — концентрация атомов,  $\langle \vec{v} \rangle \equiv u$  — средняя гидродинамическая скорость атомов,  $n_i$  — концентрация ионов,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

В молекулярной динамике важную роль играет выбор потенциала взаимодействия частиц. В данной главе расчеты проводились с двумя различными потенциалами для золота [2,17]. Оба потенциала являются потенциалами «погруженного атома», но коэффициенты, используемые для построения потенциалов, определялись по различным свойствам металла. (В данной работе представлены только графики для потенциала [17]). В направлениях  $Y$  и  $Z$  наложены периодические граничные условия, благодаря чему 3-D молекулярная динамика сведена к 1-D задаче по  $X$ . Перед лазерным воздействием частицы (ионы) находятся в узлах гранецентрированной решетки, для скоростей задается распределение Максвелла, и молекулярно-динамическая система термически уравнивается по ионной и электронной температуре до значений,  $T_e = T_i = 300$  К. Компоненты давления в направлениях  $Y$  и  $Z$  поддерживаются на нулевом уровне,  $P_y = P_z = 0$ .

Граничные условия для уравнения (3) задаются в виде потоков на концах отрезка ( $x_0, x_f$ ):

$$x = x_0: \quad J_0(T_e, n_e) = -n_e \sqrt{\frac{3k_B T_e}{m_e}} k_B (T_e - T_0), \quad (6)$$

$$x = x_r: \quad J_r(T_e) = \sigma \cdot T_e^4 \quad (7)$$

В качестве источника энергии использовался ультракороткий лазерный импульс полушириной  $\tau = 60$  фс на уровне  $1/e$  (что соответствует ширине  $100$  фс на полувысоте), длиной волны  $\lambda = 0.8$  мкм и флюэнсом  $F = 2$  Дж/см<sup>2</sup> с максимальной интенсивностью  $G_0 = 2 \times 10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>.

Граничное условия для уравнения (4) со стороны облучаемой поверхности в точке  $x_r$  формулировалось в виде следующего соотношения:

$$x = x_r: \quad G = A G_0 \exp(-((t-t_0)/\tau)^2) \quad (8)$$

где  $A$  — поглощательная способность облучаемой поверхности [18].

Далее для численного решения континуального уравнения (3) применялся метод расщепления по физическим процессам [19], позволяющий произвести выделение двух различных процессов: конвективного и диффузионного. Для этого исходное дифференциальное уравнение (3) представлялось в виде системы из двух уравнений

$$1. \text{ Этап диффузии: } \quad \frac{\partial \varepsilon_e^{ne}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial x} \right) - g(T_e)(T_e - T_i) - \frac{\partial G_x}{\partial x} \quad (9)$$

$$2. \text{ Этап конвекции: } \quad \frac{\partial \varepsilon_e^{ne}}{\partial t} + \frac{\partial (\varepsilon_e^{ne} u)}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

На первом этапе уравнение (9) аппроксимируется явно-неявной конечно-разностной схемой Кранка-Николсона по пространственной и временной переменным  $(x_i, t^j)$ . Численное решение конечно-разностных уравнений осуществлялось итерационным методом Ньютона. Положения атомов и соответственно концентрации электронов при этом считались замороженными.

На втором этапе алгоритм предусматривает совершение шага по времени с помощью молекулярной динамики. Решалась система обыкновенных дифференциальных уравнений (5) с помощью схемы Верле.

На рисунке 5 приведена блок-схема, демонстрирующая реализацию вычислительного алгоритма на одном молекулярно-динамическом шаге по времени  $\Delta t_{MD}$ .

Красным пунктирным прямоугольником отмечен блок вычисления электронной энергии. Молекулярно-динамический блок заключен в зеленый пунктирный прямоугольник.

Элементы блок-схемы голубого цвета реализуют первый этап алгоритма: численное решение уравнения (9) с использованием неявной разностной схемы Кранка-Николсона на эйлеровой пространственной сетке.

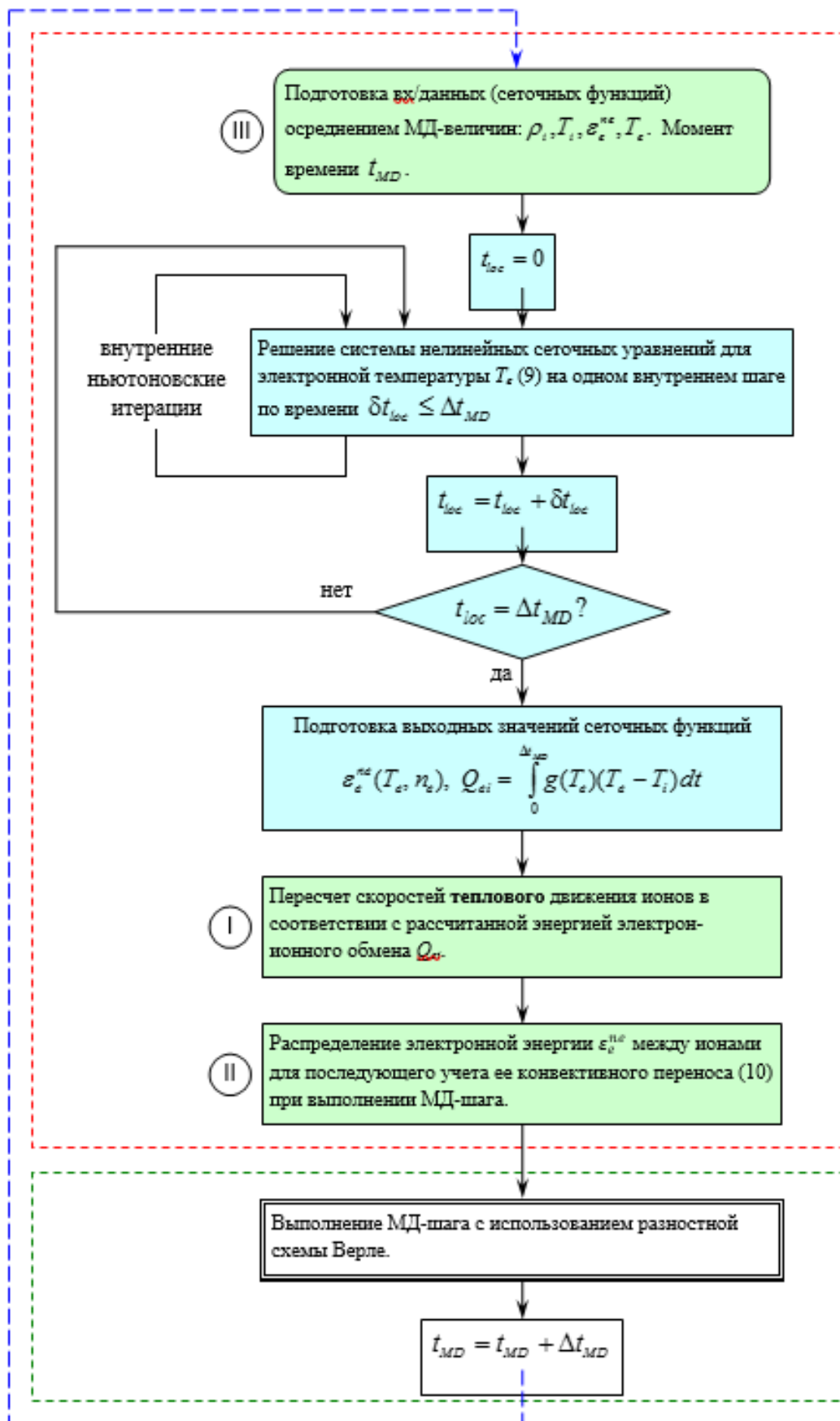


Рис.5. Вычислительная блок-схема комбинированной двухтемпературной модели.

Элементы блок-схемы зеленого цвета представляют собой блоки сопряжения с молекулярно-динамическим блоком. Элемент, помеченный римской I, реализует пересчет скоростей ионов в каждой ячейке. Элемент, помеченный римской II, подготавливает второй этап решения исходного уравнения (3) путем расщепления по процессам – конвективный перенос электронной энергии (10).

Далее выполняется молекулярно-динамический шаг – блок в зеленом пунктирном прямоугольнике. С помощью схемы Верле рассчитываются смещения ионов и изменения их скоростей за счет сил погруженного атома.

Если теперь просуммировать по новому составу ионов в каждой ячейке закрепленную за ними электронную энергию и разделить на объем ячейки  $V_{cell}$ , то получим новую сеточную функцию  $E_e^{[j]}$  уже с учетом конвективного переноса (10), что и завершит второй этап решения путем расщепления по процессам.

Такое суммирование и выполняется в элементе блок-схемы, помеченном римской цифрой III, который подготавливает необходимые сеточные функции для численного решения (9) на первом этапе.

Описанный алгоритм был реализован как модуль (типа «fix») для пакета LAMMPS (версия от 31 марта 2017 года).

В ходе моделирования выделены и описаны возникающие при фемтосекундном лазерном воздействии механизмы откола: закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол. Закритический разлет и фазовый взрыв (взрывное вскипание) возникают в околоскритической области и реализуются при быстром вложении энергии в конденсированную среду в условиях сильного перегрева метастабильной фазы. Закритический разлет реализуется при превышении температурой мишени критического значения, при этом фазовый переход исчезает, вещество переходит к однородному расширению (разлету).

Механизмы закритического разлета и фазового взрыва происходят при большом положительном давлении. Затем эти механизмы сменяются механическим отколом. При механическом отколе полость зарождается и развивается в области отрицательных давлений, которые могут возникать при выходе сильной ударной волны (волны сжатия) на свободную поверхность или при непосредственном воздействии на поверхность ультракороткого (фемтосекундного) лазерного импульса, обеспечивающего в зоне откола большие величины отрицательного давления. Расширение полости и отлет приповерхностного слоя материала происходит за счет сил инерции.

**Закритический разлет.** На начальном этапе сразу после действия импульса электронная компонента вблизи поверхности получает огромную долю энергии. За счет интенсивного электрон-фононного обмена температура решетки в поверхностной области быстро превышает значение критической точки. В этой области возникает гомогенное разрушение решетки, и частицы, находящиеся у границы образца, имеющие высокую температуру, начинают

вылетать с поверхности вещества. Описанный механизм удаления частиц представляет закритический разлет. На рисунке 6 представлены результаты для потенциала [17]. В момент  $t = 12 \text{ пс}$  скорость частиц на границе вещества  $v = 1.8 \text{ км/с}$ , давление еще положительное, вблизи нуля  $P = 0.9 \text{ ГПа}$  (рис. 6в). В этом режиме удаления вещество просто «распыляется» без образования более крупных фрагментов.

**Фазовый взрыв.** По мере охлаждения мишени, вещество вблизи поверхности переходит из закритической области в докритическую, т.е. в область другого механизма удаления вещества - фазового взрыва. В пространственном представлении демонстрируется динамика фазового взрыва в два момента времени  $t = 44 \text{ пс}$  и  $t = 60 \text{ пс}$ , после окончания лазерного импульса. Температура на границе  $T_i = 8500 \text{ К}$  и  $T_i < T_{cr}$ , скорость частиц на границе вещества  $v = 1.7 \text{ км/с}$ , давление  $P = 0.1 \text{ ГПа}$  (рис.7).

Быстрые процессы высокоскоростной лазерной абляции сменяются более медленным нетепловым процессом, а именно механическим отколом. Во время действия лазерного импульса на поверхность золотой мишени часть энергии поглощается в небольшом слое около поверхности, вызывая быстрый нагрев из-за передачи энергии от нагретых электронов решетке. Этот нагрев генерирует волну сжимающего давления, распространяющегося вглубь золотой мишени. Затем волна сжатия сменяется волной разгрузки у поверхности, на которую действовал лазерный импульс. Волна разгрузки создает фронт отрицательного давления. Если величина отрицательного давления превышает предел прочности вещества, то в этой зоне возникает пустота, которая приводит к отколу фрагмента образца.

Для потенциала [17] на рисунке 8 показан процесс механического откола. В момент времени  $t = 72 \text{ пс}$  на графике давления  $P$  (рис.8д) видна волна отрицательного давления (волна разгрузки). Стрелками указаны те места с отрицательным давлением на графике пространственного распределения частиц (рис. 8а) и на графике давления (рис. 8д), где впоследствии возникают отколы (рис. 8б). Волна отрицательного давления приводит в момент  $t = 105 \text{ пс}$  к отколам более крупных фрагментов вещества, чем в случае фазового взрыва. Скорость частиц на границе вещества  $v = 1.1 \text{ км/с}$  (рис. 8е).

При моделировании с использованием потенциала [2] были обнаружены аналогичные механизмы абляции: закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол, но с небольшим запаздыванием  $\approx 20 - 60 \text{ пс}$ , относительно потенциала [17].

На рисунке 9а представлена зависимость глубины абляции от времени. Легко заметить, что основной вынос вещества происходит с момента 70 пс, когда импульс и быстрые тепловые процессы закончились. Таким образом, 93.3% вещества откалывается за счет механического откола.

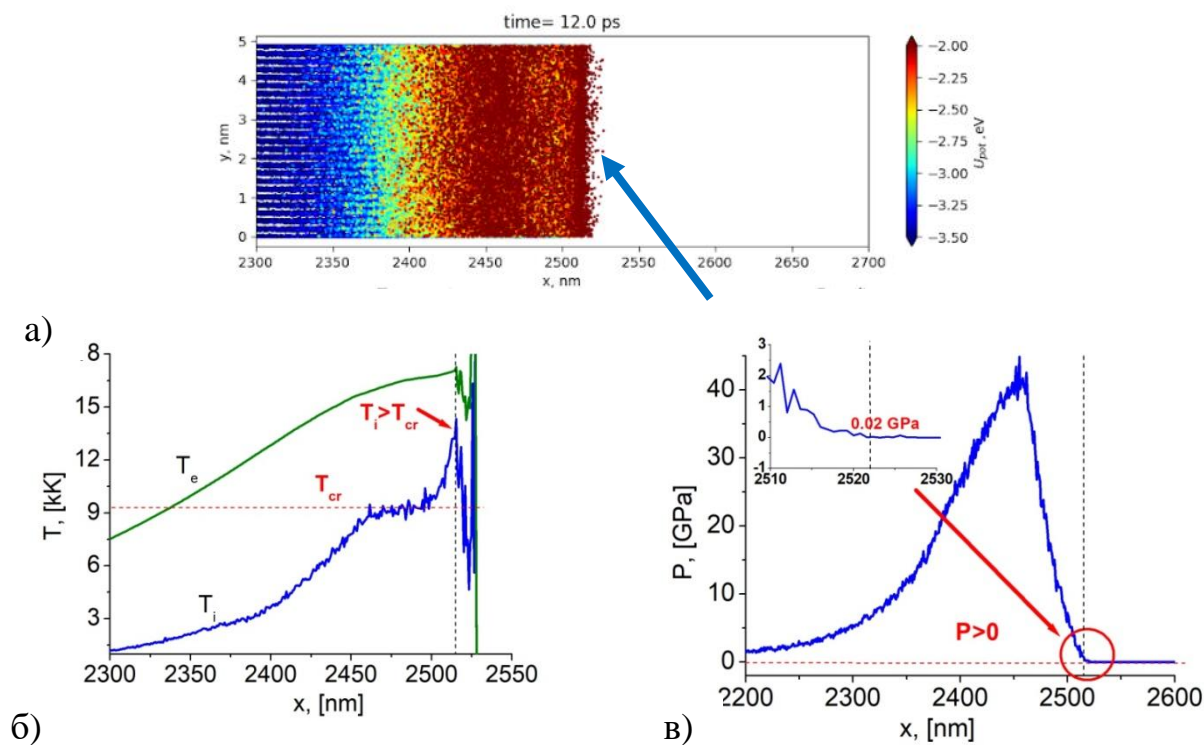


Рис. 6. Закритической разлет (потенциал [17]). Пространственные профили на момент  $t = 12$  ns: а) потока частиц, б) температур  $T_e$ ,  $T_i$ , в) давления  $P$ .

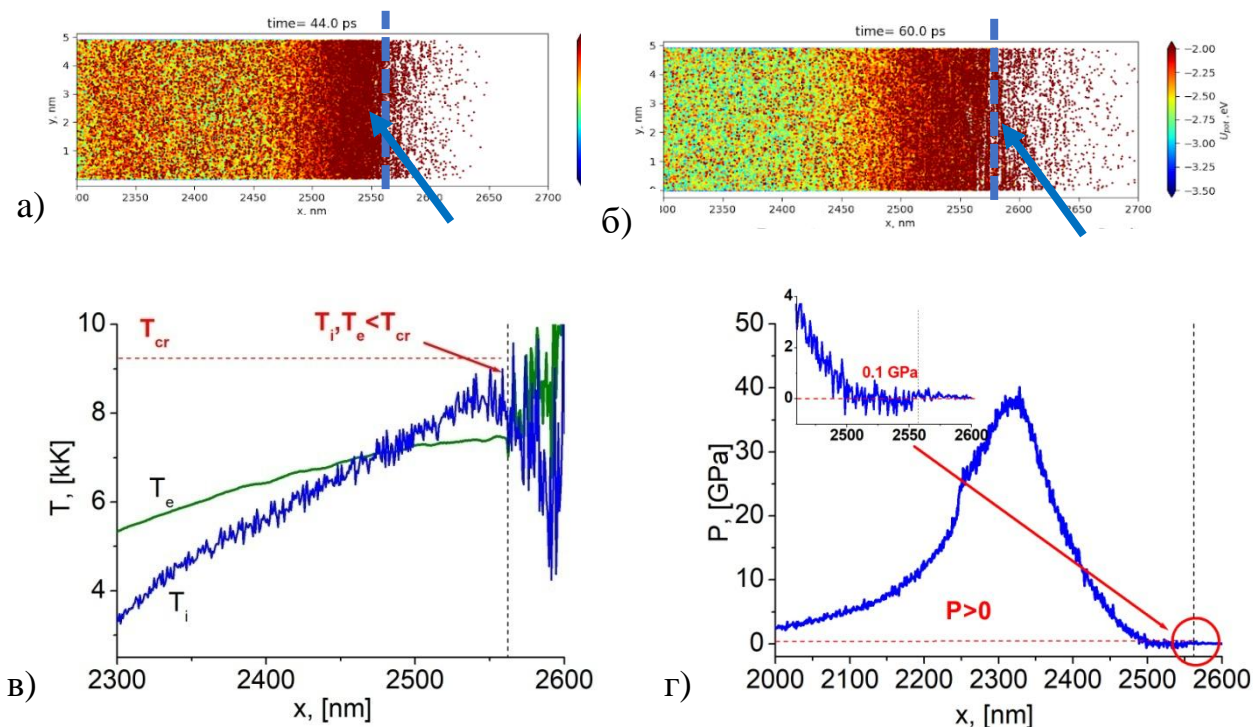


Рис.7. Фазовый взрыв (потенциал [17]). Пространственные профили: а) потока частиц (скриншот) на момент  $t = 44$  ns, б) потока частиц (скриншот) на момент  $t = 60$  ns; пространственные профили на момент  $t = 44$  ns, в) температур  $T_e$ ,  $T_i$ , г) давления  $P$ .

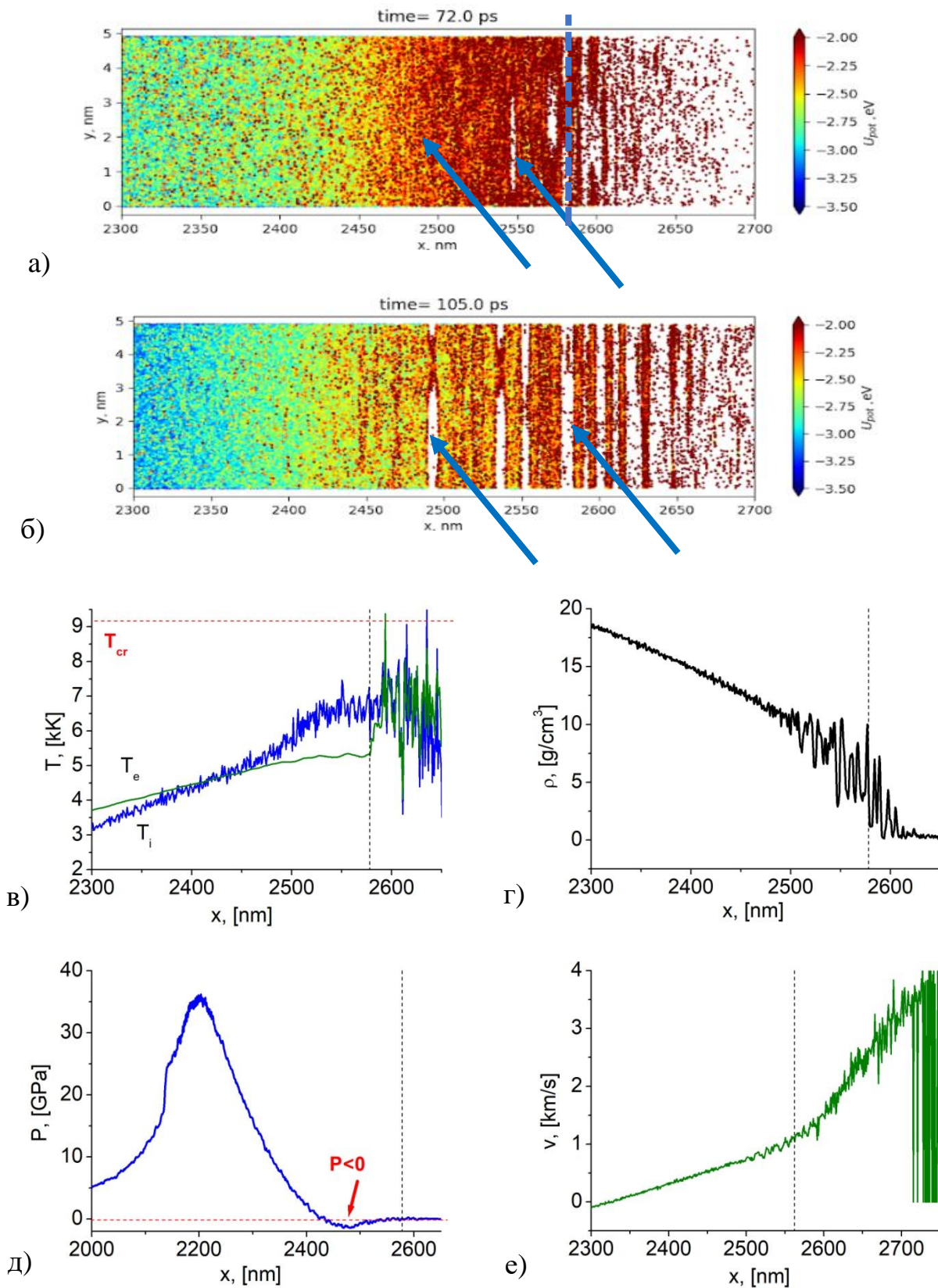


Рис.8. Механический откол (потенциал [17]). Пространственные профили: а) потока частиц (скриншот) на момент  $t = 72$  пс, б) потока частиц (скриншот) на момент  $t = 105$  пс; пространственные профили на момент  $t = 72$  пс, в) температур  $T_e$ ,  $T_i$ , г) плотности  $\rho$ , д) давления  $P$ , е) скорости  $v$ .

Расчеты толщины удаленного вещества проводились с обоими потенциалами [2,17] взаимодействия для разных значений флюенса  $F$  лазерного импульса. Полученные зависимости и результаты экспериментальных данных [20] представлены на рисунке 9б. При значениях флюенса менее  $1 \text{ Дж/см}^2$  заметного выноса вещества не было. При флюенсе  $F = 1 \text{ Дж/см}^2$  значение толщины отколотого вещества, полученного по результатам моделирования с потенциалом [2] составляет  $96 \text{ нм}$ . Это значение практически совпадает со значением толщины отколотого вещества, полученного из эксперимента [20], которое составляет  $105 \text{ нм}$ . Отличие составляет  $8.5\%$ . Заметим, что при том же флюенсе ( $F = 1 \text{ Дж/см}^2$ ) по результатам моделирования с потенциалом [17] отколов еще нет. При  $F = 1.1 \text{ Дж/см}^2$  для потенциала [17] толщина отколотого вещества составила  $87.9 \text{ нм}$ . С увеличением флюенса количество удаленного вещества для результатов с потенциалом [17] ближе к экспериментальным значениям, чем для результатов с потенциалом [2]. При приближении к флюенсу  $F = 3 \text{ Дж/см}^2$  толщина отколов по результатам с потенциалом [17] отличается от экспериментальных данных на несколько процентов, в то время как толщина отколов по результатам с потенциалом [2] значительно превышает как результаты с потенциалом [17], так и результаты эксперимента [20].

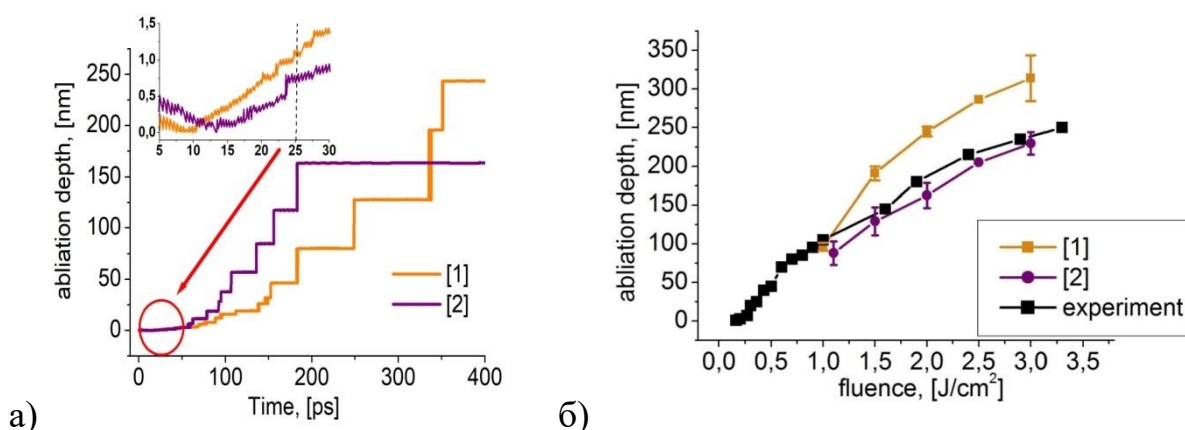


Рис. 9. а) Временные профили толщины удаленного вещества для  $F = 2 \text{ Дж/см}^2$ , б) Количество удаленного вещества в зависимости от флюенса для двух потенциалов 1 — [2], 2 — [17] и из эксперимента [20].

Глубина абляции в рассматриваемых режимах воздействия в основном зависит от режима механического откола, а он происходит при невысоких температурах, близких к температурам фазового перехода. Следовательно, потенциал [17] лучше описывает процессы в веществе в этой области.

Из проведенной валидации и верификации потенциалов [2] и [17], следует, что потенциал [17] лучше согласуется с экспериментальными данными по количеству отколотого вещества.

**В заключении** приведены основные результаты диссертационной работы.

## Основные результаты

С помощью молекулярно-динамического моделирования с потенциалом взаимодействия частиц ЕАМ для меди и золота:

1. Получены барические зависимости равновесной температуры плавления, удельной теплоты плавления в диапазоне давлений от 0 до 100 кбар. Порядок точности для  $T_m$  меди – 3.7%, для  $T_m$  золота – 3%, для  $L_m$  меди – 8.7%,  $L_m$  золота – 1.7%.
2. В широком температурном диапазоне от 300 K до 5700 K, включающем фазовый переход (плавление-кристаллизация), а также околоскритическую область вычислены основные теплофизические характеристики вещества: плотность, линейный размер, коэффициент линейного расширения, энтальпия, удельная теплоемкость, теплопроводность. В точке плавления указанные величины были определены для двух состояний вещества: твердого и жидкого, а также величина перегрева твердой фазы и величина скачка при фазовом переходе. Максимальное отличие плотности металлов от экспериментальных результатов в жидкости и составляет для меди 1.6%, для золота 1.1%. Коэффициент линейного расширения имеет большее отличие: для меди – 17%, для золота – 20%. Экспериментальные значения теплоемкости есть в основном в твердой фазе: для меди отличие – 2.3%, для золота – 3.65%. Коэффициент теплопроводности металлов максимально отличается для меди на 14%, для золота на 12%.
3. Определены параметры критической точки металлов: критическая температура, критическая плотность, критическое давление. Проведено сравнение с результатами работ других авторов. Критические параметры золота:  $T_{cr}=7000\pm 80$  K,  $\rho_{cr}=3.85\pm 0.16$  г/см<sup>3</sup>,  $P_{cr}=134\pm 14$  МПа. Критические параметры меди:  $T_{cr}=6550\pm 90$  K,  $\rho_{cr}=1.895\pm 0.08$  г/см<sup>3</sup>,  $P_{cr}=160\pm 12$  МПа.
4. Полученные данные теплофизических свойств в дальнейшем применялись для моделирования абляции. Также было показано, что выбранные потенциалы взаимодействия частиц с допустимой точностью описывают свойства металлов (медь, золото) и применимы для исследований.
5. Для моделирования механизмов ультракороткой лазерной абляции произведена модификация ранее использовавшихся комбинированных моделей [11, 21]. Основное отличие модифицированной модели состоит в учёте конвективного механизма переноса энергии в электронной подсистеме. Соответственно, основной вычислительной особенностью комбинированной модели (3) – (5) в односкоростном приближении является наличие конвективного слагаемого  $\frac{\partial(\varepsilon_e^{ne} u)}{\partial x}$  в континуальном уравнении (3).

6. В работе с помощью комбинированной модели, сочетающей континуальный и атомистический подходы, исследованы процессы, происходящие при воздействии на золотую мишень ультракоротким лазерным импульсом длительностью 0.1 пикосекунды и плотностью энергии  $2 \text{ Дж/см}^2$ . С помощью моделирования выделили несколько механизмов абляции, включая закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол.
7. В рассматриваемом режиме при субпикосекундной длительности импульса основная значительная часть аблированного вещества, а именно 93-95% удаляется при механическом отколе, и 5-7% от всей глубины абляции приходится на механизмы закритического разлета и фазового взрыва.
8. Проведено сравнение результатов моделирования глубины абляции в зависимости от флюенса для двух потенциалов [2] и [17], и экспериментальных данных [20]. Показано, что потенциал [17] лучше согласуется с экспериментом по глубине абляции в рассматриваемых режимах.
9. Выполнена программная реализация комбинированной двухтемпературной модели в виде модуля для пакета LAMMPS (неявная схема, адаптивный временной шаг по электронной температуре, нелинейные коэффициенты) и произведена модификация существующего в пакете модуля «fixave/chunk», сохраняющего усредненные результаты в файлы, позволяющая единообразно сохранять электронную температуру в файлы вместе с другими величинами для удобного построения графиков и видеоизображений.

## Список литературы.

1. Mishin Y., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A., Voter A. F., Kress J. D., Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // Phys. Rev. B, 63, 224106, 2001.
2. Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Petrov Yu.V., Ashitkov S.I., Nishihara K. Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials // Appl. Surf. Sci. Vol. 255, 2009, p.9592-9596. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.082>
3. Физические величины. // Справочник под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З., М.: Энергоатомиздат, 1991.
4. JANAF Thermochemical Tables, Third Edition. Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N. // J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1, 1985.
5. Wang Y., Lu Z., Ruan X., First principles calculation of lattice thermal conductivity of metals considering phonon-phonon and phonon-electron scattering // Journal of applied physics, 119, 225109, 2016.

6. Tong Z., Li S., Ruan X., Bao H., Comprehensive first-principles analysis of phonon thermal conductivity and electron-phonon coupling in different metals // *Physical review B*, 100, 144306, 2019.
7. Jain A., McGaughey A.J.H., Thermal transport by phonons and electrons in aluminum, silver, and gold from first principles, *Physical review B*, 93, 081206(R), 2016.
8. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Koroleva O.N., Rudenko A.V. Molecular dynamics simulation of critical point parameters for silicon // *Math. Montis.*, vol.31, p. 56-76, 2014.
9. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ // М.: Энергоатомиздат, 190 с, ISBN 5-283-00124-5, 1990.
10. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. // М.: Изд-во иностр. лит. 930с, с.292, 1961.
11. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Demin M.M., Koroleva O.N., Mazhukin A.V. Visualization Analysis of the Results of Continuum-Atomistic Modeling of a Coulomb Explosion in Metals Under the Influence of Ultrashort (fs, ps) // *Laser Action Scientific Visualization*, vol. 15, № 1, 2023, p. 112 - 126, DOI: 10.26583/sv.15.1.10
12. Фокин В.Б. Континуально-атомистическая модель и ее применение для численного расчета воздействия одиночного и двойного фемтосекундного лазерного импульса на металлы; дис. канд. физ-мат. наук 01.04.08, 2017.
13. Petrov Yu. V., Inogamov N. A., Anisimov S. I., Migdal K. P., Khokhlov V. A., Khishchenko K. V., Thermal conductivity of condensed gold in states with the strongly excited electron subsystem // *Journal of Physics: Conference Series* 653, 012087, 2015.
14. Smirnov N. A. Copper, gold, and platinum under femtosecond irradiation: Results of first-principles calculations. // *Phys. Rev. B* 2020. V. 101, 094103.
15. Mazhukin A.V., Koroleva O.N., Mathematical modeling of silver optical properties. *Math. Montis*. Vol. 24, 2012.
16. Migdal K. P., Il'nitsky D. K., Petrov Yu. V., Inogamov N. A. Equations of state, energy transport and two-temperature hydrodynamic simulations for femtosecond laser irradiated copper and gold. // *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 653, 012086, 2015.
17. Khokhlov V.A., Inogamov N.A., Zhakhovsky V.V. Formation of solitary microstructure and ablation into transparent dielectric by a subnanosecond laser pulse. // *arXiv:1811.11990v1[cond-mat.mes-hall]*, 2018, 1-10. DoI:10.48550/arXiv.1811.11990.
18. Blumenstein A., Zijlstra E.S., Ivanov D.S., Weber S.T., Zier T., Kleinwort F., Rethfeld B., Ihlemann J., Simon P., Garcia M.E. Transient optics of gold during laser irradiation: From first principles to experiment. // *Phys. Rev. B* 2020. Vol. 101, 165140.
19. Воеводин А.Ф., Гончарова О.Н. Метод расщепления по физическим процессам для расчета задач конвекции // *Матем. моделирование*, 2001, v. 13, №5, с. 90–96.

20. Hermann J., Noël S., Itina T. E., Axente E., Povarnitsyn M. E. Correlation between Ablation Efficiency and Nanoparticle Generation during the Short-Pulse Laser Ablation of Metals. // *Laser Physics*. 2008. V. 18, No. 4, p. 374–379. <https://doi.org/10.1134/s11490-008-4002-6>
21. Povarnitsyn M. E., Fokin V. B., Levashov P.R., Itina T. E. Molecular dynamics simulation of subpicosecond double-pulse laser ablation of metals. // *Phys. Rev. B*. V. 92, 174104, 2015. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.174104>

### Публикации автора по теме диссертации:

1. **Алексашкина А.А.** Молекулярно-динамическое моделирование теплофизических свойств меди в окрестности точки плавления. / М. М. Демин, В. И. Мажукин // *Препринты ИПМ им. М.В. Келдыша*. –2018. – №66. URL: [doi:10.20948/prepr-2018-66](https://doi.org/10.20948/prepr-2018-66)(БАК)
2. Mazhukin V.I. Atomistic Modeling of Thermophysical Properties of Copper in the Region of the Melting Point. / М.М.Демин, **А.А. Aleksashkina**// *Mathematica Montisnigri*. –2018. –№41. URL: [//doi.org/10.20948/mathmontis-2018-41-6](https://doi.org/10.20948/mathmontis-2018-41-6)(WoS)
3. Demin M.M. Atomistic modeling of the critical region of copper using a liquid-vapor coexistence curve. / O.N. Koroleva, A.V. Shapranov, **А.А. Aleksashkina** // *Mathematica Montisnigri*. – 2019. – №46. – с. 52-61. URL: [//doi.org/10.20948/mathmontis-2019-46-6](https://doi.org/10.20948/mathmontis-2019-46-6) (WoS)
4. **Aleksashkina A.A.** Molecular dynamic calculation of lattice thermal conductivity of gold in the melting crystallization region. / М. М. Demin, V. I. Mazhukin, // *Mathematica Montisnigri*. – 2019. – №46.– с. 106-122. URL: [//doi.org/10.20948/mathmontis-2019-46-9](https://doi.org/10.20948/mathmontis-2019-46-9) (WoS)
5. Demin M.M. Molecular-dynamic modeling of thermophysical properties of phonon subsystem of copper in wide temperature range. / O.N. Koroleva, **А.А. Aleksashkina**, V.I. Mazhukin // *Mathematica Montisnigri*. – 2020. – №47. URL: <https://doi.org/10.20948/mathmontis-2020-47-12>(WoS)
6. Демин М.М., Атомистическое моделирование характеристик фоновой подсистемы меди в широком температурном диапазоне. / О.Н. Королева, **А.А. Алексашкина**, В.И. Мажукин. // *Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша*. – 2020. – № 33. URL: <https://doi.org/10.20948/prepr-2020-33>(БАК)
7. Демин М.М. Атомистическое моделирование характеристик золота в области фазового перехода плавление–кристаллизация. / **А.А.Алексашкина**, О.Н. Королева// *Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша*. – 2020.– №1. URL: [//doi.org/10.20948/prepr-2020-1](https://doi.org/10.20948/prepr-2020-1)(БАК)
8. Мажукин В.И. Атомистическое моделирование параметров критической области золота с использованием кривой сосуществования жидкость–пар. /О.Н. Королева, М. М. Демин, **А. А. Алексашкина**// *Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша*.– 2021. – №83. URL: <https://doi.org/10.20948/prepr-2021-83>(БАК)
9. Мажукин В.И. Молекулярно-динамическое моделирование термического гистерезиса золота. / О. Н. Королева, А. В. Шапранов, **А. А. Алексашкина**, М.М. Демин // *Препринты ИПМ им. М. В. Келдыша*.– 2021. – №81. URL: <https://doi.org/10.20948/prepr-2021-81> (БАК)

10. **Алексашкина А.А.** Молекулярно-динамическое моделирование теплофизических свойств золота. // Ученые записки физического факультета МГУ. – 2022. – №1. (ВАК, WoS)
11. Мажукин В.И. Определение теплофизических свойств золота в области фазового перехода плавление-кристаллизация. Молекулярно-динамический подход. / О.Н. Королева, А.В. Шапранов, М.М. Демин, **А.А. Алексашкина**// Математическое моделирование. – 2022. – Т.34, №1.–с.59-80.URL:<https://doi.org/10.20948/mm-2022-01-05> (Scopus, Q3).
12. Мажукин В.И. Атомистическое моделирование сосуществования фазовых состояний жидкость-пар для золота и определение критических параметров. / О.Н. Королева, М.М. Демин, А.В. Шапранов, **А.А. Алексашкина** // Математическое моделирование. – 2022. – Т.34, №3.–с.101-116. URL:<https://doi.org/10.20948/mm-2022-03-06>(Scopus, Q3)
13. Мажукин В. И. Неравновесные характеристики теплообмена меди в широком температурном диапазоне. / О.Н.Королева, М.М. Демин, **А. А. Алексашкина**//Математическое моделирование. – 2022. –Т.34, №10. – с. 65-80. URL: <https://doi.org/10.20948/mm-2022-10-04> (Scopus, Q3)
14. Mazhukin V. I. Molecular dynamics study of the thermal hysteresis during melting-crystallization of noble metals / O.N. Koroleva, A.V. Shapranov, M. M. Demin, **A. A. Aleksashkina** // *Mathematica Montisnigri*. – 2022. – Vol.53. – Pp. 90-99. URL:<https://doi.org/10.20948/mathmontis-2022-53-8> (MathSciNet)
15. Mazhukin V. I. Atomistic modeling of the properties of gold in the region of phase transitions of the first order / O.N. Koroleva, M. M. Demin, **A. A. Aleksashkina** // *Mathematica Montisnigri*. – 2022. – Vol.55. – Pp. 53-66. URL: <https://doi.org/10.20948/mathmontis-2022-55-6>(MathSciNet)
16. Mazhukin V. I. Nonequilibrium Characteristics of Heat Transfer of Copper in a Wide Temperature Range / O.N. Koroleva, M. M. Demin, **A. A. Aleksashkina** // *Mathematical Models and Computer Simulations*. – 2023. – Vol.15, No. 3. – Pp. 415-426. URL:<https://doi.org/10.1134/S2070048223030110> (Scopus, Q3)
17. **Алексашкина А. А.** Молекулярно-динамическое исследование механизмов абляции золота под воздействием ультракоротких лазерных импульсов с использованием различных потенциалов. / В. И. Мажукин // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша.–2024.–№36 (ВАК)