

Федеральное государственное учреждение
«Федеральный исследовательский центр
Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша
Российской академии наук»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Мажукин Владимир Иванович

Москва — 2025

Оглавление

Введение.....	4
1. Глава 1. Литературный обзор.	15
1.1. Лазерная абляция металлов.	15
1.2. Теплофизические свойства металлов.....	18
1.3. Критические параметры металлов.	22
2. Глава 2. Определение теплофизических свойств металлов.	24
2.1. Математическая формулировка задачи.	24
2.2. Начальные условия для решения системы.....	24
2.3. Дополнительные условия для решения системы.....	25
2.4. Потенциалы взаимодействия частиц.	26
2.5. Определение макроскопических величин.	27
2.6. Решение системы.	29
2.7. Программное обеспечение для моделирования.....	29
2.8. Барическая зависимость равновесной температуры плавления.	30
2.8.1. Определение равновесной температуры плавления меди.....	31
2.8.2. Определение равновесной температуры плавления золота.	33
2.8.3. Алгоритм определения удельной теплоты плавления.....	35
2.8.4. Удельная теплота плавления меди.....	36
2.8.5. Удельная теплота плавления золота.	38
2.9. Определение температурных зависимостей плотности, линейного размера, коэффициента линейного расширения, энтальпии и теплоемкости. 40	
2.9.1. Плотность меди.....	40
2.9.2. Плотность золота.	42
2.9.3. Линейный размер $L(T)$ и коэффициент линейного расширения $\alpha(T)$ меди.	44
2.9.4. Линейный размер $L(T)$ и коэффициент линейного расширения $\alpha(T)$ золота.	46
2.9.5. Энтальпия и теплоемкость меди.	49
2.9.6. Энтальпия и теплоемкость золота.....	52
2.10. Ионная теплопроводность.....	56
2.10.1. Теплопроводность меди.	58

2.10.2. Теплопроводность золота.	62
3. Глава 3. Определение критических параметров.	65
3.1. Определение критических параметров золота (T_{cr} , P_{cr} , ρ_{cr}).	65
3.2. Сравнение критических параметров золота с работами других авторов.	73
3.3. Определение критических параметров меди (T_{cr} , P_{cr} , ρ_{cr}).	74
3.4. Сравнение результатов моделирования критических параметров меди с результатами работ других авторов.	79
4. Глава 4. Исследование механизмов ультракороткой лазерной абляции металлов.	80
4.1. Описание задачи.	82
4.2. Неравновесная комбинированная континуально – атомистическая модель.	83
4.3. Область моделирования и граничные условия.	86
4.4. Алгоритм численного решения.	88
4.5. Программная реализация.	92
4.6. Результаты моделирования.	94
4.6.1. Закритический разлет.	95
4.6.2. Фазовый взрыв.	98
4.6.3. Механический откол.	102
4.7. Сравнение результатов моделирования между собой для двух потенциалов и с экспериментальными данными.	105
4.7.1. Временные зависимости количества отколотого вещества.	106
4.7.2. Влияние флюенса на количество удаленного вещества.	107
5. Заключение.	109
6. Приложение.	111
7. Список литературы.	115

Введение

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 околокритической 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 $(1386 - 1887 \cdot \text{K})$ и $(1428 - 2007 \cdot \text{K})$. Результаты тщательного анализа экспериментальных данных из большого количества работ, приводятся в справочниках Халттрина 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 K , в промежутке от 100 K до 500 K и от 300 K до 1000 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 ($T > T_m$, где T_m температура плавления), 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 ($T_0 = 300 \text{ K} \leq T \leq T_{\text{cr}}$) 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:

– 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 $300 \text{ K} \leq T \leq 5700 \text{ K}$; критических параметров $T_{\text{cr}}, P_{\text{cr}}, \rho_{\text{cr}}$; верификация и валидация полученных результатов.

– Исследование основных механизмов удаления вещества (золота) под действием лазерного импульса: закритического разлета, фазового взрыва и механического откола с помощью комбинированной континуально-атомистической модели.

– Вычисление количества удаленного вещества при разных механизмах откола.

– 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 окологритическую область.

2. Определены параметры критической точки меди и золота.

3. Исследованы потенциалы погруженного атома, используемые 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 (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 температур и давления, включающем область фазового перехода (плавление-кристаллизация), а также окологритическую область. Эти свойства могут найти применение в теоретических и практических исследованиях в различных областях.

Ультракороткая лазерная абляция является одним из наиболее перспективных направлений развития широкого спектра приложений в различных областях, таких как материаловедение, нанотехнологии, биомедицина. 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 использовался метод молекулярной динамики. Техническая реализация была осуществлена с помощью пакета молекулярной динамики Lammmps (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator).

Для исследования воздействия лазерного излучения на поверхность металла используется комбинированная континуально-атомистическая двухтемпературная модель. Для ее применения в пакете Lammmps был добавлен модуль, реализующий комбинированную двухтемпературную модель с неявной разностной схемой и 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 околокритическую область, и давления $0 \leq P \leq 100 \text{ кбар}$ 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} , ρ_{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 впервые были получены и проанализированы следующие механизмы ультракороткой лазерной абляции золота: закритический 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, опубликованных 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 личного 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);

– XVII International Seminar Mathematical Model & Modeling in Laser-Plasma Processes & Advanced Science Technologies. (Budva, Montenegro, 2018).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 17 работах, список которых представлен в конце диссертации. 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. Все исследования и основные результаты, выносимые на защиту, получены либо самим автором, либо в рамках коллективного сотрудничества. Автором были проведены все молекулярно-динамические расчеты для определения теплофизических и термодинамических свойств меди и золота, и критических параметров металлов, а также расчеты с применением комбинированной континуально-атомистической модели для исследования лазерной абляции золота. Выполнена интерпретация полученных данных.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, приложения и списка литературы. Диссертация изложена на 127 страницах и содержит 44 рисунка.

В **первой главе** представлены описания исследований других авторов, проведенных по теме диссертации. Перечислены работы, посвященные лазерной абляции и основные модели, используемые для исследования. Описаны известные методы определения равновесной температуры плавления, теплоемкости и теплопроводности, а также различные методы вычисления критических параметров меди и золота с помощью моделирования.

Во **второй главе** описываются математическая формулировка задачи, начальные и дополнительные условия для решения системы уравнений, а также потенциал взаимодействия частиц. Представлены алгоритмы определения и полученные значения для барических зависимостей

равновесной температуры плавления и удельной теплоты плавления, температурных зависимостей энтальпии, теплоемкости, коэффициента линейного расширения, плотности и теплопроводности меди и золота.

В **третьей главе** приведены параметры критической точки для меди и золота, вычисленные с помощью моделирования. Получены следующие величины: критическая температура, критическая плотность и критическое давление. Проведено сравнение с результатами работ других авторов.

В **четвертой главе** описывается моделирование процесса получения наночастиц золота с помощью лазерной абляции. Представлена полная постановка комбинированной континуально-атомистической модели и граничные условия. Приведен алгоритм численного решения полученной системы уравнений и блок-схема, демонстрирующая реализацию вычислительного алгоритма на одном молекулярно-динамическом шаге. С помощью модели выделены и описаны возникающие при этом механизмы откола: закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол. Проведено сравнение глубины абляции для двух потенциалов с экспериментальными данными.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы. Список литературы включает 126 источников.

Благодарности. Автор выражает особую благодарность научному руководителю д.ф.-м.н. Мажукину Владимиру Ивановичу за чуткое руководство, неоценимую помощь, мотивацию и ценные рекомендации при подготовке данной диссертации. Автор глубоко благодарит соавторов к.ф.-м.н. Демина М.М., к.ф.-м.н. Королеву О.Н., к.ф.-м.н. Шапранова А.В. за совместную работу над текстами публикаций. Автор благодарит весь коллектив сектора «Моделирование воздействия концентрированных потоков энергии на вещество». Автор благодарен своим родным и близким за поддержку на всех этапах выполнения и написания научной работы.

1. Глава 1. Литературный обзор.

Обзор литературы состоит из трех разделов.

В первом разделе рассматривается лазерная абляция, как широко применяющийся способ получения наночастиц. Описываются известные методы моделирования. Во втором разделе рассматриваются способы вычисления теплофизических свойств меди и золота. В третьем разделе показаны различные методы, которые использовались для расчета критических параметров металлов.

1.1. Лазерная абляция металлов.

Медь и золото – это металлы, которые широко используются в различных областях благодаря своим уникальным свойствам [1]. В последние годы привлекают значительное внимание наночастицы этих металлов [2]. Было показано, что наночастицы меди обладают высокой электропроводностью и термической стабильностью, что делает их подходящими для использования в электронных [1] и оптических устройствах [3], а также обладают противомикробными свойствами, что позволяет использовать их для медицинских применений [4]. Наночастицы золота обладают уникальными оптическими и биологическими свойствами, что делает их полезными для приложений визуализации и биомедицины [5, 6, 7, 8], наук об окружающей среде [9]. В последнее время разработаны различные подходы получения наночастиц [10, 11, 12] среди них лазерная абляция вызывает особый интерес и является одним из наиболее перспективных способов получения наночастиц. Метод лазерной абляции заключается во взаимодействии лазерного луча с мишенью. В зависимости от длительности лазерного импульса в веществе возникают различные процессы. Исследуются воздействия наносекундного импульса в работе [13], а также более короткие фемто- и пикосекундной длительности [14, 15]. Ультракороткая (фемто- и пикосекундной длительности) лазерная абляция металлов, простой метод получения наночастиц металлов без других химических добавок или веществ, также является одним из наиболее

перспективных направлений развития широкого спектра приложений в различных областях. Лазерная абляция широко развивается как с практической, так и с фундаментальной стороны. Известны некоторые исследования с другими металлами, например, алюминием. Так в работах [16, 17, 18] проводятся исследования фемтосекундной абляции алюминия, определяются параметры откола и размеры получившихся наночастиц. В работе [19] рассматриваются абляции нано- и пикодлительности импульса, но абляция происходит в жидкости. Исследования механизмов ультракороткой лазерной абляции представляют сложную проблему из-за большого разнообразия вовлеченных процессов, отличающихся сильной пространственно-временной разномасштабностью. Проведение экспериментальных исследований затруднено слишком короткими временными масштабами протекающих процессов [20]. В силу указанных ограничений актуальным становится применение теоретических подходов, наиболее распространенным из которых является математическое моделирование. Успешность математического моделирования во многом зависит от возможностей используемого математического аппарата. В его основу положены современные континуальные [21, 22, 23], атомистические [24, 25, 26] и комбинированные модели [27, 28, 29]. Континуальные модели позволяют моделировать электронное возбуждение при ультракоротком лазерном излучении. Атомистические модели - отслеживать движение каждой молекулы или атома, а также более детально исследовать абляцию и фазовые переходы после воздействия на мишень ультракороткими лазерными импульсами.

В работах [28, 29, 30], посвящённых исследованию ультракороткого лазерного воздействия на металлы, использовавшаяся математическая постановка представляла собой комбинированную неравновесную модель, полученную путем сочетания континуальной двухтемпературной модели (ТТМ) [31] с моделью классической молекулярной динамики (MD). Двухтемпературная модель (ТТМ) описывает временную эволюцию

температур двух подсистем - электронной и решёточной и, состоит из двух связанных нелинейных уравнений теплопроводности. Атомистическая MD-модель предполагает, что движение частиц и взаимодействия их с ближайшими соседями рассматриваемого иона удовлетворяют второму закону Ньютона.

На ранней стадии исследований [32, 33], рассматривались умеренные режимы импульсного лазерного воздействия с достаточно большой временной шириной импульса $\sim (0.5 - 200)$ пс, относительно невысокими значениями флюенса $\sim (2 \times 10^{-2} - 0.3)$ Дж/см² и интенсивности $\sim (10^8 - 10^{11})$ Вт/см². Для указанных режимов гибридная модель ТТМ - MD нашла успешное применение в моделировании различных явлений в металлических мишенях.

Двумя наиболее важными факторами, влияющими на результаты воздействия, являются ширина лазерного импульса и плотность энергии (флюенс) лазерного излучения. Уменьшение ширины лазерного импульса в диапазоне $\sim (50 - 200)$ фс при фиксированном значении флюенса сопровождается ростом пиковой температуры электронов и уменьшением времени, необходимого электронам для достижения пиковой температуры. Увеличение плотности энергии лазерного излучения в диапазоне $\sim (1 - 50)$ Дж/см² при фиксированном значении ширины лазерного импульса может приводить к существенному росту температур электронов T_e и решетки T_i .

Переход в область воздействия на металлы сверхкороткими и сверхмощными лазерными импульсами сопряжен с возникновением сильного расширения вещества мишени. В математическом моделировании экстремальных режимов лазерного воздействия учёт движения среды обязателен.

В широко известной и часто используемой ТТМ-MD модели [34, 35, 36] в ионной подсистеме в силу атомистического представления вещества движение среды учитывается естественным образом и представляется в виде гидродинамической скорости u . В электронной подсистеме учёт движения

среды отсутствует, поскольку описание всех процессов ограничивается одним уравнением нелинейной теплопроводности. Учитывая использование односкоростного приближения, гидродинамическая скорость и должна фигурировать в обеих подсистемах ТТМ-МД модели. Отсутствие согласованности между подсистемами может приводить не только к нарушению электронейтральности системы, но и к нарушению закона сохранения полной энергии электронов. Достичь согласования между подсистемами модели можно посредством замены континуального уравнения теплопроводности уравнением полной энергии электронов, содержащего конвективное слагаемое $\partial(E_{eu})/\partial x$ [28, 29]. Было показано, что данный подход позволяет эффективно исследовать процессы абляции алюминия [29].

В описанной выше двухтемпературной комбинированной модели возникают сложности: для применения молекулярной динамики необходимо знание потенциала взаимодействия частиц, а для континуальной модели входными параметрами являются теплофизические свойства вещества. Поэтому важной задачей является верификация и валидация выбранного потенциала, которая будет проводиться при расчете теплофизических свойств металлов.

1.2. Теплофизические свойства металлов.

Экспериментальные исследования по определению теплофизических свойств металлов требуют значительной трудоемкости и дорогостоящего оборудования. Последние годы активно развиваются такие подходы, как квантовый метод Монте-Карло [37, 38, 39, 40, 41] и метод молекулярной динамики [42, 43]. Применение квантовых методов требует огромных вычислительных ресурсов, поэтому такие расчеты проводятся с небольшим числом атомов, порядка 10^2 и количество временных шагов порядка 10^3 - 10^4 , что не позволяет проводить моделирование более долгих процессов или случаев, когда необходимо рассматривать большее число атомов.

Поэтому для изучения свойств металлов получило широкое распространение молекулярно-динамическое моделирование. Этот метод

используется для определения равновесных [44, 45] и неравновесных [46] свойств на границе раздела твердого тела и жидкости.

При моделировании лазерной абляции вещества возникают различные процессы. Частицы на поверхности вещества поглощают энергию импульса и нагреваются до высоких температур, поэтому для исследования таких процессов необходимо изучение свойств металлов в широком температурном диапазоне, включающем фазовый переход плавление - кристаллизация, а также окологритическую область.

При описании процессов фазового перехода 1 рода плавление-кристаллизация основными характеристиками являются температура плавления и теплота плавления, которые зависят от внешнего давления. Следовательно, необходимо получить барические зависимости указанных величин. Также важными характеристиками вещества являются плотность, коэффициент линейного расширения, теплоемкость и теплопроводность, которые зависят от температуры. Данные теплофизические свойства вещества необходимо вычислять в широком температурном диапазоне.

На данный момент известны некоторые данные теплофизических свойств.

Равновесная температура плавления меди и золота ранее получалась экспериментально [47], а также с помощью вычислительных методов, а именно метода молекулярной динамики [48]. Существует несколько основных методов получения температуры плавления: однофазный или метод нагрева до плавления; двухфазный – метод сосуществования твердой и жидкой фаз; метод расчета свободной энергии; z-метод; метод гистерезиса. В работах [48, 49] используется однофазный метод, состоящий в нагреве твердого тела до его полного расплавления. В работе [48] фазовый переход определяется скачкообразными изменениями объема, структуры и коэффициента диффузии, в [50] для расчета температуры плавления используют z-метод, основанный на оценивании параметров линии плавления для состояния с сосуществующими фазами. В [49] наблюдается

скачок сопротивления при определенной температуре. Авторы статьи [51] использовали метод гистерезиса, который заключается в определении температуры плавления, исходя из расчета температур максимального перегрева и переохлаждения по температурному гистерезису. В плане молекулярно-динамических расчетов этот метод является альтернативой двухфазного [52, 53], который основан на сосуществовании твердой и жидкой фаз. Преимущество двухфазного метода состоит в том, что не требуется сложных расчетов свободной энергии для различных фаз. В настоящей работе был выбран двухфазный метод сосуществования твердой и жидкой фаз для определения равновесной температуры плавления.

Для меди известны экспериментальные значения плотности [54, 55] экспериментальный подход имеет ограничения, прежде всего, по температурному диапазону. Плотность меди получена экспериментально [54] в широком диапазоне температур $300 \text{ K} \leq T \leq 5000 \text{ K}$, при этом наблюдается разброс значений в различных экспериментах, что отмечено в [55].

В последней главе диссертации исследуются процессы, возникающие при лазерной абляции вещества. Такие процессы характеризуются мощным воздействием ультракороткого импульса на металл. Энергия импульса вначале начинает поглощаться электронной компонентой, что приводит к нарушению локально-термодинамического равновесия. Это обуславливает необходимость рассматривать вещество отдельно в виде двух подсистем: решетки и электронов. В таких условиях вычисляются следующие теплофизические характеристики вещества: теплоемкость и теплопроводность, при этом полная теплоемкость и теплопроводность металлов состоит из суммы электронной и решеточной компоненты. Теплоемкость и теплопроводность электронной составляющей вычисляются через интегралы Ферми [56]. Известные способы определения решеточных компонент теплоемкости и теплопроводности описаны ниже.

Теплоемкость вещества является одним из фундаментальных свойств металла. Теплоемкость широко изучалась и вычислялась экспериментально

при низких температурах, от 0 до 300 К [57, 58, 59]. С помощью моделирования авторы рассчитывали теплоемкость в более широком температурном диапазоне от 300 К до 1000 К [60], а также в диапазоне от 1400 К до 3400 К [61]. В последней работе значение теплоемкости не изменяется от температуры. Однако, при воздействии лазера на металл температура металла получается значительно выше, чем приведенная в этих работах.

Для определения решеточной теплопроводности металлов используют неравновесные и равновесные методы. Существует несколько основных подходов: наиболее известным из равновесных являются метод Грина-Кубо [62, 63], из неравновесных - прямой метод [62, 64, 65], который аналогичен экспериментальному способу определения.

Метод Грина-Кубо является равновесным методом, основанным на математическом вычислении предела интегралов временных корреляционных функций, зависящих от потока тепла. Моделирование методом Грина-Кубо выполняется в состоянии равновесия, а коэффициенты функций вычисляются по формуле Грина-Кубо, в результате чего отсутствует движущая сила и система всегда находится в режиме линейного отклика. Однако, как было показано в [62] существуют эффекты конечного размера, и моделирование требует значительных затрат времени.

Прямой метод - неравновесный и требует меньше вычислительных затрат, он также является наиболее наглядным и строится по алгоритму, похожему на алгоритм экспериментального определения коэффициента. Метод заключается в создании источников тепла и стока для получения постоянного потока тепла, что позволяет использовать закон теплопроводности Фурье $W = -\kappa_{\text{lat}} \frac{\partial T}{\partial x}$, из которого вычисляется коэффициент κ_{lat} при стационарном профиле температуры, зная значение теплового потока.

1.3. Критические параметры металлов.

В последние десятилетия в связи с широким применением концентрированных потоков энергии, достаточных для достижения околоскритических и сверхкритических состояний, появился большой практический интерес к исследованиям описываемых выше теплофизических свойств в широком температурном диапазоне и вещества в окрестности критической точки с определением ее параметров для выбранного потенциала.

Критическая температура, а также другие параметры критической точки, такие как давление и плотность, являются важнейшими характеристиками вещества. Критическая точка находится на границе фаз жидкости и пара и представляет собой предельное состояние вещества. Пограничная кривая между жидкостью и газом, также известная как кривая сосуществования, или бинадаль, занимает особое место в изучении параметров критической точки. Так как экстремум бинадали по температуре совпадает с экстремумом спинодали как раз в критической точке.

Свойства вещества в окрестности критической точки сильно изменяются и их вычисления затруднительны. В связи с высокими температурами, при проведении экспериментов возникают сложности. Но поведение металлов при температурах, близких к критической, имеет особое научное и техническое значение. Экспериментальным способом получены параметры критической точки только для нескольких веществ: некоторых щелочных металлов и ртути [66, 67]. Также проведенное исследование сравнения поведения металлов цезия, рубидия и калия показывает сходство при приближении к критической точке [68]. Для остальных металлов применяются оценки критических параметров, основанные на эмпирических методах и математическом моделировании. Эмпирические методы связывают критические параметры с другими характеристиками вещества в жидкой и газообразной фазах. В работе [69] используется принцип соответственных состояний. Однако для расчета параметров металлов необходимо еще

учитывать электронную проводимость и вклад электронов в выражение для свободной энергии. Поэтому данный принцип в его обычном виде может давать неточный результат, что подтверждается сравнением результатов принципа соответственных состояний с известными экспериментальными значениями. Метод позволяет находить лишь приближенные оценки критических параметров и характеризует только порядок величины.

В работе [70] ряд соотношений между критическими параметрами устанавливаются на основе уравнения энергии связи паров металлов с потенциалом ионизации атомов. Метод применяется для веществ, которые в критической точке имеют металлическое состояния. К ним, в частности, относятся щелочные металлы, медь и серебро. Полученные параметры, вычисленные по соотношениям подобия, согласуются с оценками, а для щелочных металлов – с экспериментальными данными.

Также известны методы [71, 72, 73], основанные на принципах термодинамического подобия. В [71] Описывается связь линии критических параметров с линией Zeno единичной сжимаемости. В [72] строится уравнение для бинодальных ветвей жидкости и газа. Обе бинодальные ветви симметричны относительно бинодального диаметра. Эти методы также являются приближенными, но обеспечивают хорошие оценки свойств реального вещества.

Автор статьи [73] предложил другой метод расчета критических параметров, основанный на коллективной энергии связи – когезии. Когезия играет важную роль для описания межатомных взаимодействий и свойств металлов в окрестности критической точки.

Рассматриваются подходы на основе полуэмпирических уравнений состояния [74]. Модель жидкости Ван-дер-Ваальса модифицируется более точным уравнением состояния для твердого тела.

Таким образом, выше описаны известные расчетные и экспериментальные данные разных авторов, получение наночастиц методом лазерной абляции, методы расчета теплофизических свойств и критических

параметров меди и золота. Указанные методы имеют свои преимущества и недостатки.

В диссертации была поставлена следующая цель: определение методом молекулярной динамики термодинамических и теплофизических свойств металлов меди и золота в широком диапазоне температур и давлений, и молекулярно-динамическое моделирование ультракороткой лазерной абляции золотой мишени.

2. Глава 2. Определение теплофизических свойств металлов.

2.1. Математическая формулировка задачи.

Для решения поставленных задач применялся метод молекулярной динамики, который является одним из доминирующих методов компьютерного моделирования различных физических процессов. Метод молекулярной динамики основан на представлении объекта в виде молекулярной 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. Для объекта, состоящего из N частиц, получится система $2N$ дифференциальных уравнений.

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

Здесь в правой части уравнений стоят \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 $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$.

2.2. Начальные условия для решения системы.

Система дифференциальных уравнений описывает поведение частиц. В начальный момент времени образец является кристаллом и находится в термодинамическом равновесии. Для задания кристалла необходимо, чтобы

каждая частица занимала определенное место в пространстве в соответствии с типом кристаллической решетки и находилась в ее узле. Скорости частиц задаются в соответствии с распределением Максвелла при удвоенной температуре. Температура образца принимается удвоенной, так как задается только кинетическая энергия образца. При релаксации часть кинетической энергии перейдет в потенциальную энергию, и температура станет равной требуемой для начала расчета T_0 . Процесс релаксации происходит в данном случае достаточно быстро и проводится с включенными термостатом и баростатом Берендсена [75].

2.3. Дополнительные условия для решения системы.

Для решения системы дифференциальных уравнений (1) требуется задание только начальных условий, которые были описаны в п. 2.2. Но для упрощения решения системы дополнительно могут накладываться периодические «граничные» условия. На рисунке 1 представлен образец в форме параллелепипеда с размерами $L_x \times L_y \times H$ по осям Ox, Oy, Oz соответственно.

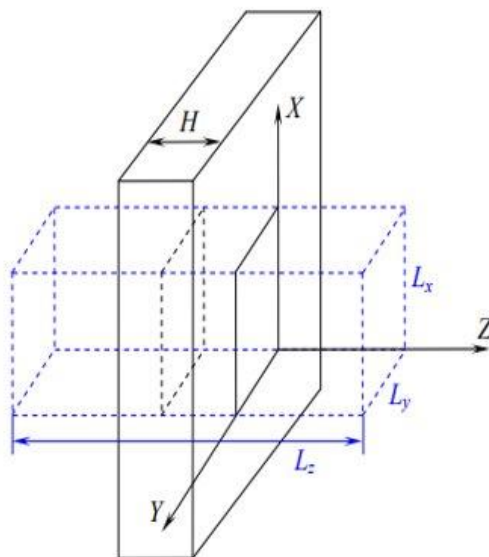


Рис. 1. Расчетная область для моделирования бесконечной пластины.

Задание периодических «граничных» условий по оси Ox соответствует тому, что частица, которая вылетает через одну сторону образца, заменяется

на частицу, имеющую такую же скорость, но влетевшую через другую

сторону. В аналитическом виде это означает:

$$\begin{cases} \vec{v}' = \vec{v} \\ x' = (x + L_x) \in [0, L_x), \\ \text{для } -L_x \leq x < 0 \\ y' = y \\ z' = z \end{cases}$$

где x, y, z – старые координаты, x', y', z' – новые.

2.4. Потенциалы взаимодействия частиц.

Также для решения системы ДУ (1) важную роль играет выбор потенциала взаимодействия между частицами. Существует несколько основных способов. Одним из них является «первопринципный» метод, основанный на решении уравнения Шредингера для конденсированной среды, однако при решении этого уравнения возникают сложности. Другой способ – это полуэмпирический способ построения потенциала. Он предполагает, что частицы взаимодействуют между собой с помощью некоторой функции $\varphi(r)$, которая зависит от расстояния между атомами. Аналитическая форма потенциала заранее выбирается и не зависит от состояния системы. В отличие от предыдущего способа полуэмпирический способ заменяет функцию взаимодействия между частицами некоторой модельной функцией. Для построения такого потенциала вначале требуется выбрать аналитическую форму, а затем попытаться параметризовать функции, из которых состоит выбранный потенциал. Сама параметризация происходит с помощью экспериментальных данных или из квантово-механических характеристик. Так были разработаны, в частности, парные потенциалы. В них энергия системы записывается в виде:

$$E = \frac{1}{2} \sum_j \varphi(r_j), \quad (2)$$

где $\varphi(r_j)$ - парный потенциал, r_j - координата j -ой частицы. Одним из первых парных потенциалов появился потенциал Леннарда-Джонса, а затем потенциалы Букингема, Морзе и другие. Представленные парные потенциалы хорошо описывают простые жидкости, некоторые кристаллы и разреженные газы, однако они не могут воспроизвести многочастичное

взаимодействие атомов в металлах, которое соответствует металлическому типу связи. Поэтому для описания свойств металлов и полупроводников необходимы другие виды потенциалов.

В конце 20 века был предложен потенциал «погруженного атома» ЕАМ [76, 77]. Этот потенциал основан на теории функционала электронной плотности. Для потенциала погруженного атома в энергии всей системы есть вклад как энергии парного взаимодействия атомов $\varphi(r_j)$, так и энергии, при которой каждый атом взаимодействует с электронной плотностью, создаваемой другими атомами. Поэтому выражение для энергии всей системы принимает вид:

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \varphi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N f(\rho_i), \quad \rho_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N n(r_{ij}), \quad (3)$$

где $\varphi(r_j)$ - парный потенциал, $f(\rho_j)$ - функция «погружения» i -ого атома, которая создается функциями плотности других атомов. Для функций $\varphi(r)$, $f(r)$, $n(r)$ подбираются различные параметры так, чтобы их значения были близки к некоторым экспериментальным данным.

Для молекулярно-динамического моделирования свойств золота и меди полуэмпирические потенциалы погруженного атома наиболее адекватно описывают взаимодействие между атомами, поэтому они были выбраны для моделирования. Для меди использовался потенциал [78]. Для определения золота – потенциал [79].

2.5. Определение макроскопических величин.

При молекулярно-динамическом моделировании вначале, в течение нескольких пикосекунд, устанавливается локальное термодинамическое равновесие, затем рассчитываются основные термодинамические величины: температура и давление (напряжение).

Расчет температуры образца производится следующим образом. Образец по оси Ox разбивается на части шириной 0.8 нм. Частицы в каждой части объединяются в подгруппы. В каждой подгруппе частиц вычисляется

поступательная скорость центра масс. Далее температура вычисляется по формуле:

$$T_{\alpha} = \frac{1}{k_B N} \langle \sum_{i=1}^N m_i (v_{\alpha i} - v_{\alpha mid})^2 \rangle_{\tau}, \quad (4)$$

где $\alpha = x, y, z, \langle \cdot \rangle_{\tau}$ - усреднение по времени, v_{mid} - поступательная скорость центра масс подобласти частиц. Тогда температура образца вычисляется как среднее $T = \frac{T_x + T_y + T_z}{3}$.

Для вычисления давления (напряжения) строится тензор напряжения, где каждая компонента рассчитывается по формуле:

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V_N} \langle \sum_{i=1}^N m_k (v_{\alpha k} - v_{\alpha mid})(v_{\beta k} - v_{\beta mid}) \rangle_{\tau} + \frac{1}{V_N} \langle \sum_{k=1}^N F_{\beta k} \alpha_k \rangle_{\tau}, \quad (5)$$

где V_N - объем, занимаемый подгруппой, $\alpha, \beta = x, y, z, \langle \cdot \rangle_{\tau}$ - усреднение по времени, v_{mid} - поступательная скорость центра масс подобласти частиц. $F_{\beta k}$ - суммарная сила, действующая на k -ую частицу.

Для изотропных сред давление вычисляется как усредненная сумма диагональных элементов тензора напряжения $P = \frac{P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}}{3}$.

Термостат.

При молекулярно-динамическом моделировании часто требуется управлять температурой: поддерживать требуемую или изменять (нагревать, охлаждать). Для этого существуют разные подходы [80], в данной работе используется термостат Берендсена [75]. В этом методе используется перемасштабирование скоростей, при котором происходит изменение хаотической составляющей движения частиц. Образец разбивается на подгруппы частиц и затем скорость каждой частицы рассчитывается по формуле:

$$\vec{v}_i^* = \vec{v}_i + (\vec{v}_i - \vec{v}_{mid}) \left(\sqrt{1 + \frac{T_0 - T}{T} \frac{2\Delta t}{\tau}} - 1 \right), \quad (6)$$

где T_0 - температура термостата, T - температура подгруппы, τ - постоянная времени термостата, Δt - шаг интегрирования,

При таком изменении скоростей средняя скорость группы не изменяется, также не меняется вид функции распределения скоростей частиц по энергиям, при этом температура подгруппы частиц T^* изменяется как $\frac{T^*-T}{\Delta t} = -2 \frac{T-T_0}{\tau}$, т.е. стремится к целевой температуре термостата T_0 .

Баростат.

Контроль или изменение другой термодинамической величины – давления (напряжения), происходит с помощью похожего метода. В данной работе применяется баростат Берендсена, который изменяет плотность частиц пропорционально отклонению текущего давления для образца от целевого. В процессе работы баростата Берендсена перемасштабируются координаты частиц $\vec{r}_i^* = \left(1 - \frac{1}{3} \frac{\Delta \rho}{\rho}\right) \vec{r}_i$, при этом плотность изменяется согласно следующей формуле: $\frac{\Delta \rho}{\rho} = -\frac{\delta t}{\tau_b} \frac{P-P_0}{K_T}$, где $\frac{\Delta \rho}{\rho}$ – относительное изменение плотности частиц, $\delta t = n \Delta t$ – период применения баростата, $\varepsilon = \rho \frac{\partial P / \partial \rho}{K_T}$, $K_T = \rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$ – изотермический объемный модуль упругости моделируемой среды. При таком изменении плотности частиц давление в образце будет стремиться к целевому давлению баростата $\frac{P^*-P}{\delta t} = -\varepsilon \frac{P-P_0}{\tau_b}$.

2.6. Решение системы.

В дальнейшем система решается с помощью разностной схемы Верле [81]. Погрешность аппроксимации вычисляется по критерию наименьших квадратов [82].

2.7. Программное обеспечение для моделирования.

Для молекулярно-динамического моделирования используется классическая программа Lammmps (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [83]. Этот пакет, доступный для расчетов, широко применяется. В нем имеется поддержка для различных потенциалов, в том числе для потенциала погруженного атома, который применяется в данной

работе для моделирования, а также имеется возможность использовать встроенные термостаты и баростаты.

2.8. Барическая зависимость равновесной температуры плавления.

Определение равновесной температуры плавления металлов (медь, золото) проводится на основе метода сосуществования твердой и жидкой фазы при одинаковой температуре. Область моделирования представляет собой параллелепипед с размерами $20 \times 10 \times 10$ элементарных ячеек решетки (по осям O_x , O_y и O_z соответственно). Частицы расположены в узлах решетки. Так как металлы имеют гранецентрированную кубическую решетку, то в выбранной области содержится 8000 частиц. Задаются периодические «граничные» условия по всем трем направлениям и начальные условия для скоростей частиц в соответствии с распределением Максвелла при температуре $2T_0 = 600 \text{ K}$. Для установления термодинамического равновесия проводится процедура релаксации с включенным баростатом, поддерживающим нулевое давление, в течении 3 пс при шаге интегрирования 1 фс. В течении всего эксперимента баростат поддерживает нулевое давление (или требуемое). В ходе релаксации происходит перераспределение начальной кинетической энергии между кинетической и потенциальной. В области моделирования устанавливается термодинамическое равновесие, температура всего образца становится равной $T_0 = 300 \text{ K}$.

С помощью нескольких предварительных расчетов, включающих нагревание и плавление образца, примерно определяется равновесная температура плавления. Затем с помощью термостата нагревается вся расчетная область до температуры чуть ниже температуры плавления. Далее образец делится на две равные части, деление происходит по оси O_z . Таким образом, каждая часть представляет собой куб. Затем термостат поддерживает температуру одной части и нагревает вторую часть так, чтобы

она вся расплавилась и превратилась в жидкость. Была выбрана температура 2000 К (для эксперимента, проведенного при нулевом давлении). Полученная жидкость за время 2 пс охлаждается до температуры левой части. Охлаждение должно происходить быстро, чтобы жидкость не начала кристаллизоваться. Фазовое состояние также контролировалось с помощью параметра порядка [80]. Для получившегося образца, состоящего из твердого тела и жидкости при одинаковой температуре, чуть ниже температуры плавления, запускается релаксационный расчет с включенным баростатом на 30 пс. Образец начнет немного кристаллизоваться и нагреется. Затем отключается еще и баростат. В процессе релаксации через некоторое время наступит фазовое равновесие, и температура образца будет флуктуировать около равновесной температуры плавления.

Аналогично описанному эксперименту проводятся расчеты равновесной температуры плавления при других давлениях в диапазоне от 0 до 100 кбар. В каждом случае баростат поддерживает требуемое давление в течении всего моделирования, до момента отключения баростата.

2.8.1. Определение равновесной температуры плавления меди.

Медь имеет гранецентрированную решетку с параметром 3,615, следовательно, размер исходной области составляет 7,2 нм * 3,6 нм * 3,6 нм. В качестве потенциала взаимодействия выбирается потенциал погруженного атома [78]. На рисунке 2 представлен полученный график барической зависимости равновесной температуры плавления меди. В ходе описанного моделирования равновесная температура плавления меди при нулевом давлении оказалась равной 1330 К. Значение, полученное с помощью эксперимента [84] при нулевом давлении, составляет 1356 К. Таким образом, результат моделирования равновесной температуры плавления отличается от экспериментального на 1,9%.

Оценка ошибки значений равновесной температуры плавления при моделировании показаны в таблице 1.

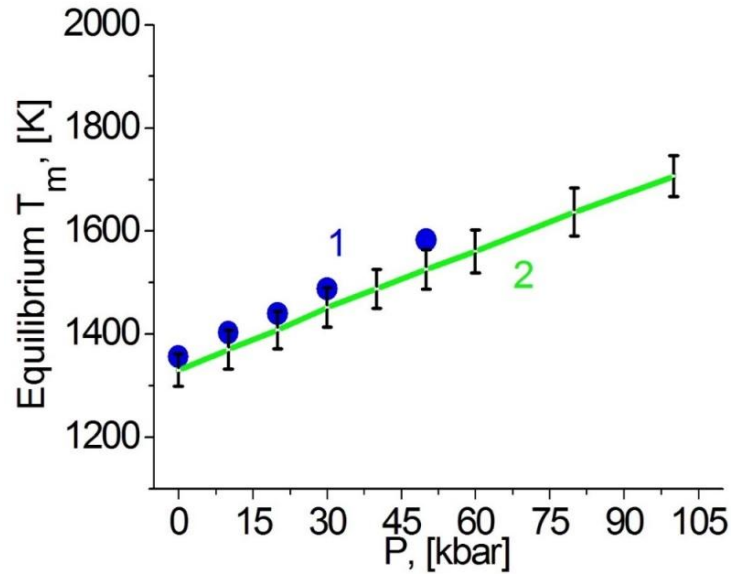


Рис.2. Барическая зависимость равновесной температуры плавления меди. 1 (синие точки) – эксперимент [84], 2 (зеленый) – результаты моделирования, (черный) – оценка ошибки при моделировании.

Таблица 1.

Значения равновесной температуры плавления меди в зависимости от давления, оценка ошибки при моделировании в Кельвинах и процентах.

P, [kbar]	T_m , [K]	Оценка ошибки, [K]	Оценка ошибки, %
0	1330	31.5	2.4
10	1370	38.1	2.8
20	1408	36.6	2.6
30	1452	38.1	2.6
40	1488	37.5	2.5
50	1526	38.2	2.5
60	1561	42	2.7
80	1637	46.8	2.9
100	1707	40.2	2.4

Кривая 2 аппроксимируется полиномом 1-ой степени (7) методом наименьших квадратов. В таблице 2 показаны значения коэффициентов.

$$T_m(P) = a_0 + a_1 \times P \quad (7)$$

Таблица 2.

Значения коэффициентов функции, аппроксимирующей $T_m(P)$ по результатам моделирования, и величина погрешности аппроксимации

a_0	1330
a_1	3,77
$\Delta(P_m(P_j), y_j)$	2,91

Результаты сравнения экспериментальных данных [84] и данных моделирования показывают, что выбранный потенциал [78] с хорошей точностью описывает барическую зависимость равновесной температуры плавления меди.

2.8.2. Определение равновесной температуры плавления золота.

При проведении моделирования для определения равновесной температуры плавления золота использовался потенциал [79]. Полученные данные представлены на рисунке 3. Вычисленное значение равновесной температуры плавления золота при нулевом давлении составляет 1332 К, экспериментальное значение $T_m=1333,4 \text{ K}$ [84], отличие от справочных данных не существенное $\sim 0,1\%$. В диапазоне давлений от 0 до 10 кбар результаты также полностью совпадают. При давлении $P=30 \text{ кбар}$ отличие от экспериментальных данных составляют $\sim 1,9\%$, при $P=50 \text{ кбар}$ – $\sim 3\%$. Данные, полученные с помощью моделирования, практически совпадают с известными экспериментальными [84], но вычислены в большем диапазоне.

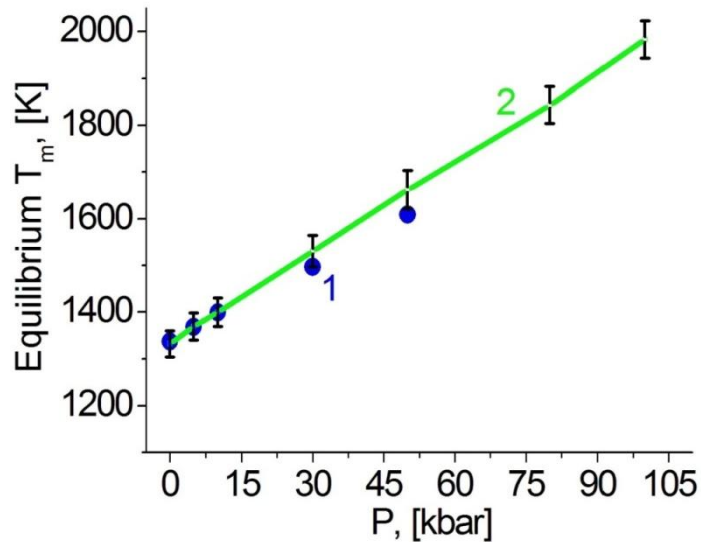


Рис.3. Барическая зависимость равновесной температуры плавления золота, 1 (синий) – эксперимент [84], 2 (зеленый) – результаты моделирования, (черный) – оценка ошибки при моделировании.

Оценка ошибки равновесной температуры плавления при моделировании показаны в таблице 3.

Таблица 3.

Значения равновесной температуры плавления золота в зависимости от давления, оценка ошибки значений при моделировании в Кельвинах и процентах.

P, [kbar]	T _m , [K]	Оценка ошибки, [K]	Оценка ошибки, %
0	1332	28	2.1
5	1369	28.8	2.1
10	1400	36.6	2.2
30	1530	38.1	2.2
50	1662	38.2	2.5
80	1843	46.8	2.1
100	1983	40.2	2

Результаты моделирования равновесной температуры плавления $T_m(P)$ были аппроксимированы линейной зависимостью (8).

$$T_m(P) = a_0 + a_1 \times P \quad (8)$$

Значения коэффициентов a_k и погрешностей аппроксимации по критерию наименьших квадратов представлены в таблице 4.

Таблица 4.

Значения коэффициентов функции, аппроксимирующей $T_m(P)$ по результатам вычислений, и величина погрешности аппроксимации

a_0	1332
a_1	6,489
$\Delta(P_m(P_j), y_j)$	4,876

2.8.3. Алгоритм определения удельной теплоты плавления.

Удельная теплота плавления является важной характеристикой вещества. Расчет производится с помощью определения энтальпии для твердой и жидкой фаз, находящихся при температуре плавления. Удельная теплота плавления равна разности энтальпии жидкости и твердого тела.

Для проведения расчетов выбирается область в форме куба $15 \times 15 \times 15$ элементарных ячеек. В выбранной области содержится 13500 частиц. Задаются периодические «граничные» условия по всем трем направлениям. Задаются начальные условия. Проводится релаксация образца в течении нескольких пикосекунд, в ходе которой температура образца становится равной 300 К. Далее баростат поддерживает нулевое давление образца, а термостат нагревает образец до температуры плавления (при нулевом давлении). Запускается релаксационный расчет с включенным баростатом, на время 50 пс, в течении которого вычисляется энтальпия твердого тела. Значение энтальпии будет осциллировать около среднего значения $H_{\text{solid}}(T_m)$. Далее сохраненный образец (при 300 К), термостат нагревает до температуры 2000 К, баростат поддерживает нулевое давление. При этой температуре весь

образец расплавится и превратится в жидкость. (При более высоких давлениях температуру нагревания необходимо брать выше.) Затем образец быстро охлаждается (за 2-3 пс) до температуры плавления (при нулевом давлении). При быстром охлаждении образец все еще будет жидкостью, для которой проводится релаксационный расчет с вычислением энтальпии. Значение энтальпии также усредняется по времени и пространству, вычисляется значение $H_{liquid}(T_m)$. Удельная теплота плавления равна разности энтальпии жидкости и энтальпии твердого тела при $T = T_m$, т.е. $L_m = H_{liquid}(T_m) - H_{solid}(T_m)$.

Расчеты повторялись для других значений давления из диапазона от 0 до 100 кбар, которые поддерживались баростатом. Температура T_m , при которой происходили расчеты энтальпии, выбиралась в соответствии с рассчитываемым давлением из зависимости, полученной ранее в пунктах 2.8.1 и 2.8.2.

2.8.4. Удельная теплота плавления меди.

При моделировании удельной теплоты плавления меди использовался потенциал [78]. Полученные данные представлены на рисунке 4.

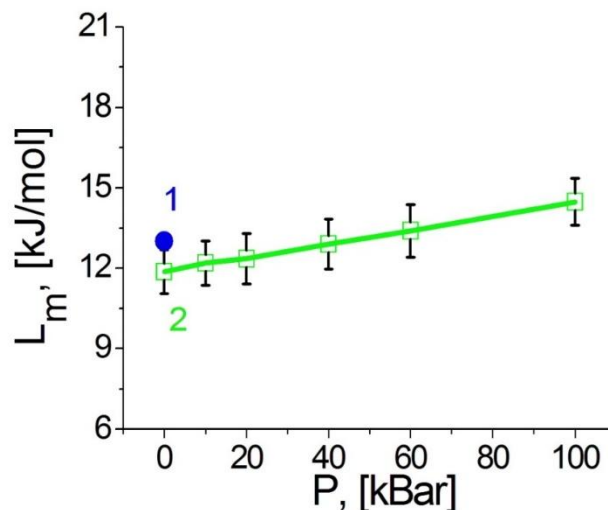


Рис.4. Барическая зависимость удельной теплоты плавления меди, 1 (синий) – эксперимент [84], 2 (зеленый) – результаты моделирования, (черный) – оценка ошибки при моделировании.

Оценка ошибки удельной теплоты плавления при моделировании показана в таблице 5.

Таблица 5.

Значения удельной теплоты плавления меди в зависимости от давления, оценка ошибки при моделировании.

P, [kbar]	L_m , [kJ/mol]	Оценка ошибки, [kJ]	Оценка ошибки, %
0	11.87	0.81	6.89
10	12.19	0.82	6.75
20	12.35	0.93	7.59
40	12.29	0.94	7.28
60	13.4	0.98	7.34
100	14.48	0.87	6.04

На графике зависимости удельной температуры плавления от давления точкой отмечено экспериментальное значение [84] при нулевом давлении, равное $L_m=13,01$ кДж/моль. Значение, вычисленное с помощью моделирования равно $L_m=11,87$ кДж/моль. То есть, отличие от экспериментальных данных составило 8,7%. Экспериментальные данные для других давлений отсутствуют.

Полученные данные моделирования аппроксимировали методом наименьших квадратов линейной функцией (9):

$$L_m(P) = a_0 + a_1 \times P \quad (9)$$

значения коэффициентов a_k представлены в таблице 6:

Таблица 6.

Значения коэффициентов функции, аппроксимирующей $L_m(P)$ по результатам моделирования, и величина погрешности аппроксимации

a_0	11,872
a_1	0,025
$\Delta(P_m(P_j), y_j)$	0,99

Такой результат дает основания полагать, что выбранный потенциал [78] с хорошей точностью описывает барическую зависимость удельной теплоты плавления меди.

2.8.5. Удельная теплота плавления золота.

При моделировании удельной теплоты плавления золота использовался потенциал [79]. Данные молекулярно-динамического моделирования удельной теплоты плавления золота представлены на рисунке 5.

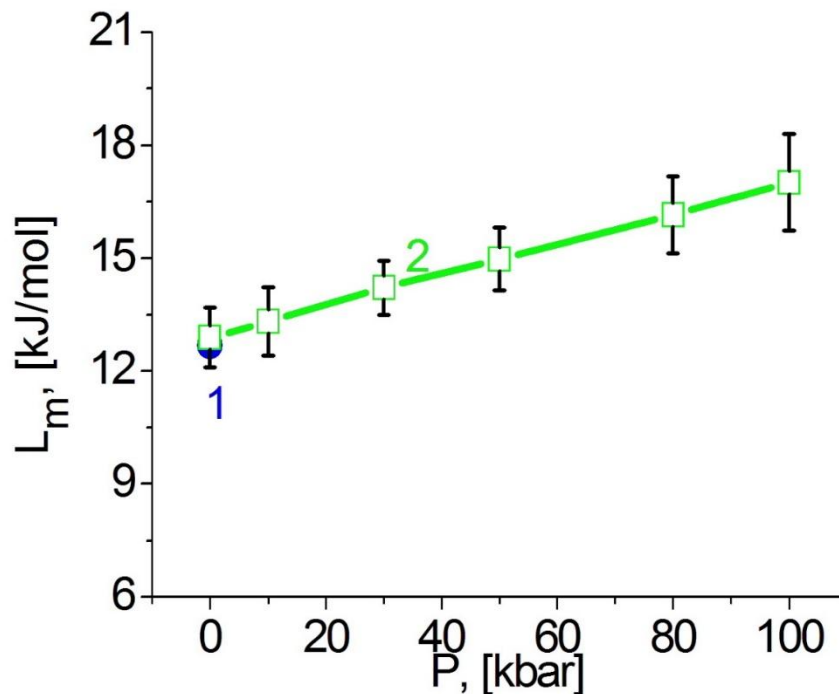


Рис.5. Барическая зависимость удельной теплоты плавления золота, 1 (синий) – эксперимент [84], 2 (зеленый) – результаты моделирования, (черный) – оценка ошибки при моделировании.

Значения и оценка ошибки удельной теплоты плавления при моделировании приведены в таблице 7.

Таблица 7.

Значения удельной теплоты плавления золота в зависимости от давления и оценка ошибки при моделировании.

P, [kbar]	L_m , [kJ/mol]	Оценка ошибки, [kJ]	Оценка ошибки, %
0	12.89	0.79	6.14
10	13.31	0.91	6.85
30	14.21	0.72	5.11
50	14.97	0.83	5.56
80	16.15	1.02	6.37
100	17.01	12.78	7.51

Значение, полученное с помощью эксперимента [84], известно лишь при нулевом давлении и равняется $L_m=12,680$ КДж/моль. Вычисленное с помощью моделирования значение - $L_m=12,894$ КДж/моль, отличие от справочного значения составит $\sim 1,7\%$.

Результаты моделирования удельной теплоты плавления золота $L_m(P)$ были аппроксимированы линейной зависимостью (10):

$$L_m(P) = a_0 + a_1 \times P \quad (10)$$

Значения коэффициентов a_k аппроксимирующей функции и погрешности аппроксимации по критерию наименьших квадратов представлены в таблице 8.

Таблица 8.

Значения коэффициентов a_k функции $L_m(P)$, и значение погрешности аппроксимации

a_0	12,894
a_1	0,041
$\Delta(P_m(P_j), y_j)$	0,04

2.9. Определение температурных зависимостей плотности, линейного размера, коэффициента линейного расширения, энтальпии и теплоемкости.

Для вычисления следующих температурных зависимостей теплофизических свойств таких как энтальпия, теплоемкость, линейный размер, коэффициент линейного расширения и плотность, проводился вычислительный эксперимент. Температурный диапазон был выбран от 300 К до 5700 К. Данный диапазон включает в себя фазовый переход 1-ого рода (плавление - кристаллизация), а также окологкритическую область.

Выбиралась область размером 30*30*30 элементарных ячеек. В данной области содержится 108 000 частиц. Задавались начальные и периодические «граничные» условия. Процедура релаксации образца проводилась при 300 К и нулевом давлении. Далее с помощью термостата происходил нагрев образца со скоростью нагрева 0,5 К/пс до 5700 К. В течении нагрева снимались температурные зависимости энтальпии, линейного размера и плотности образца. Баростат во все время эксперимента поддерживал нулевое давление.

2.9.1. Плотность меди.

Методом молекулярно-динамического моделирования с использованием потенциала [78] получена температурная зависимость плотности меди в температурном диапазоне от 300 К до 5700 К. Полученные результаты представлены на рисунке 6.

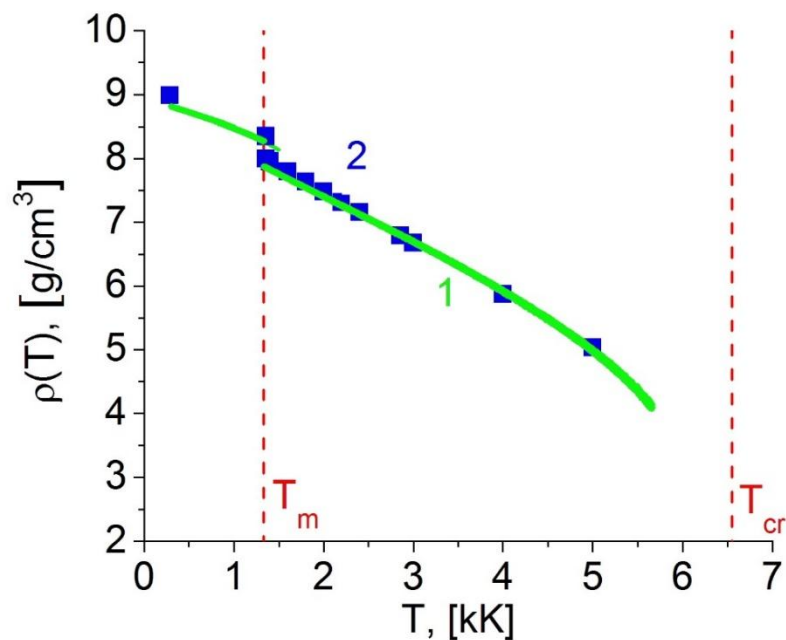


Рис.6. Температурная зависимость плотности меди. 1 (зеленый) – результаты моделирования, пунктиром обозначен перегрев твердой фазы; 2 (синий) – эксперимент [84]. T_m – равновесная температура плавления меди (1330 K), T_{cr} – критическая температура меди (6550 K).

В твердой фазе известны экспериментальные значения при $T=293\text{ K}$ и $\rho=8,985\text{ г/см}^3$, при $T=300\text{ K}$ вычисленное значение $\rho=8,81\text{ г/см}^3$. При увеличении температуры плотность меди уменьшается по результатам моделирования и соответствует эксперименту. 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 $\rho_{solid}=8,27\text{ г/см}^3$, 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 $T=1356\text{ K}$ и составляет 1,6%.

Размер ошибки при моделировании не превышает $0,1\text{ г/см}^3$.

Полученные результаты были аппроксимированы полиномами отдельно для твердой и жидкой фазы в виде (11):

$$\rho(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 \quad (11)$$

Значения коэффициентов аппроксимации представлены в таблице 9.

Таблица 9

Значения коэффициентов функции, аппроксимирующей $\rho(T)$ по результатам моделирования, и погрешности аппроксимации

a_k	Твердое тело, $T_0=300$ К	Жидкость, $T_0=1332$ К
a_0	8,81	7,89
a_1	$-4,28 \cdot 10^{-4}$	$-7,96 \cdot 10^{-4}$
a_2	$-6,12 \cdot 10^{-8}$	$8,96 \cdot 10^{-8}$
a_3	$-2,77 \cdot 10^{-11}$	$-2,383 \cdot 10^{-11}$
$\Delta(P(T), \rho(T))$	0,001	0,014

2.9.2. Плотность золота.

Зависимость плотности золота от температуры в диапазоне от 300 К до 5700 К, вычисленная молекулярно-динамическим методом с потенциалом [79] показана рисунке 7.

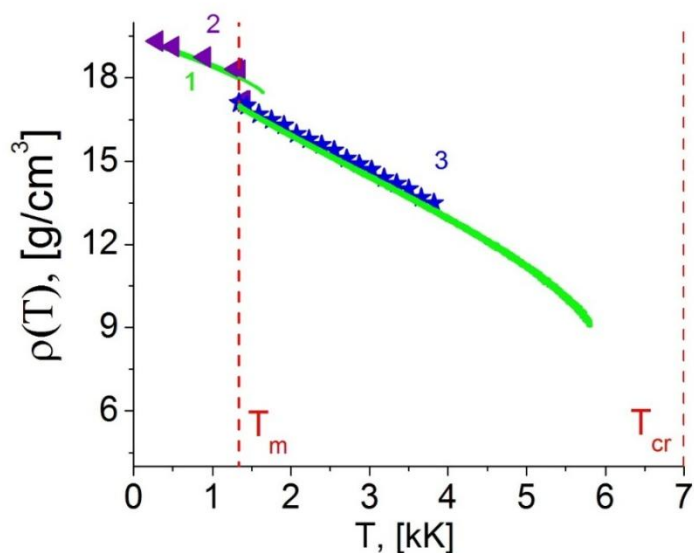


Рис.7. Температурная зависимость плотности золота. 1 (зеленый) – результаты моделирования; 2, 3 (синий, фиолетовый, соответственно) – данные экспериментов [85, 86]. T_m – равновесная температура плавления золота (1332 К), T_{cr} – критическая температура золота (7000 К).

В твердой фазе с увеличением температуры плотность падает, что видно по результатам моделирования и согласуется с экспериментом. Максимальное отличие результатов моделирования от экспериментальных [85] в твердой фазе 1,4%. При равновесной температуре плавления виден скачок при переходе от твердой фазы к жидкости, т.е. золото, подобно меди и остальным металлам, плавится с уменьшением плотности, что соотносится со справочными данными [85]. Величина перепада по результатам моделирования составляет $\Delta\rho \approx 6\%$, согласно данным эксперимента [85] – $\Delta\rho \approx 6,4\%$. Максимальное отличие результатов моделирования от экспериментальных [85] для жидкости – 1,1%. От данных эксперимента [86] отличие $\Delta\rho \approx 1\%$ при $T=T_m$.

Размер ошибки при моделировании не превышает 0.15 г/см^3 .

Полученные результаты в дальнейшем удобнее использовать в виде аналитической зависимости вида. Были получены полиномиальные зависимости второй степени отдельно для твердой и жидкой фазы: $\rho(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2$.

Значения коэффициентов a_k функции $\rho(T)$ и погрешностей аппроксимации, вычисленных по критерию наименьших квадратов представлены в таблице 10.

Таблица 10.

Значения коэффициентов функции, аппроксимирующей $\rho(T)$ по результатам моделирования, и величина погрешности аппроксимации

a_k	Твердое тело, $T_0=300 \text{ К}$	Жидкость, $T_0=1332 \text{ К}$
a_0	19.185	16.974
a_1	-9.55×10^{-4}	-1.68×10^{-3}
a_2	-1.73×10^{-7}	1.593×10^{-8}
$\Delta(P(T), \rho(T))$	0.00361	0.0085

2.9.3. Линейный размер $L(T)$ и коэффициент линейного расширения $\alpha(T)$ меди.

С помощью молекулярно-динамических расчетов и потенциала [78] описанных выше были получены следующие данные температурной зависимости линейного размера меди, представленного на рисунке 8.

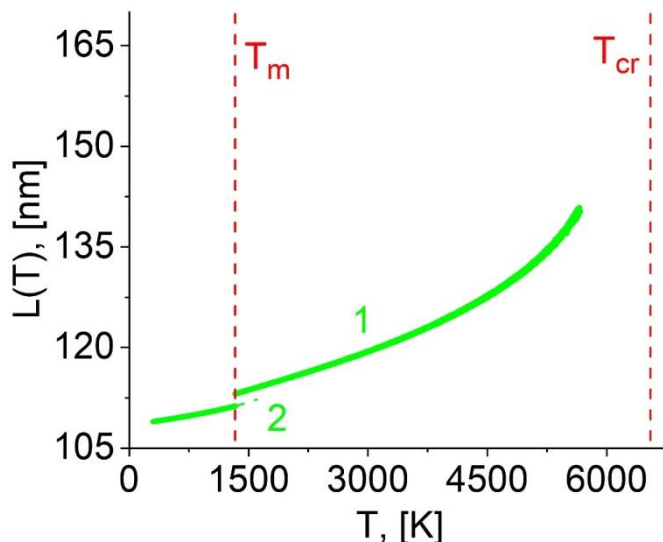


Рис.8. Температурная зависимость линейного размера меди, 1 – результаты моделирования, 2 – перегрев твердой фазы. T_m – равновесная температура плавления меди (1330 K), T_{cr} – критическая температура меди (6550 K).

Как видно из рисунка 8 с увеличением температуры размер увеличивается как в твердой фазе, так и в жидкости. С увеличением размера плотность образца должна уменьшаться, что согласуется с полученными в предыдущем пункте результатами. При равновесной температуре плавления виден скачок, составляющий 1.6%. Зеленой пунктирной линией показан перегрев твердой фазы, и температура перегрева достигает 1605 K.

Размер ошибки при моделировании для вычисления линейного размера образца не превышает 1.5 нм.

Полученные данные для твердой и жидкой фаз аппроксимировали полиномами $\tilde{L}(T)$ невысоких степеней.

Затем по формуле: $\alpha(T) = \frac{1}{\tilde{L}(T)} \left(\frac{\partial \tilde{L}(T)}{\partial T} \right)_P$ вычислялся коэффициент линейного расширения меди (при давлении P). Полученные данные приводятся на рисунке 9. Вертикальными зелеными отрезками показана величина ошибки при моделировании и вычислении коэффициента.

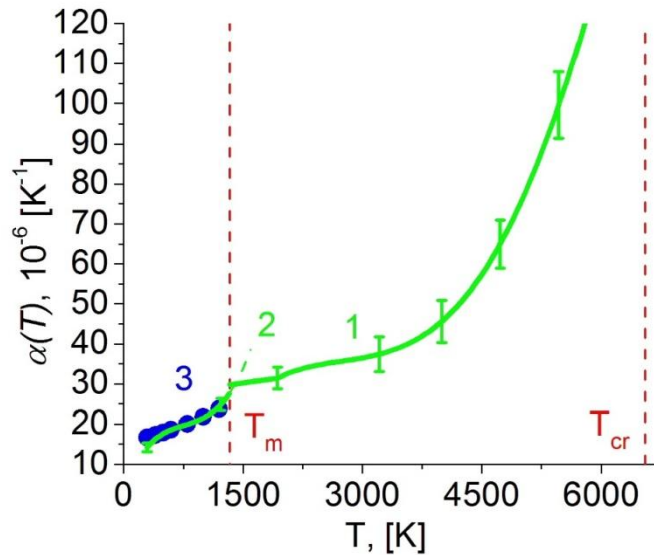


Рис.9. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения меди. 1 (зеленый) – результаты моделирования, 2 (зеленый пунктир) – перегрев твердой фазы, вертикальные зеленые отрезки - оценка ошибки, 3 (синий) – экспериментальные данные [84]. T_m – равновесная температура плавления меди (1330 К), T_{cr} – критическая температура меди (6550 К).

С увеличением температуры коэффициент линейного расширения меди возрастает. Это относится как к твердой фазе, так и к жидкости. При фазовом переходе виден скачок, который составляет 7.8%. В твердой фазе известны экспериментальные значения в диапазоне от 300 К до 1200 К. Результаты моделирования максимально отличаются от результатов эксперимента при 300 К, разница составляет около 17%.

Температурная зависимость коэффициента линейного расширения меди была отдельно аппроксимированы полиномами для твердой фазы и жидкости полиномами третьей степени (12).

$$\alpha_p(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 \quad (12)$$

Значения коэффициентов a_k и погрешностей аппроксимации представлены в таблице 11.

Таблица 11

Значения коэффициентов a_k и величина погрешности аппроксимации

a_k	Твердое тело, $T_0 = 300\text{K}$	Жидкость, $T_0 = 1330\text{K}$
a_0	14,24	28,69
a_1	$2,27 \times 10^{-2}$	$9,2 \times 10^{-3}$
a_2	$-3,5 \times 10^{-5}$	$-6,23 \times 10^{-6}$
a_3	$2,48 \times 10^{-8}$	$1,96 \times 10^{-9}$
$\Delta(P(T), \alpha(T))$	0,0033	0,57

2.9.4. Линейный размер $L(T)$ и коэффициент линейного расширения $\alpha(T)$ золота.

В ходе описанного выше эксперимента, но с использованием потенциала [79] снимались температурные зависимости линейного размера области для золота. Эта зависимость тесно связана с плотностью образца. Чем больше размер области, тем меньше плотность. Из ранее полученных результатов видно, что плотность уменьшается с повышением температуры и при фазовом переходе это соотношение не нарушается и $\rho_{liq}(T_m) < \rho_{sol}(T_m)$. На рисунке 10 представлен график температурной зависимости линейного размера образца. При повышении температуры размер также увеличивается, что согласуется с данными для плотности.

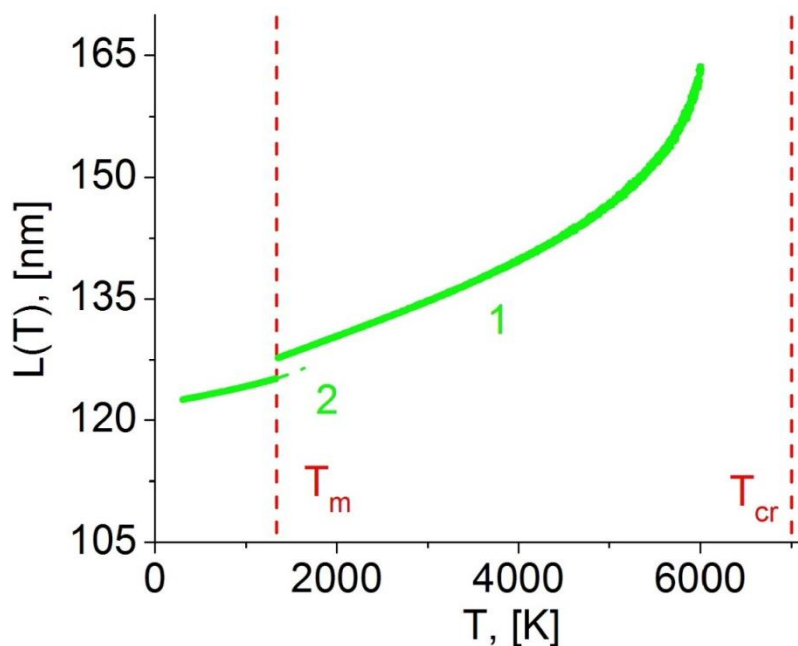


Рис.10. Температурная зависимость линейного размера золота. 1 – моделирование, 2 – перегрев твердой фазы. T_m – равновесная температура плавления золота (1332 К), T_{cr} – критическая температура золота (7000 К).

Размер ошибки при моделировании для вычисления линейного размера образца не превышает 1 нм.

Увеличение температуры при перегреве составляет $\sim 1.24T_m$ и достигает 1640 К. При равновесной температуре плавления $T=T_m$ увеличение значение линейного размера жидкости по сравнению с твердым телом составляет 2%.

Полученные с помощью молекулярно-динамического моделирования зависимости для твердой и жидкой фаз аппроксимировали полиномами $\tilde{L}(T)$ второй степени. Затем вычислялся коэффициент линейного расширения золота (при давлении P) по формуле: $\alpha(T) = \frac{1}{\tilde{L}(T)} \left(\frac{\partial \tilde{L}(T)}{\partial T} \right)_P$. Графическое представление результатов приведено на рисунке 11. Вертикальными зелеными отрезками показана величина ошибки при моделировании и дальнейшем вычислении коэффициента.

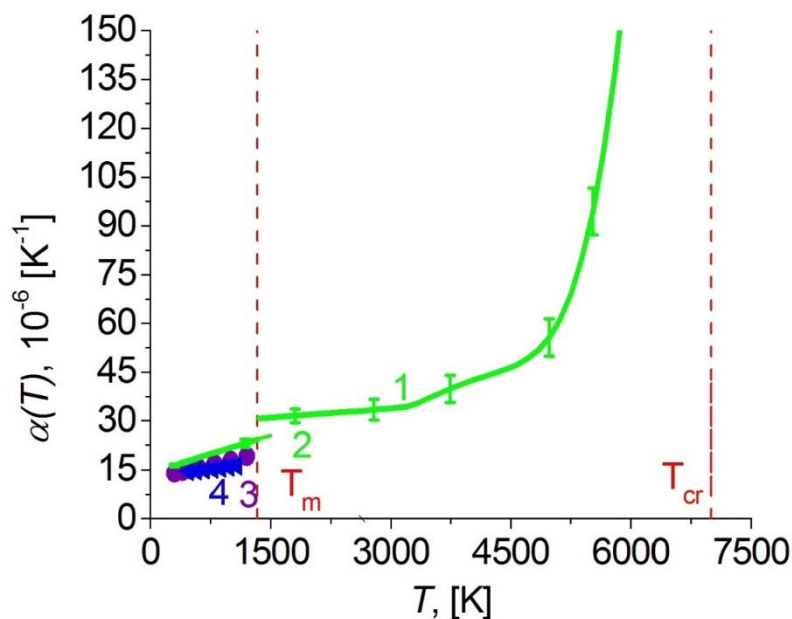


Рис.11. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения золота. 1 (зеленый)– результаты моделирования, 2 (зеленый пунктир) – перегрев твердой фазы; вертикальные зеленые отрезки - оценка ошибки; 3, 4 (фиолетовый, синий, соответственно)– данные экспериментов [84],[87]. T_m – равновесная температура плавления золота (1332 К), T_{cr} – критическая температура золота (7000 К).

С ростом температуры коэффициент линейного расширения возрастает для твердой фазы и для жидкости. При фазовом переходе виден скачок, который составляет $\sim 26\%$. В твердой фазе значение коэффициент линейного расширения увеличивается быстрее, чем в жидкости. Известны экспериментальные значения для коэффициента линейного расширения золота в диапазоне от 300 К до 1200 К, т.е. только для твердой фазы, для жидкости экспериментальные данные отсутствуют. Результаты моделирования максимально отличаются от результатов эксперимента [87], отличие составляет около 20%.

Температурные зависимости коэффициента линейного расширения золота для твердой и жидкой фаз были отдельно аппроксимированы

полиномами: для твердой фазы - первой степени, для жидкости - третьей в виде (13):

$$\alpha_p(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 \quad (13)$$

Значения коэффициентов a_k и погрешностей аппроксимации (13) представлены в таблице 12.

Таблица 12.

Значения коэффициентов a_k и величина погрешности аппроксимации

a_k	Твердое тело, $T_0 = 300\text{K}$	Жидкость, $T_0 = 1332\text{K}$
a_0	16,31	26,93
a_1	$7,69 \times 10^{-3}$	$2,24 \times 10^{-2}$
a_2	-	$-2,3 \times 10^{-5}$
a_3	-	$5,49 \times 10^{-9}$
$\Delta(P(T), \alpha(T))$	0,99	3,97

2.9.5. Энтальпия и теплоемкость меди.

С помощью МДМ описанного выше эксперимента вычисляется температурная зависимость энтальпии меди в диапазоне от 300 К до 5700 К, которая для удобства сравнения с экспериментальными данными представляется в виде $\Delta H(T) = H(T) - H(300\text{K})$. Результаты после дополнительной обработки представлены на рисунке 12.

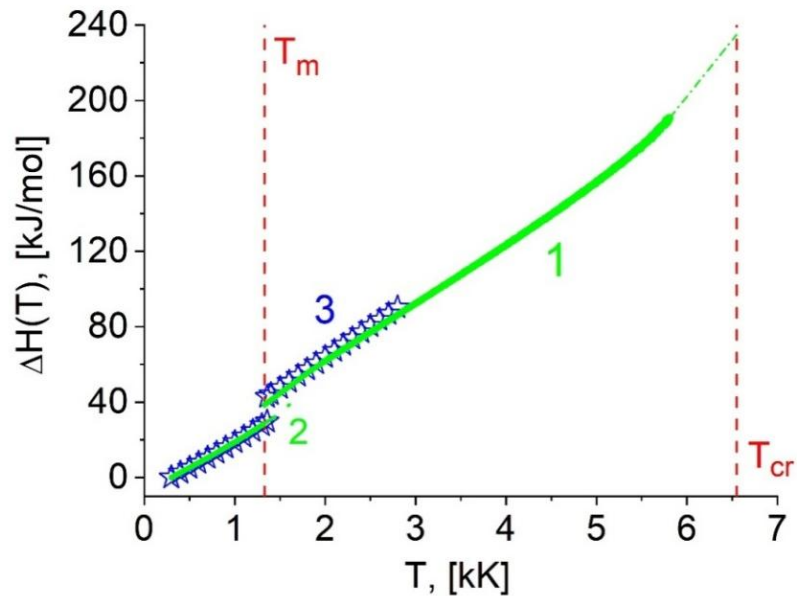


Рис.12. Температурная зависимость энтальпии меди. 1 (зеленый)– моделирование, 2 (зеленый пунктир)– перегрев твердой фазы, 3 (синий) – экспериментальные значения [57]. T_m – равновесная температура плавления меди (1330 K), T_{cr} –критическая температура меди (6550 K).

Ошибка вычисления энтальпии при моделировании не превосходит 3.8 kJ/mol.

В твердой фазе значения энтальпии, полученные с помощью моделирования, практически совпадают с экспериментальными, в жидкости максимальное отличие при $T=1500$ K составляет $\Delta H = 6.4\%$. В области фазового перехода твердое тело – жидкость заметно увеличение энтальпии, происходящее скачком и $\Delta H_{solid}(1330K) < \Delta H_{liquid}(1330K)$, что также совпадает с экспериментальными данными.

Отдельно для каждой фазы данные энтальпии аппроксимируются полиномами $\tilde{H}(T)$ и вычисляется теплоемкость $C_p(T) = \left(\frac{\partial \tilde{H}(T)}{\partial T}\right)$. Результаты представлены на рисунке 13 и в таблице 13.

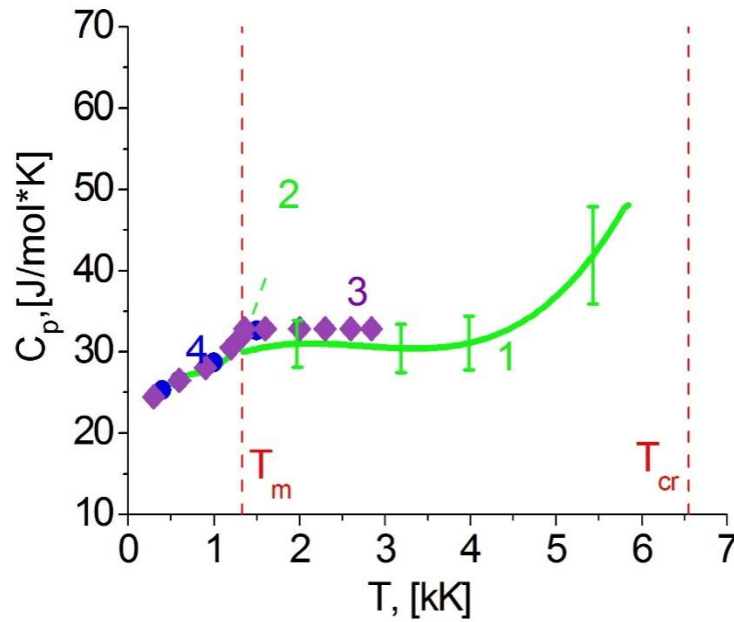


Рис.13. Температурная зависимость теплоемкости меди (при $P = 0$ кбар), 1 (зеленый) – результаты моделирования, вертикальные зеленые отрезки - оценка ошибки; 2 (зеленый пунктир)– перегрев твердой фазы; 3, 4 (фиолетовый, синий)– экспериментальные значения [57, 84].
 T_m – равновесная температура плавления меди (1330 К),
 T_{cr} – критическая температура меди (6550 К).

Таблица 13.

Оценка ошибки теплоемкости меди в зависимости от температуры.

T, [K]	Оценка ошибки, [J/mol*K]	Оценка ошибки, %
1980	2.9	9.4
3188	3	9.8
3985	3.3	10.6
5450	6	14.3

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 теплоемкость также увеличивается, и температура достигает 1600 К. В жидкости значение теплоемкости не так сильно изменяется и $C_p(T) \approx 31,0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, что на 8% меньше значения $C_p(T) \approx 33,84$ [84].

Полученные кривые для твердой и жидкой фаз были отдельно аппроксимированы полиномиальными зависимостями степени 4 в виде (14):

$$C_p(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 + a_4(T - T_0)^4 \quad (14)$$

где $T_0 = 300\text{K}$ для твердой фазы ($300 \text{ K} \leq T \leq T_m$), $T_0 = T_m$ для жидкой фазы ($T_m \leq T \leq 2000\text{K}$). Значения коэффициентов a_k и величина погрешностей аппроксимации по критерию наименьших квадратов представлены в таблице 14.

Таблица 14.

Значения коэффициентов a_k и величина погрешности аппроксимации теплоемкости меди $C_p(T) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

a_k	Твердое тело, $T_0 = 300\text{K}$	Жидкость, $T_0 = 1330\text{K}$
a_0	24,27	31,0018
a_1	$1,23 \times 10^{-2}$	$3,28 \times 10^{-3}$
a_2	$-2,05 \times 10^{-5}$	$-2,91 \times 10^{-6}$
a_3	$1,53 \times 10^{-8}$	$7,06 \times 10^{-10}$
a_4	$-2,88 \times 10^{-12}$	$-4,68 \times 10^{-15}$
$\Delta(C_p(T), a(T))$	0,021	0,038

2.9.6. Энтальпия и теплоемкость золота.

Методом молекулярной динамики получена температурная зависимость энтальпии золота в диапазоне от 300 К до 5700 К при постоянном нулевом давлении. Для сравнения с экспериментальными данными зависимость энтальпии дополнительно обрабатывается, $\Delta H(T) = H(T) - H(300\text{K})$. Полученная температурная зависимость представлена на рисунке 14.

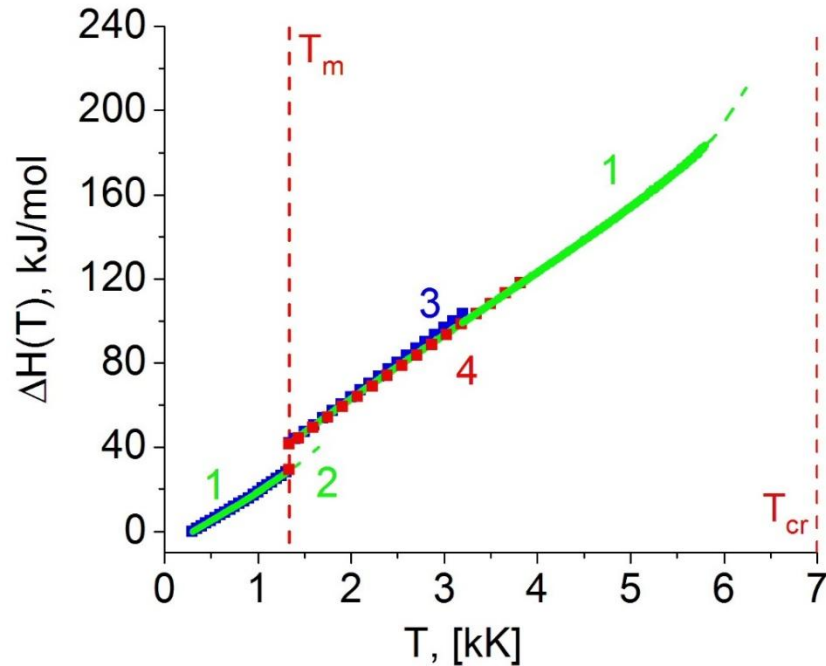


Рис.14. Температурная зависимость приращения энтальпии $\Delta H(T)$ золота: 1 (зеленый) – результаты моделирования; 2 (зеленый пунктир)– перегрев твердой фазы; 3, 4 - данные эксперимента [88,58]. T_m – равновесная температура плавления золота (1332 K), T_{cr} – критическая температура золота (7000 K).

Ошибка вычисления энтальпии при моделировании не превосходит 1.8 kJ/mol.

Из рисунка видно, что в твердой фазе результаты моделирования практически совпадают с результатами эксперимента [88]. Перегрев твердой фазы осуществляется в диапазоне температур $T_m < T < 1.24T_m$ и энтальпия во всем диапазоне температур увеличивается и при $T=1600K$ $\Delta H(T) \approx 40$ kJ/mol. При равновесной температуре плавления при переходе из твердого состояния в жидкое наблюдается скачкообразное увеличение энтальпии на 45.8%, по данным [88] и [58] величина перепада энтальпии составляет 43.7% и 41.9%, соответственно, что показывает достаточно хорошее согласование результатов моделирования и экспериментальных данных. В жидкой фазе с ростом температуры приращение энтальпии продолжает увеличиваться и при

$T=2000\text{K}$ $\Delta H(T) \approx 62.9 \text{ kJ/mol}$, что согласуется с экспериментами. Отличие от экспериментальных данных незначительно.

Полученные температурные зависимости энтальпии, отдельно для твердой и жидкой фаз, аппроксимировались полиномами $\tilde{H}(T)$ 5-ой и 3-ей степени соответственно. Теплоемкость вычислялась с помощью дифференцирования по формуле $C_p(T) = \left(\frac{\partial \tilde{H}(T)}{\partial T}\right)$. Полученные данные и оценка ошибки показаны на рисунке 15 и в таблице 15 соответственно.

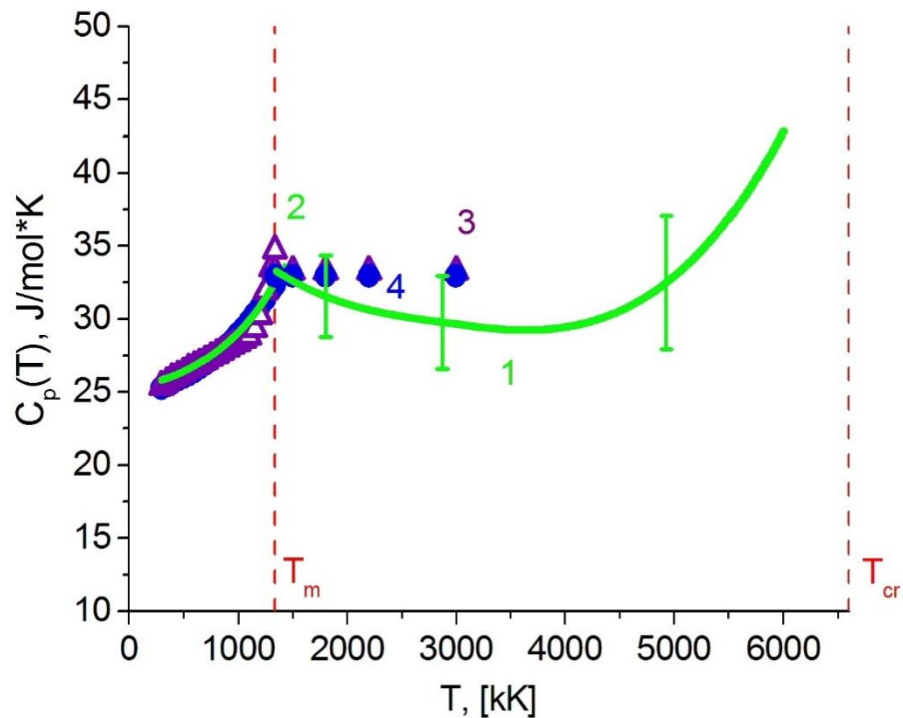


Рис.15. Температурная зависимость удельной теплоемкости золота (при $P = 0$ кбар). 1 (зеленый) – теплоемкость по результатам вычислений; 2 (зеленый пунктир) – перегрев твердой фазы; вертикальные зеленые отрезки - оценка ошибки; 3, 4 (фиолетовый, синий, соответственно) – данные экспериментов [59, 58]. T_m – равновесная температура плавления золота (1332 К), T_{cr} – критическая температура золота (7000 К).

Таблица 15.

Оценка ошибки теплоемкости золота в зависимости от температуры.

T, [K]	Оценка ошибки, [J/mol*K]	Оценка ошибки, %
300	1.1	4.5
1800	2.8	8.9
2875	3.2	10.7
4930	4.1	12.6

Из графика видно, что в твердой фазе с ростом температуры теплоемкость увеличивается, что согласуется с известными экспериментальными данными. Максимальное отличие полученных результатов с данными из [59] на $\Delta C_p \approx 3.65\%$ при температуре $T=1100$ K. С данными [58] максимальное расхождение $\Delta C_p \approx 2.1\%$ при температуре $T \approx 300$ K. Таким образом, видно практически полное согласование данных моделирования с экспериментальными.

При фазовом переходе твердое тело – жидкость теплоемкость меняется скачкообразно. Теплоемкость твердой фазы меньше теплоемкости жидкости на $\Delta C_p \approx 2.1\%$. По результатам работы [58] величина скачка $\Delta C_p \approx 2\%$, в работе [59] замечен перепад в обратную сторону и $\Delta C_p \approx -4.3\%$.

При перегреве твердой фазы теплоемкость увеличивается и при $T=1.24T_m$ достигает $C_p(T) \approx 33.875 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. В жидкости значение теплоемкости уже не так сильно изменяется, как для твердого тела. При $T=2000$ K $C_p(T) \approx 31.18 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Теплоемкость золота для твердой и жидкой фаз получена в виде полиномов 4-й (15) и 2-й (16) степени соответственно:

$$C_{P,\text{sol}}(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 + a_4(T - T_0)^4 \quad (15)$$

$$C_{P,\text{liq}}(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 \quad (16)$$

Значения коэффициентов a_k представлены в таблице 16.

Таблица 16.

Значения коэффициентов a_k функций, аппроксимирующих теплоемкость золота по результатам моделирования

a_k	Твердое тело, $T_0 = 300\text{K}$	Жидкость, $T_0 = 1332\text{K}$
a_0	25,81	33,25
a_1	$2,07 \times 10^{-3}$	$-3,79 \times 10^{-3}$
a_2	$4,74 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^{-6}$
a_3	$-3,69 \times 10^{-9}$	
a_4	$3,1 \times 10^{-12}$	
$\Delta(C_p(T_j), y_j)$	$2,6 \times 10^{-6}$	$2,85 \times 10^{-6}$

2.10. Ионная теплопроводность.

Ионная теплопроводность металлов (медь, золото) определялась прямым неравновесным методом. Коэффициент ионной теплопроводности κ_{lat} вычислялся из соотношения Фурье для теплового потока W [89]: $W = -\kappa_{\text{lat}} \frac{\partial T}{\partial x}$. Вычислительный алгоритм строился по схеме, близкой к схеме экспериментальных измерений коэффициента.

Вначале с помощью внешнего нагрева создаются источники тепла и стока в ячейках моделирования для получения постоянного теплового потока вдоль определенного направления. Специфической особенностью атомистического представления процессов в твёрдом образце является выбор линейных размеров образца (ячейки моделирования), который должен удовлетворять следующим требованиям: получение постоянного теплового потока, т.е. теплового потока, с минимальным влиянием эффекта конечного размера на теплопроводность. Это возможно при линейном размере области больше, чем средняя длина свободного пробега фононов, что соответствует размеру по одной из осей порядка микрометров. Отсюда количество частиц в моделируемом образце должно быть несколько сотен миллионов, что сильно

затрудняет вычисления. Сохранение расчетной области в нанометровом диапазоне и проведение расчетов с относительно небольшим количеством атомов достигается с помощью процедуры масштабирования, которая заключающаяся в расчете зависимости коэффициента теплопроводности от длины области и последующей экстраполяции.

Дальнейший расчет происходит следующим образом: κ_{lat} вычисляется для нескольких размеров областей L_n , затем строится график зависимости обратного коэффициента теплопроводности $1/\kappa_{lat}$ от обратной длины $1/L_n$. Полученная зависимость $1/L_n$ экстраполируется до нулевого значения, тем самым получая значение коэффициента теплопроводности κ_{lat} для бесконечного размера области.

В прямом методе важную роль играют температурный градиент. В случае больших температурных градиентов возможны возникновения нелинейных эффектов отклика, при которых закон Фурье не применяется. При маленьких градиентах появляются большие флуктуации. Поэтому используются температурные градиенты порядка ($10^9 - 10^{10}$ K/m), контролируемые термостатом.

Эксперимент проводился следующим образом. Задавалась область в форме параллелепипеда с размерами $10*10*20$ элементарных ячеек. Так как металлы представляют собой ГЦК кристалл, то в выбранной области содержится 8000 частиц. Задавались периодические «граничные» условия по всем трем осям и начальные условия. Проводилась релаксация при 300 K и нулевом давлении. Образец по оси Oх разбивался на количество частей, соответствующих числу частиц по этому направлению. Источник тепла помещался в первую часть, источник стока - в середине образца. На каждом временном шаге в область вводилось (через источник тепла) некоторое количество теплоты и такое же количество теплоты забиралось в области источника стока. Через некоторое время устанавливалось стационарное равновесие, и вычислялся тепловой поток.

Согласно прямому неравновесному методу для получения постоянного потока тепла необходимо, чтобы ячейка моделирования была больше среднего расстояния, проходимое 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 использована процедура масштабирования. Эта процедура заключается в определении коэффициентов теплопроводности, полученных в результате серии симуляций с различной длиной расчетной области. Затем строится зависимость обратного значения коэффициента теплопроводности от обратного значения длины расчетной области и эта зависимость экстраполируется до нулевого значения. Это позволило скорректировать эффекты конечного размера и облегчило точное определение теплопроводности при различных значениях температуры. Этот подход был подробно описан в работах [62,65].

2.10.1. Теплопроводность меди.

На рисунке 16 представлен график пространственного распределения температуры по образцу меди при 300 К, 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. Эта область составляет 0.8 от всей длины между источниками тепла и стока.

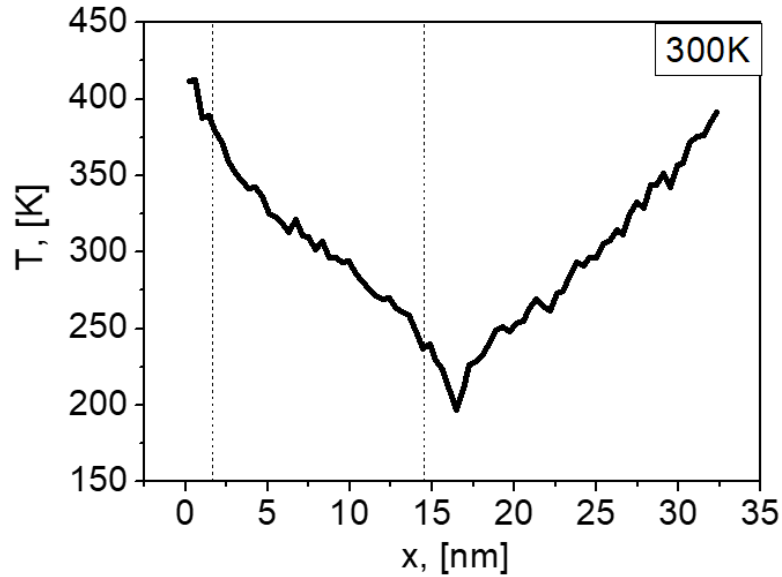


Рис.16. Пространственное распределение температуры меди при 300К

Тепловой поток W вычислялся по формуле $W = dQ/(SndT))/2$, где $dQ = N \times dt \times \delta Q_N$ - полная выделенная энергия, δQ_N - энергия, выделяющаяся за 1 шаг, N - число шагов, dt - размер шага по времени, S - площадь поперечного сечения области. Так как используются периодические граничные условия, то тепло распространяется в две стороны, поэтому в формуле применяется деление на 2. Далее по закону Фурье рассчитывался коэффициент теплопроводности для данного размера области при данной температуре. Аналогичные расчеты проводились для других размерами области L_n : 20, 40, 80, 160, 240, 320, 480 и 560 ячеек при температуре 300 К. Поперечное сечение области при этом не изменялось и оставалось 10×10 ячеек. График зависимости обратного значения теплопроводности от обратной длины области при температуре 300 К приводится на рисунке 17.

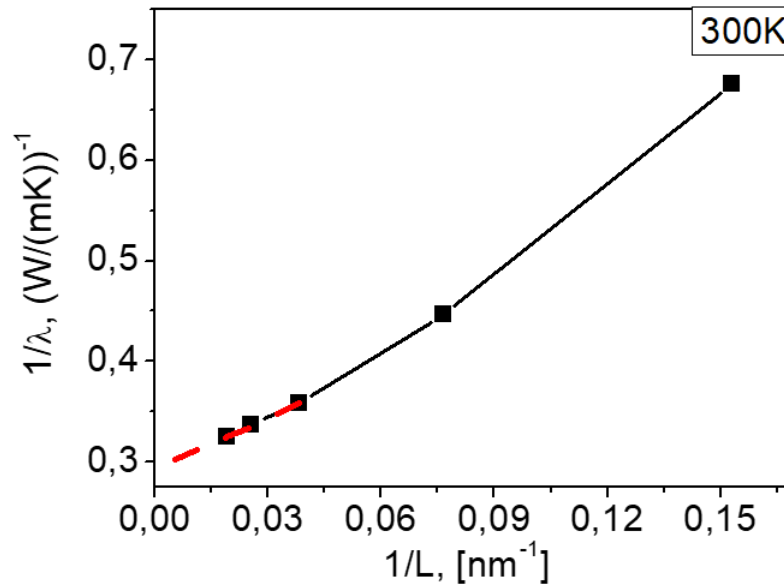


Рис.17. Обратное значение теплопроводности меди от обратной длины при температуре 300К

Значения теплопроводности, соответствующие наибольшим размерам области, аппроксимируются линейной зависимостью: $1/\lambda = 0.086 + 6.13x$. При $x=0$ значение обратной теплопроводности равняется 0.086, следовательно, $\lambda = 11.627 \text{ W/mK}$ для бесконечной длины области моделирования.

Данный эксперимент проводился для температур в диапазоне от 300 К до 5700 К. При невысоких температурах от 300 К до 900 К расчеты проводились для 8 разных размеров области от 20 до 560 единичных ячеек. При больших температурах от 1200 К до 5700 К выбирались 3 размера области: 80, 160, 240 ячеек. Поперечный размер области также не изменялся.

Результаты вычислений теплопроводности представлены на рисунке 18 и в таблице 17.

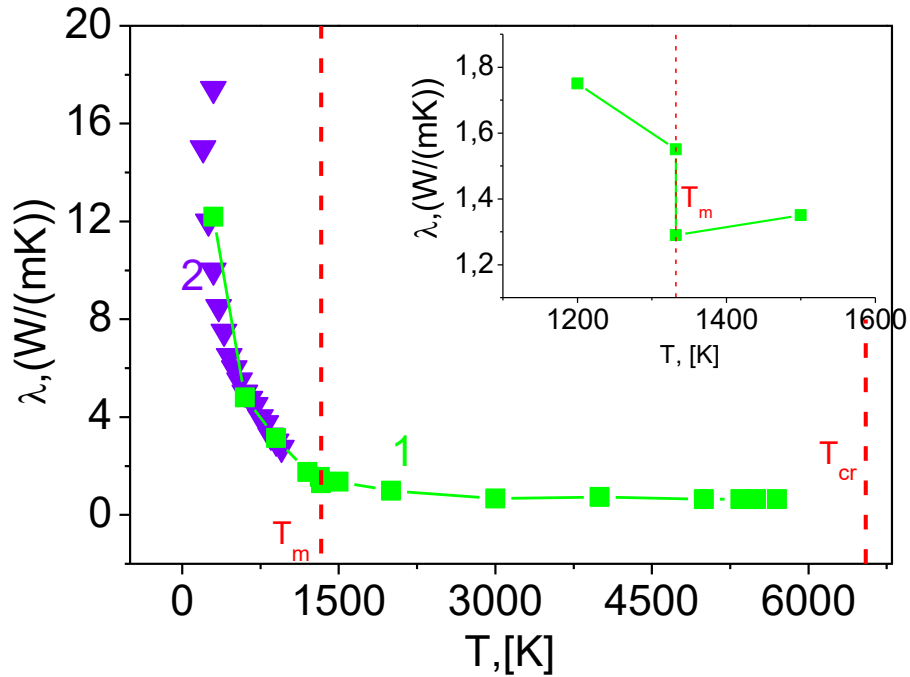


Рис.18. Температурная зависимость ионной теплопроводности меди. 1 (зеленый) – результаты моделирования; 2(фиолетовый) – данные работы [90].

T_m – равновесная температура плавления меди (1330 K), T_{cr} – критическая температура меди (6550 K).

Таблица 17.

Значения ионной теплопроводности меди и оценка ошибки.

T, [K]	λ_i , [W/mK]	Оценка ошибки, [W/mK]	Оценка ошибки, %
300	12.19	1	8.2
600	4.8	0.4	8.3
900	3.1	0.4	12.7
1200	1.7	0.15	8.6
1320	1.6	0.2	12.9
1332	1.3	0.2	15.5
1500	1.4	0.1	7.4
2000	1	0.1	10
3000	0.67	0.05	7.5
4000	0.73	0.05	6.8

5000	0.65	0.04	6.2
5350	0.65	0.04	6.2
5500	0.65	0.04	6.2
5700	0.65	0.04	6.2

С ростом температуры значение коэффициента теплопроводности уменьшается. При фазовом переходе твердое тело - жидкость виден скачок теплопроводности. При равновесной температуре плавления $\lambda_{\text{solid}} > \lambda_{\text{liquid}}$, величина перепада составляет около 17%. Расчет теплопроводности проводился до 5700 К, $\lambda (5700 \text{ К}) = 0.647 \text{ W/mK}$. Наибольшее отличие данных, полученных с помощью моделирования, от работ других авторов при 300 К, составляет 14% с данными [90]. С ростом температуры различие становится меньше, и при 1000 К данные практически совпадают.

2.10.2. Теплопроводность золота.

Теплопроводность золота также вычислялась прямым неравновесным методом. Создавались источники тепла (в начале образца) и стока (в середине образца). Полученный график пространственного распределения температуры по образцу представлен на рисунке 19.

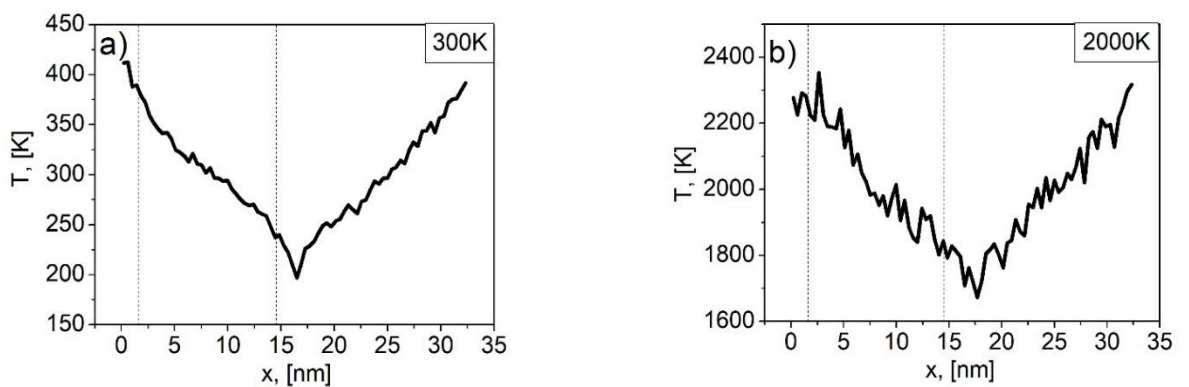


Рис.19. Пространственное распределение температуры золота:

(a) $T = 300 \text{ K}$, (b) при $T = 2000 \text{ K}$.

Аналогично пункту 2.10.1. строятся зависимости обратной величины теплопроводности от обратной длины области (рис.20).

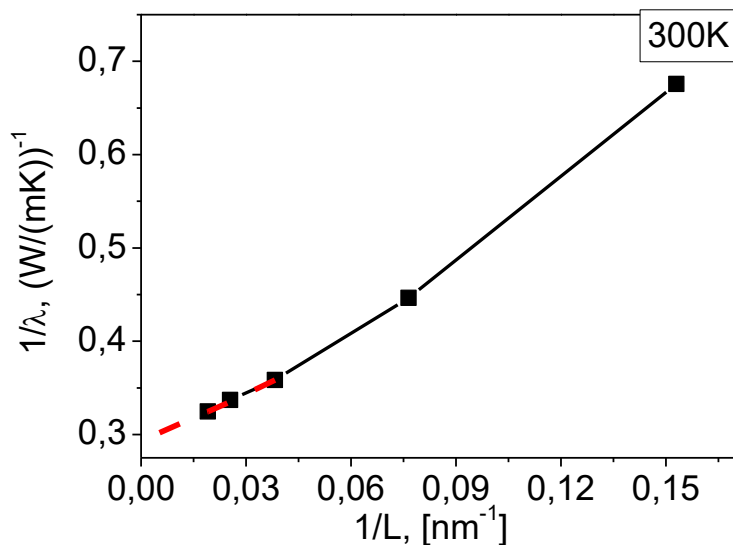


Рис.20. Зависимость обратной величины теплопроводности золота к обратной величине длины расчетной области $1/L_n$ при температуре 300К.

При процедуре масштабирования для температуры $T=300$ К выбирались несколько точек, соответствующих наибольшему (из вычисленных) размерам области: $L_1 = 160$, $L_2 = 240$ и $L_3 = 320$ (выделены на графике красным цветом), и аппроксимировались линейной зависимостью по методу наименьших квадратов: $P(z) = 0.293 + 1.713z$. При $1/L_n = 0$ получалось значение обратной теплопроводности, соответствующее бесконечной длине расчетной области $1/\lambda=0.293$. Тогда $\lambda=3.41\text{W/mK}$ при температуре $T=300$ К. Аналогичный эксперимент проводился для различных температур в диапазоне $300\text{K} \leq T \leq 6000\text{K}$. На рисунке 21 и в таблице 18 показаны полученные результаты моделирования температурной зависимости коэффициента теплопроводности.

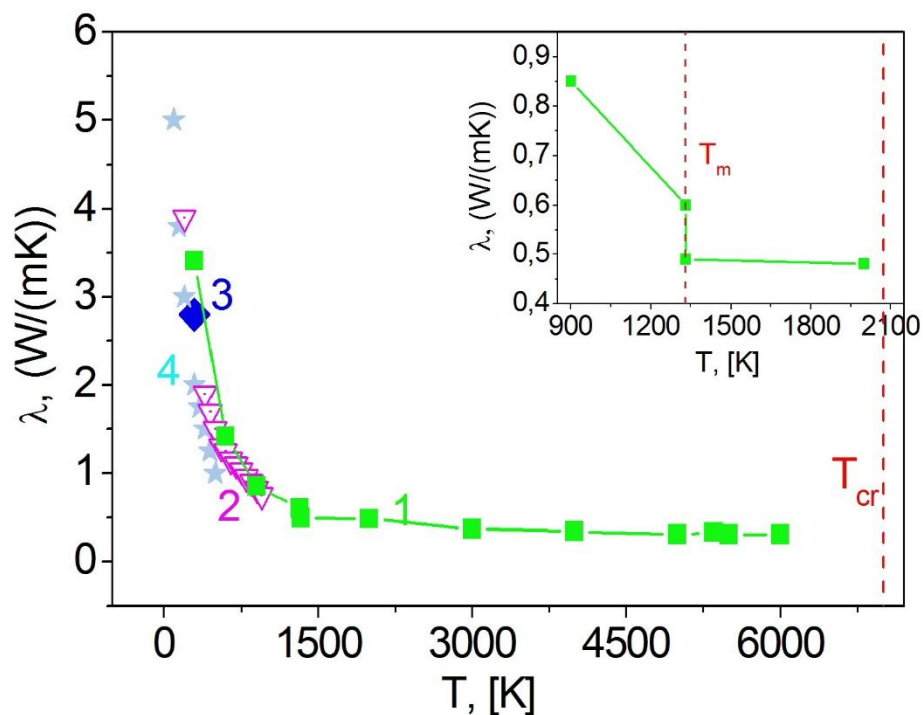


Рис. 21. Температурная зависимость фоновой теплопроводности золота. 1 (зеленый) – результаты моделирования; 2,3,4 (розовый, синий, серый) – данные работ [90, 91, 92]. T_m – равновесная температура плавления золота (1332 K), T_{cr} – критическая температура золота (7000 K).

Таблица 18.

Значения ионной теплопроводности золота и оценка ошибки.

T , [K]	λ , [W/mK]	Оценка ошибки, [W/mK]	Оценка ошибки, %
300	3.41	0.2	5.86
600	1.42	0.1	7.04
900	0.85	0.03	3.52
1320	0.6	0.07	11.67
1332	0.49	0.03	6.12
2000	0.48	0.03	6.25
3000	0.37	0.02	5.4
4000	0.34	0.03	8.82
5000	0.31	0.02	6.45

5350	0.33	0.02	6.06
5500	0.31	0.02	6.45
5700	0.31	0.02	6.45

При увеличении температуры значение коэффициента теплопроводности золота уменьшается. Известны значения, полученные другими авторами только для твердой фазы. Наибольшее отличие составляет $\Delta\lambda \sim 32\%$ при температуре $T = 300\text{ K}$ с работами [91,90]. При $T = 600\text{ K}$ различие с [91] составляет $\Delta\lambda \sim 12\%$, а при $T = 900\text{ K}$ – отличий практически нет. При более высоких температурах данных работ других авторов не известно.

При равновесной температуре плавления $T_m = 1332\text{ K}$ виден скачок, составляющий $\Delta\lambda = 0.11\text{ W/mK}$. Значение теплопроводности в твердой фазе больше, чем в жидкости и составляет $\lambda = 0.6\text{ W/mK}$, а в жидкой фазе $\lambda = 0.49\text{ W/mK}$. Расчет проводился до температуры $T = 6000\text{ K}$, $\lambda(6000\text{ K}) = 0.31\text{ W/mK}$. Полученная зависимость фоновой теплопроводности с ростом температуры не противоречит представлениям о поведении фоновой теплопроводности металлов.

Полученные результаты сравнения дают основания полагать, что выбранный метод молекулярной динамики и потенциал с хорошей точностью описывают модель и применимы для дальнейших исследований.

3. Глава 3. Определение критических параметров.

3.1. Определение критических параметров золота (T_{cr} , P_{cr} , ρ_{cr}).

Физические свойства вещества в окрестности критической точки сильно изменяются, особый интерес вызывает система жидкость-пар. Если рассматривать кривую фазового равновесия жидкость-газ – (линия бинодали), то единственная точка, которая совпадает с границей устойчивости – (спинодалью), будет критическая точка. Знание критических параметров представляет фундаментальный интерес и играет важную роль

для высокотемпературных технологий. Однако проведение экспериментов при температурах выше 5000К представляет сложность. С помощью молекулярно-динамического моделирования проводился расчет критических параметров металлов, а именно, критическая температура, критическая плотность и критическое давление. Определение критических параметров проводилось на основе метода среднего размера кластера [93]. Этот подход основан на наблюдении за насыщенным паром при численном эксперименте. Вначале рассматривается насыщенный пар при температуре заведомо ниже критической. Затем при увеличении температуры в околоскритической области, растет количество микрокапель (кластеров) и их размер для насыщенного пара. При критической температуре кластеры достигают максимального размера. При дальнейшем повышении температуры из-за увеличения кинетической энергии, кластеры начинают распадаться на более мелкие. Таким образом, средний размер кластера должен иметь особенность в критической точке. Этот подход может применяться для вычисления критической температуры.

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

$$\langle K \rangle = Z \times \langle N \rangle, \quad \langle N \rangle \equiv \langle N(T, n_a) \rangle = \frac{n_a k_B T}{P_s(T)} \quad (17)$$

Обозначения: $Z = \frac{P_s(T)}{n_{part} k_B T}$ – фактор сжимаемости, характеризующий

отличие пара от идеального газа [94]; 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.

В окрестности критической точки фактор сжимаемости принимает значения от 0.2 до 0.7 [94,95], а температурная зависимость $\langle N(T) \rangle$ при T =

T_{cr} имеет максимум, поэтому с помощью зависимости $\langle N(T) \rangle$ может быть определена критическая температура.

Определение критических параметров золота проводилось по следующему алгоритму. **На первом шаге** строится жидкостная и паровая ветви бинодали. В процессе моделирования снимаются температурные зависимости плотности жидкости, плотности насыщенного пара и давления насыщенного пара. Для получения одновременного существования жидкости и насыщенного пара выбирается область моделирования в форме параллелепипеда, с размерами 64 нм * 10 нм * 10 нм, с периодическими граничными условиями по трем направлениям. Затем эта область частично заполняется жидкостью при температуре $T = 4800 \text{ K}$. Температура жидкости выше температуры плавления, но заведомо ниже критической $T_m < T < T_{cr}$. При $T = 4800 \text{ K}$ запускается релаксационный расчет (время $t=1 \text{ нс}$) до установления равновесия жидкость – насыщенный пар, затем система остается в стационарном состоянии еще на время $t= 0.5 \text{ нс}$ и вычисляются необходимые характеристики для жидкости и пара, которые усредняются по пространству и по времени.

Далее осуществляется нагрев всей области с помощью термостата с текущей температуры T на величину ΔT за время $t=0.5 \text{ нс}$, так температура образца станет равной $T = T + \Delta T$. Затем запускается релаксационный расчет до установления равновесия жидкость – насыщенный пар (время $t=1 \text{ нс}$), после этого система еще некоторое время остается в стационарном состоянии (время $t= 0.5 \text{ нс}$), при этом вычисляются давление и плотность для жидкости и пара, которые усредняются по времени и по пространству.

Важно, что изначальное количество жидкости должно удовлетворять двум условиям: граница жидкость-пар по времени не должна исчезать в результате испарения раньше времени достижения критической температуры, и наоборот, вся область не должна быть раньше времени заполнена расширившейся жидкостью. Иначе дальнейшее моделирование с

целью получения необходимых величин невозможно. Поэтому необходимо определить верное количество жидкости.

Вначале выбирается масса жидкости m_{liq} небольшой так, чтобы средняя плотность, вычисленная как $\rho_{cr}^0 = m_{liq}/V$, (где V - размер расчетной области), была заведомо ниже критической плотности. При нагревании области (способом, описанном выше), при некоторой температуре T_0 плотность становится однородной по всей расчетной области. Так как изначальное количество жидкости выбиралось так, чтобы плотность была ниже критической, значит, вся жидкость полностью испарится. Затем увеличивается начальная масса жидкости m_{liq} и заново производится расчет температуры T_0 , при которой плотность образца станет однородной по расчетной области. Вначале при увеличении m_{liq}, T_0 будет увеличиваться; начиная с некоторой величины m_{liq} , T_0 начнет уменьшаться, так как вся область заполнится расширившейся жидкостью. Следовательно, зависимость $m_{liq}(T)$ имеет максимум при $T = T_{cr}$ и $\rho_{cr}^0 = \rho_{cr}$. Описанным методом определяется начальное приближение для количества жидкости m_{liq} , которое на третьем шаге алгоритма может быть изменено и моделирование проведено заново с уточненным количеством.

Вначале величина нагрева образца золота $\Delta T=500K$, затем при увеличении температуры T , ΔT уменьшается и в околоскритической области $\Delta T=50K$. Однако, при приближении к критической температуре расчет плотностей жидкости и пара становится сложнее из-за того, что жидкость начинает фрагментироваться. Поэтому в околоскритической области чтобы отделить области жидкости и пара использовались пространственные зависимости плотности образца, усредненные по времени. На рисунке 22 черным показано пространственное распределение плотности по образцу, усредненное на интервале 0.5 нс, при температуре $T = 6550$ К.

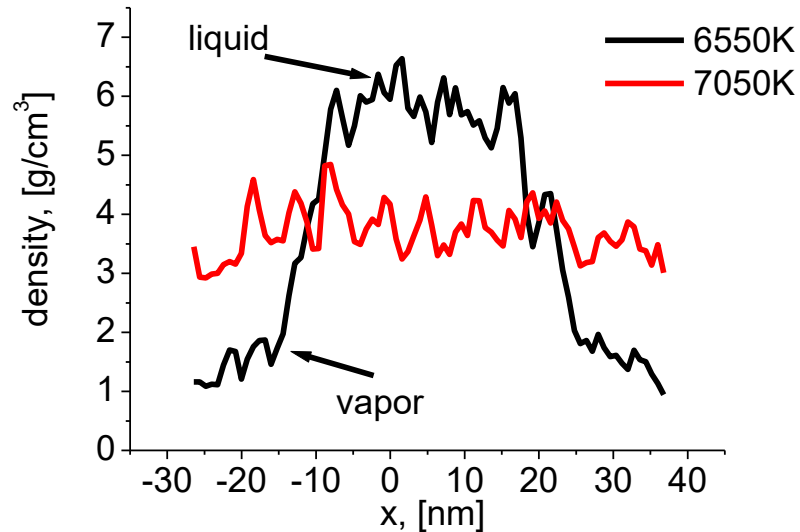


Рис. 22. Пространственное распределение плотности золота, усредненной по времени.

Видно, что плотность в середине образца (на участке $(-5; 15)$) больше, чем по краям. Это соответствует тому, что в середине находится жидкость, по краям (на участках $(-27; -12)$ и $(22; 37)$) – насыщенный пар. Полученные данные плотности усредняются по пространству внутри выделенных областей. Вычисленные на первом шаге величины используются для построения докритической ветви температурной зависимости $\langle N(T) \rangle$ (по формуле (17)) (рис.24).

На втором шаге рассчитывается давление при температуре выше критической $P_{v,s}(T)$ и строится закритическая ветвь температурной зависимости $\langle N(T) \rangle$. При этом в закритической области постоянна средняя плотность и равна плотности ρ_{cr}^0 , определенной на первом шаге.

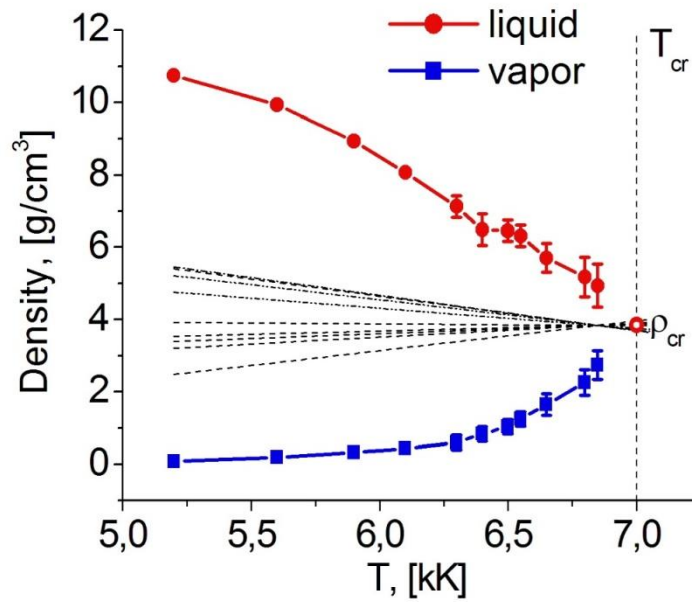


Рис. 23. Бинодаль золота. Варианты прямолинейного диаметра. T_{cr} – критическая температура золота (7000 K).

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

На рис.23 показаны температурные зависимости плотности для паровой (синяя линия) и жидкостной (красная линия) ветвей бинодали, полученные на первом шаге (пунктирными линиями показаны варианты прямолинейного диаметра, вычисленные ниже, T_{cr} – вычисляется на третьем шаге из рис.24). Методом прямолинейного диаметра Кальете-Матиаса [96] уточняется значение критической плотности с помощью следующего выражения:

$$\rho_{liq} + \rho_v = 2\rho_{cr} + \lambda(T_{cr} - T), \quad (18)$$

коэффициент λ различен для разных веществ. При $T \approx T_{cr}$ правило прямолинейного диаметра принимает вид:

$$\rho_{cr} \approx \frac{1}{2}(\rho_{liq} + \rho_v) \quad (19)$$

и в координатах $\rho - T$ диаметр кривой $\rho(T)$ является прямой линией. Для построения прямой линии достаточно двух точек $D_1(T_1, \rho_{liq,v1})$ и

$D_2(T_2, \rho_{liq,v2})$, ординатами которых будут значения, вычисленные по формуле (19) при определенной температуре. В качестве первой точки выбираются значения бинодали при максимальной температуре $T_1=6850\text{ K}$, допускающей ещё определение плотности. Для температуры $T_1=6850\text{ K}$ ордината вычисляется по формуле (19) по значениям $\rho_{liq}(6850\text{ K})$ и $\rho_v(6850\text{ K})$. Для определения второй точки $D_2(T_2, \rho_{liq,v2})$ прямолинейного диаметра можно выбрать любое из значений $T < T_1$ и соответствующую этой температуре пару значений плотностей жидкостной и паровой ветвей бинодали. Всего было рассчитано 10 вариантов для определения координат второй точки и построено 10 вариантов линий прямолинейного диаметра, проходящих через точку $D_1(6850; \rho(6850\text{ K}))$ и, следовательно, может быть получено 10 значений плотности $\rho_{cr,i}$ ($i=0,..9$) при температуре T_{cr} , которая пока не определена.

Значение плотности при известном значении $T = T_{cr}$ можно определить как среднее:

$$\rho_{cr}^j = \sum_i \rho_{cr,i} / 10, j - \text{обозначает номер итерации} \quad (20)$$

Затем с новым значением ρ_{cr} перестраивается закритическая ветвь $\langle N(T) \rangle$, по возможности продлевается докритическая. На рисунке 24 показана полученная после нескольких итераций зависимость $\langle N(T) \rangle$, определяются критическая температура $T_{cr} = 7000 \pm 80\text{ K}$, и критическая плотность при известной критической температуре вычисляется с помощью (20): $\rho_{cr} = 3.85 \pm 0.16\text{ g/cm}^3$.

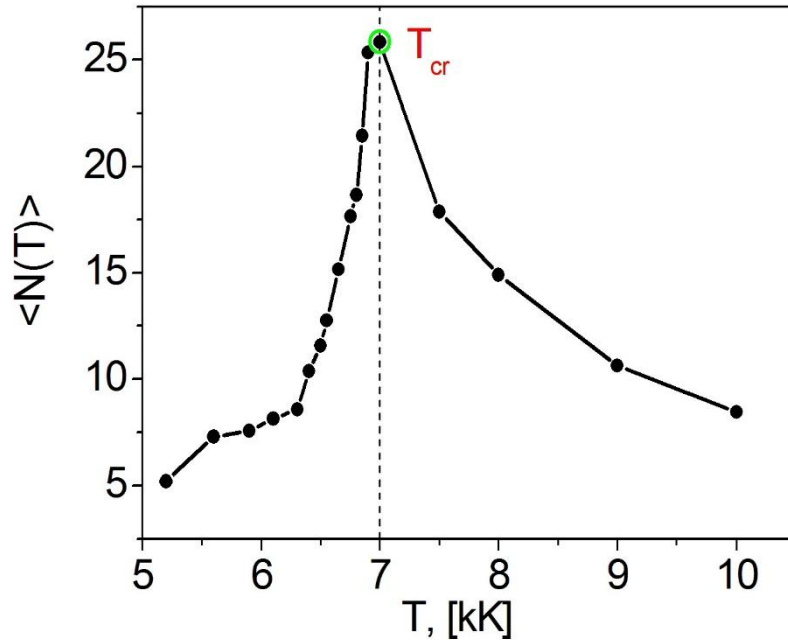


Рис.24. Зависимость $\langle N(T) \rangle$ золота от температуры.

Критическое давления при известной критической температуре определяется на основании полученных данных температурной зависимости давления насыщенного пара, представленного на рисунке 25.

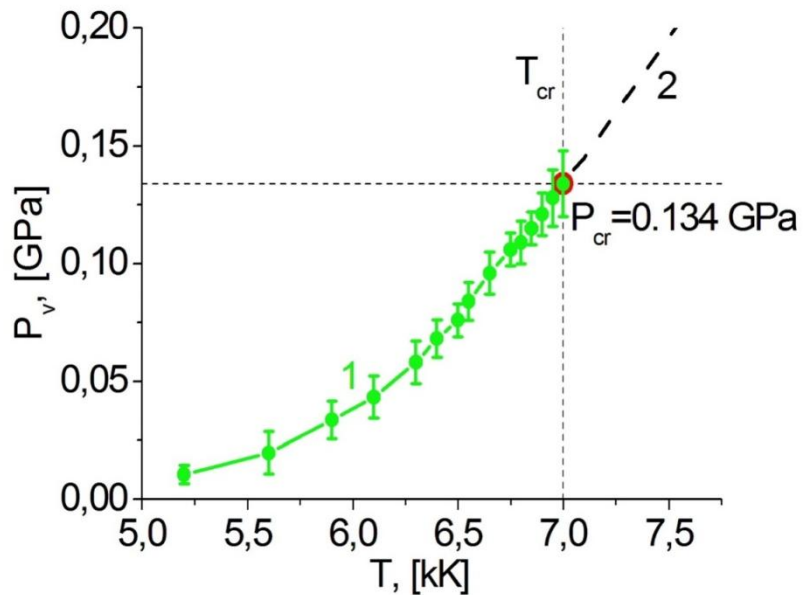


Рис.25. 1 – температурная зависимость давления насыщенного пара золота, 2 – закритическая изохора для $\rho = \rho_{cr}$, T_{cr} – критическая температура золота (7000 К).

По рисунку видно, что при температуре ниже критической график давления насыщенного пара имеет экспоненциальную зависимость. После перехода критической температуры зависимость становится практически линейной. При вычисленной ранее критической температуре $T_{cr} = 7000 \pm 80$ K, критическое давление оказывается равным $P_{cr} = 134 \pm 14$ МПа.

3.2. Сравнение критических параметров золота с работами других авторов.

В таблице 19 представлены результаты оценки критических параметров золота из данной работы, экспериментальные оценки [97,98,99] и работ других авторов [41,69,100-105]. Среди них имеются оценки, полученные: на основе принципа соответственных состояний [69], путем экстраполяции экспериментально найденной зависимости поверхностного натяжения [102,104], с помощью концепции «когезионной энергии» [103]; с помощью эмпирического соотношения, которое связывает критическую температуру с его свойствами в твердом состоянии [105]. В работе [100] представлены оценки, полученные из полуэмпирических уравнений состояния, авторы [101] используют метод изохорного коэффициента. Молекулярным моделированием с помощью многочастичного силового поля были получены результаты в работе [41].

Таблица 19.

Значения параметров золота в критической точке.

T_{cr} , К	ρ_{cr} , г/см ³	P_{cr} , МПа	References
4048	-	-	[101]
4286	5,96	18,6	[41]
6250	6,1	1290	[103]
6520	4,69	129	[97]
7000±80	3,85±0,16	134±14	Настоящая работа
7217	3,54	-	[99]

7400±1100	7,7±1,7	530±2	[98]
7413	-	-	[102]
8267	5,0	626,5	[100]
8700	-	-	[104]
8970	5,68	610	[69]
9087	-	-	[105]

Критическая температура, плотность и давление, полученные с помощью моделирования в настоящей работе хорошо согласуются с данными других работ. Лучше всего значения T_{cr} согласуются с работами [97, 98, 99], отличие составляет несколько процентов $\approx 3 - 7\%$. Значения критического давления в таблице имеют большой разброс значений, это объясняется тем, что давление в системе реагирует на любые изменения в системе, т.е. является достаточно чувствительной величиной. Величина давления, полученная в данной работе, хорошо согласуется с работой [97], отличие составляет 3.8%, от других работ отличается сильнее.

3.3. Определение критических параметров меди (T_{cr} , P_{cr} , ρ_{cr}).

Расчет критических параметров меди проводился аналогично, по алгоритму, описанному для золота в разделе 3.1.

На первом шаге строятся жидкостная и паровая ветви бинодали. Для этого выбирался параллелепипед с размерами 55 нм * 5,5 нм * 5,5 нм с периодическими граничными условиями по трем направлениям. Затем эта область частично заполняется жидкостью при температуре $T = 4500$ К. Температура жидкости выбирается выше температуры плавления, но ниже критической $T_m < T < T_{cr}$. При этой температуре запускается релаксационный расчет (время $t=1$ нс) до установления равновесия жидкость – насыщенный пар, затем система остается в стационарном состоянии еще на некоторое время ($t= 0.5$ нс) и вычисляются необходимые характеристики для жидкости и пара, которые усредняются по пространству и по времени.

Нагрев области с текущей температуры T на величину ΔT осуществляется следующим способом: с помощью термостата происходит нагрев области (время $t = 0.5$ нс), после этого система находится в стационарном состоянии до установления равновесия жидкость – насыщенный пар (время $t = 1$ нс), и также оставляя систему в стационарном состоянии (время $t = 0.5$ нс), вычисляются давление и плотность для жидкости и пара, которые усредняются по времени и по пространству. Расчет изначальной массы жидкости меди m_{liq} аналогично расчету массы золота, описан в разделе 3.1.

Вначале величина нагрева области $\Delta T = 500K$, в диапазоне от $T = 5000 K$ до $T = 6000 K$ величина $\Delta T = 250K$, с $T = 6000 K - \Delta T = 100 K$. В околоскритической области чтобы отделить области жидкости и пара использовались пространственные зависимости плотности меди, усредненной по времени ($t = 0.5$ нс) при температурах $6100 K$ и $6600 K$ (рис.26).

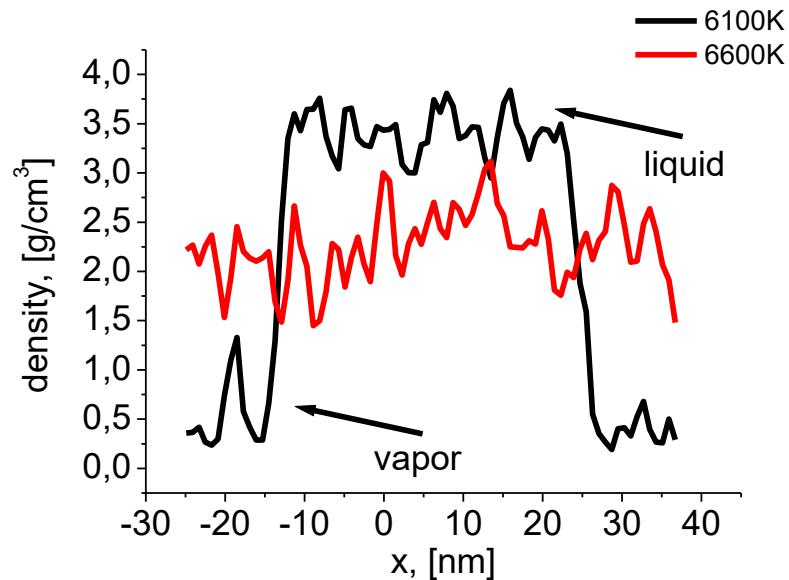


Рис.26. Пространственное распределение плотности меди по образцу, усредненное по времени.

При невысокой температуре $T = 6100 K$ четко видна граница большей плотности и меньшей, что соответственно относится к жидкости и пару.

Плотность на промежутке $(-10; 25)$, относящемся к жидкости усредняется, и плотность на промежутках $(-25; -15)$ и $(25; 35)$ – относится к пару, также усредняется по пространству. Внутри выделенных областей плотности усредняются по пространству. Вычисленные на первом шаге величины используются для построения докритической ветви температурной зависимости $\langle N(T) \rangle$ (по формуле (17)) (рис.28).

На втором шаге рассчитывается давление при температуре выше критической $P_{v,s}(T)$ и строится закритическая ветвь температурной зависимости $\langle N(T) \rangle$. При этом в закритической области постоянна средняя плотность и равна плотности ρ_{cr}^0 , определенной на первом шаге.

На рисунке 26 можно заметить, что при температуре $T = 6600 \text{ K}$ уже нет видимой границы между областями жидкости и пара, поэтому эту температуру можно рассматривать как верхнюю оценку для T_{cr} , т.е. $T_{cr} \leq 6600 \text{ K}$.

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

Уточнение значения критической плотности происходит по методу прямолинейного диаметра [96]. На рис.27 показаны температурные зависимости плотности для паровой (синяя линия) и жидкостной (красная линия) ветвей бинодали меди, полученные на первом шаге (пунктирными линиями показаны варианты прямолинейного диаметра, вычисленные ниже, T_{cr} – вычисляется на третьем шаге из рис.28).

Для построения прямолинейного диаметра в качестве первой точки была выбрана $T_1 = 6400 \text{ K}$ и вторая точка выбиралась из условия $T_2 < T_1$. И затем вычислялось (по формуле 19) $\rho_{cr}(T_1)$ и $\rho_{cr}(T_2)$ для нескольких различных точек T_2 . Для полученных 5 вариантов прямолинейного диаметра рассчитывалось значение критической плотности по формуле: $\rho_{cr}^j = \sum_i \rho_{cr,i} / 5$.

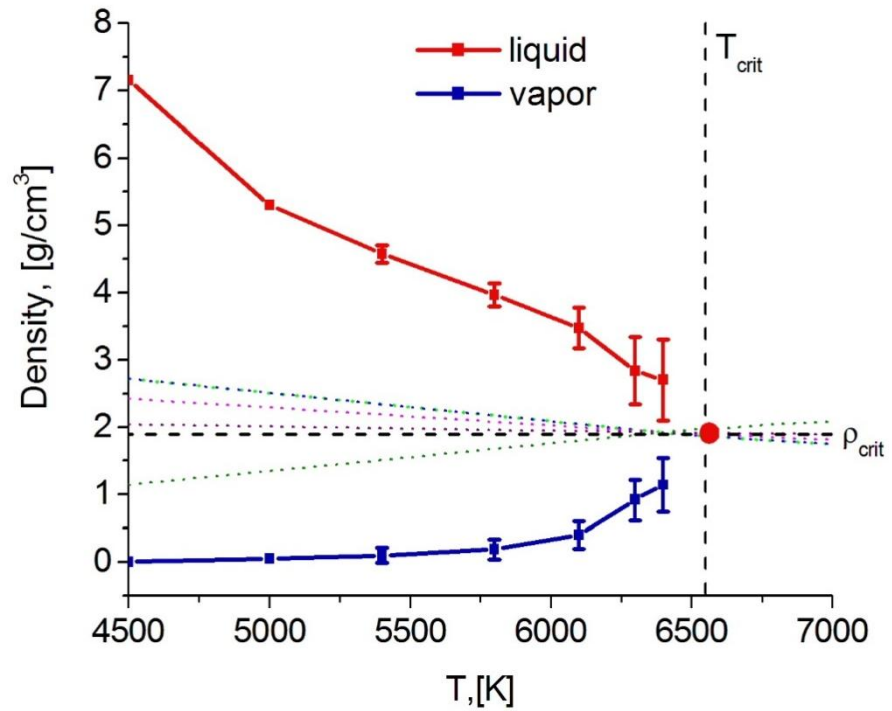


Рис.27. Бинодаль меди. Варианты прямолинейного диаметра. T_{cr} – критическая температура меди (6550 K).

Затем с новым значением ρ_{cr} перестраивается за критическую ветвь $\langle N(T) \rangle$, по возможности продлевается докритическая. На рисунке 28 показана полученная после нескольких итераций зависимость $\langle N(T) \rangle$. Видно, что особенность возникает при температуре 6550 K. Следовательно эта температура и будет критической температурой. Критическая температура $T_{cr} = 6550 \pm 90 K$, и критическая плотность при известной критической температуре вычисляется с помощью (20): $\rho_{cr} = 1.895 \pm 0.08 g/cm^3$.

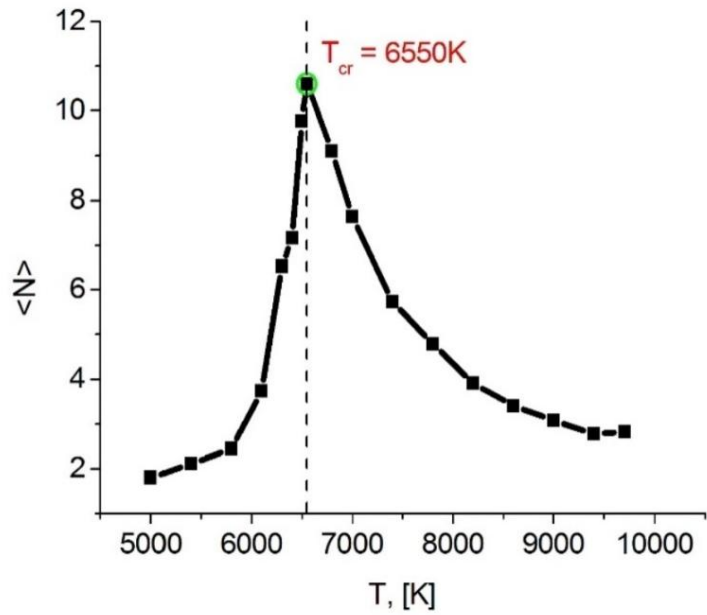


Рис.28. Зависимость $\langle N(T) \rangle$ меди от температуры.

Определение критического давления при известной критической температуре происходит на основании полученных данных температурной зависимости давления насыщенного пара, представленного на рисунке 29.

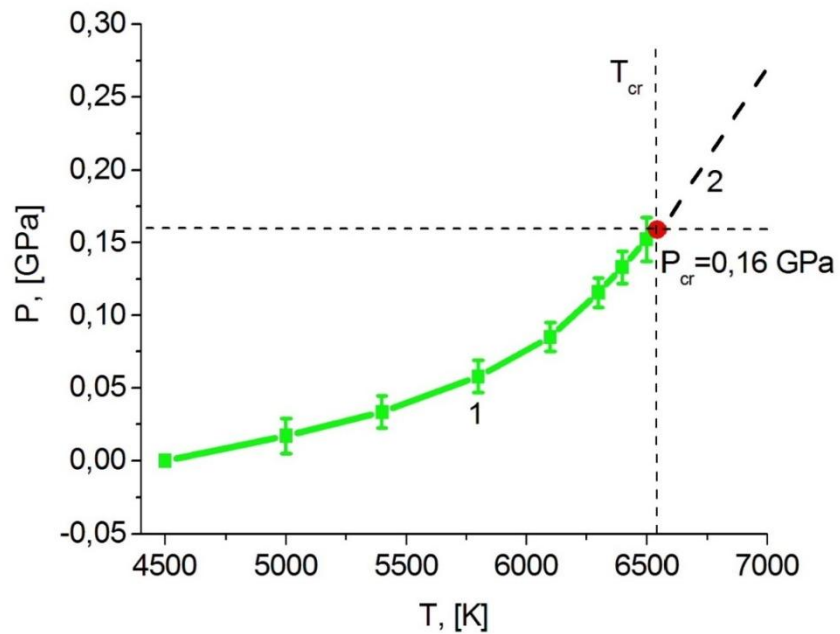


Рис.29. 1 – температурная зависимость давления насыщенного пара меди, 2 –критическая изохора для $\rho = \rho_{cr}$, T_{cr} – критическая температура меди (6550 K).

При температуре ниже критической график давления насыщенного пара имеет экспоненциальную зависимость, при температуре выше критической - зависимость становится линейной. Критическое давление определяется при критической температуре и $P_{cr} = 160 \pm 12 \text{ МПа}$.

3.4. Сравнение результатов моделирования критических параметров меди с результатами работ других авторов.

Из-за недостатка экспериментальной информации о значениях критических параметров меди, сравнение полученных результатов проводилось с теоретическими оценками других авторов. В таблице 20 приводятся результаты оценки критических параметров меди из различных работ и полученные в данной работе. Значения критических параметров в таблице показаны в порядке уменьшения критической температуры. Среди них имеются оценки, полученные: на основе соотношений подобия [69,106, 107]; выведенные из полуэмпирического уравнения состояния [100,108,109]; с помощью концепции «когезионной энергии» [74]; в результате численного моделирования с потенциалом Морзе [37]; потенциалом внедренного атома [110].

Как видно из таблицы 20, критические температура и плотность, полученные в настоящей работе, неплохо согласуются с результатами других исследований. Наиболее близкое значение критической температуры T_{cr} к работе [74], разница составляет $\approx 10\%$, при этом максимальное отклонение менее 25% от результатов работы [37], использующей метод Монте Карло с потенциалом Морзе. Значения критической плотности, как и значения T_{cr} , несильно отличаются от других работ, отличия составляют $\approx 25\%$. Исключение составляют результаты [100] ($\approx 80\%$) и [106] ($\approx 35\%$). Достаточно сильно отличаются оценки критического давления. Кроме работы [110] отклонение полученного значения P_{cr} от других работ составляет $\approx 80\%$. Объяснить это можно тем, что давление является наиболее

чувствительной характеристикой вещества, реагирующей на любые изменения в системе.

Таблица 20.

Значения параметров меди в критической точке.

T_{cr}, К	ρ_{cr}, Г/см³	P_{cr}, МПа	References
8650	2.631	954.3	[37]
8440	1.94	651	[108]
8390	2.39	746	[69]
7850	2,63	905	[109]
7625	1.058	830	[100]
7620	1.4	577	[106]
7580	1.58	797.6	[107]
7250	2.3	1350	[74]
6550±90	1.895±0.08	160±12	Настоящая работа
5696	1.8	114.1	[110]

В заключение можно отметить, что результаты, полученные в главах 2 и 3, в дальнейшем могут быть применимы, например, для обработки тонких металлических пленок сверхбыстрым лазерным излучением.

4. Глава 4. Исследование механизмов ультракороткой лазерной абляции металлов.

Сверхбыстрое воздействие с последующим нагревом металлических мишеней, осуществляемое фемтосекундными и субпикосекундными лазерными импульсами, являются предметом многих исследований. Фемтосекундная лазерная абляция металлов представляет собой сверхбыстрый нелинейный и неравновесный процесс, содержащий большое количество механизмов. Множество процессов, связанных с лазерной абляцией, носит многомасштабный характер, как по времени, так и по

пространству. Так начальная стадия временных процессов под воздействием сверхкороткой длительности лазерного импульса протекает в течение нескольких десятков фемтосекунд или даже нескольких фемтосекунд, т.е. почти мгновенно, а окончательные состояния могут достигаться в области вплоть до сотен микросекундного диапазона, охватывая, около 10 порядков по времени.

Процесс лазерной абляции зависит от физических свойств твердого вещества, параметров лазера и условий окружающей среды. Механизмы абляции различаются между собой в зависимости локальной интенсивности сверхбыстрого лазерного излучения. Обычно 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).

Воздействие ультракороткого сверхмощного лазерного излучения на металлы характеризуется высокой скоростью выделения энергии в электронной компоненте, приводящей к сильному отклонению системы в целом от состояния локального термодинамического равновесия. Задачей моделирования выступает детальное воспроизведение всех существенных этапов лазерной абляции: от начального поглощения лазерной энергии электронами до развития гидродинамических явлений, приводящих к формированию наночастиц посредством абляции.

Исследование процесса нелинейного поглощения энергии фемтосекундного излучения, и поведения температур электронов и решетки, только с помощью экспериментов, сталкиваются с существенными затруднениями. Поэтому для моделирования процесса взаимодействия лазерного излучения с металлами был предложен ряд математических

моделей, таких как двухтемпературная модель (ТТМ), модель молекулярной динамики (МД), гидродинамическая модель (ГД) и гибридная математическая модель (ТТМ- МД).

В модели ТТМ проблема обмена энергией между электронами и кристаллической решеткой впервые была сформулирована в работах [111, 112]. Разработанный в этих работах подход был упрощен введением в рассмотрение [113], двухтемпературного (электронно-фононного) приближения, состоящего из двух дифференциальных уравнений теплопроводности для потока электронов и решётки металла (ТТМ).

Целью данной главы является исследование и обобщение знаний, связанных с фундаментальными механизмами и методами моделирования лазерной абляции металлов. Полученные знания предназначены для усиления и всестороннего понимания теоретических основ взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов с металлами.

4.1. Описание задачи.

Задача лазерной абляции ультракороткого импульса состоит в следующем. Металлический образец (золота) помещается в вакуум и на его поверхность начинает действовать лазерный импульс. Импульс гауссовой формы (рис.30) по временной координате, имеет длину волны λ , максимальная интенсивность G_0 и длительность τ . В результате взаимодействия часть излучения отражается поверхностью ($0 < R < 1$, R – коэффициент отражения), а оставшаяся часть излучения $A = (1-R)$ поглощается электронной компонентой металла [116]. Особенности рассматриваемой проблемы определяются как режимом лазерного воздействия, так и свойствами облучаемого материала (металла). Поглощенная часть энергии расходуется на нагрев, плавление и испарение образца, возникновения ударных волн и волн разгрузки, что в конечном

результате приводит к удалению вещества с облучаемой и с тыльной сторон золотого образца.

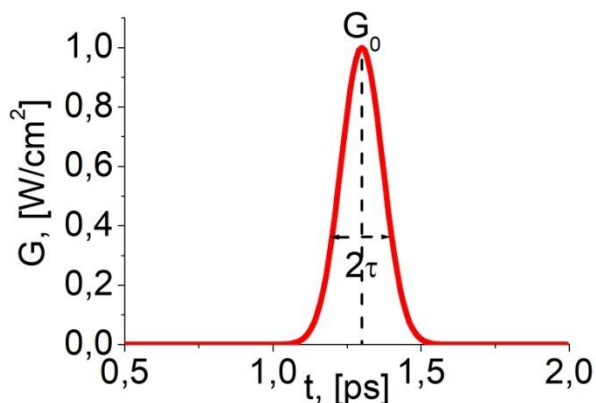


Рис.30. Временной профиль лазерного импульса $G=G_0 \cdot \exp(-(t-t_0/\tau)^2)$

Особенность рассматриваемого режима воздействия ультракороткого лазерного импульса заключается в следующем: вначале вся поглощенная энергия в течение нескольких фемтосекунд выделяется в электронной компоненте, что приводит к неравновесным термодинамическим процессам, так как формируется резкое превышение электронной температуры. За последующие несколько пикосекунд происходит перераспределение энергии от электронов к решетке посредством электрон-фононных столкновений. Перенос лазерной энергии в металлах происходит в основном через электронную подсистему кристалла. Благодаря высоким значениям электронной теплопроводности в металлах, электронный газ осуществляет быстрый перенос поглощенной энергии ультракороткого лазерного импульса вглубь мишени, выступая объемным источником энергии для ионов кристаллической решетки.

4.2. Неравновесная комбинированная континуально – атомистическая модель.

Описания процессов, возникающих под действием ультракороткого лазерного импульса на металлическую мишень золота, происходит на основе

односкоростной неравновесной комбинированной континуально-атомистической модели, описанной в работе [28].

$$\frac{\partial(\varepsilon_e^{ne})}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon_e^{ne} u)}{\partial x} = - \left(P_e^{ne} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial W_e}{\partial x} + g(T_e)(T_e - T_i) + \frac{\partial G}{\partial x} \right) \quad (21)$$

$$\frac{\partial G}{\partial x} + \alpha(T_e)G = 0 \quad (22)$$

$$\begin{cases} m_a \frac{d\vec{v}_j}{dt} = \vec{F}_j^{emb} + \vec{J}_j + \left[-\frac{1}{n_a} \frac{\partial P_e^{ne}}{\partial x} \right]_j \vec{e}_x + f_j^{ne} \vec{e}_x \\ \frac{d\vec{r}_j}{dt} = \vec{v}_j, \quad j = 1 \dots N \end{cases} \quad (23)$$

Обозначения:

((21) - континуальное уравнение):

полные энергия и давление электронной подсистемы разбиваются на «равновесную» и «неравновесную» части: «Равновесные» (верхний индекс eq) части считаются парциально включенными в термическое и калорическое равновесные уравнения состояния металла, «неравновесные» (верхний индекс ne) - входят в уравнение (21).

$$\begin{aligned} \varepsilon_e &= \varepsilon_e(\rho_e, T_e) = \varepsilon_e^{eq}(T_i) + \varepsilon_e^{ne}(T_i, T_e) \\ P_e &= P_e(\rho_e, T_e) = P_e^{eq}(T_i) + P_e^{ne}(T_i, T_e), \end{aligned}$$

$u = \langle v_x \rangle$ - 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; $g(T_e)(T_e - T_i)$ - источник электрон-ионного энергообмена, $g(T_e)$ - коэффициент электрон-фононного обмена, $\alpha(T_e)$ - коэффициент поглощения.

(22) - уравнение переноса лазерного излучения (закон Бугера).

(23) - атомистическая компонента:

\vec{r}_j, \vec{v}_j - радиус-вектор и скорость j -го атома, ρ - плотность плёнки Au , m_a, n_a - масса и концентрация атомов, $\langle \vec{v} \rangle \equiv u$ - средняя гидродинамическая скорость атомов, n_i - концентрация ионов, k_B - постоянная Больцмана.

\vec{F}_j^{emb} – сила, обусловленная ЕАМ потенциалом взаимодействия, \vec{e}_x – орт оси X ,

$\vec{J}_j = m_a(\vec{v}_j - \langle \vec{v} \rangle) g(T_e)(T_e - T_i)/3k_B T_i n_a$ – сила, обеспечивающая обмен тепловой энергией между электронной и ионной подсистемами, $[-1/n_a \cdot \partial P_e^{ne} / \partial x]_j$ – сила увлечения ионов электронами (*blastforce*), $\partial P_e^{ne} / \partial x$ – градиент неравновесной части электронного давления; f_j^{ne} – сила, действующая на атом со стороны избыточного поля ДЭС у поверхности металла.

Модели, представленные в работах [117, 118], направленные на решение двухтемпературных задач методом молекулярной динамики, в уравнении электронной энергии пренебрегают работой электронного давления, т.е. членом $P_e \cdot \partial u / \partial x$, полагая, что его вклад общий баланс энергии не существенен для используемой энергии лазерного импульса. Стоит отметить, что в таком случае исследуемая нами модель становится аналогичной модели в работе [29].

Таким образом, получается следующая система уравнений для односкоростной неравновесной двухтемпературной комбинированной континуально-атомистической модели.

$$\frac{\partial(\varepsilon_e^{ne})}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon_e^{ne} u)}{\partial x} = - \left(\frac{\partial W_e}{\partial x} + g(T_e)(T_e - T_i) + \frac{\partial G}{\partial x} \right) \quad (24)$$

$$\frac{\partial G}{\partial x} + \alpha(T_e)G = 0 \quad (25)$$

$$\begin{cases} \frac{d\vec{r}_j}{dt} = \vec{v}_j \\ m \frac{d\vec{v}_j}{dt} = \vec{F}_j^{emb} + \vec{F}_j^{heat} \end{cases} \quad j = 1 \dots N \quad (26)$$

Обозначения:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_e(\rho_e, T_e) = \varepsilon_e^{eq}(T_i) + \varepsilon_e^{ne}(T_i, T_e)$$

$$P_e = P_e(\rho_e, T_e) = P_e^{eq}(T_i) + P_e^{ne}(T_i, T_e)$$

полные энергия и давление электронной подсистемы разбиваются на «равновесную (eq)» и «неравновесную (ne)» части.

$u = \langle v_x \rangle$ - 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 [121]; $g(T_e)(T_e - T_i)$ - источник электрон-ионного энергообмена, $g(T_e)$ - коэффициент электрон-фононного обмена [122], $\alpha(T_e)$ - коэффициент поглощения [123], C_{ve} - электронная теплоемкость [124]. (25) - уравнение переноса лазерного излучения. (26): \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.

Полученная модель состоит из двух подсистем. Первая - континуальная используется для описания процессов в потоке коллективизированных электронов с учётом переноса вещества - континуальное уравнение (24), переноса лазерного излучения - континуальное уравнение (25). Вторая - атомистическая, отображает поведение тяжелых частиц (ионов) в кристаллическом, жидком и парогазовом состоянии. Описание движения частиц осуществляется системой из $2N$ обыкновенных дифференциальных уравнений (26).

4.3. Область моделирования и граничные условия.

Расчетная область для атомистической подсистемы (рис. 31) представляет собой параллелепипед, вытянутый вдоль оси X . Частицы образуют монокристалл с соответствующей кристаллической решеткой (ГЦК). Расчетная область полностью заполнена частицами вдоль Y, Z - осей и, частично вдоль оси X . По осям Y и Z размеры равны 5 нм, по оси X - 2500 нм.

Полный размер области вдоль оси X больше размера образца на 500 нм. В данной области содержится порядка $3.5 \cdot 10^6$ частиц ($N = 3\,542\,688$), взаимодействующих между собой в двух вариантах расчета посредством ЕАМ-потенциалов, разработанных для золота [79, 125].

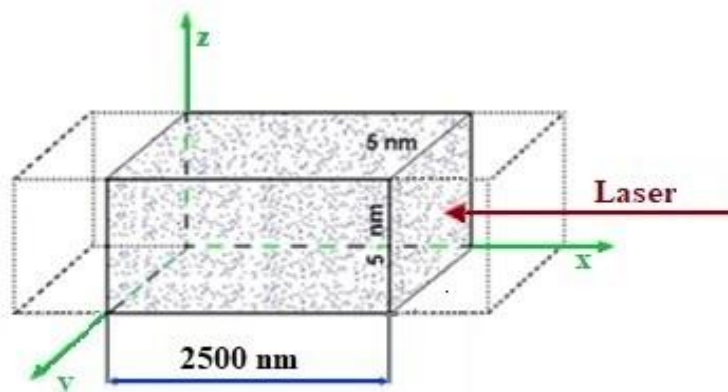


Рис.31. Расчетная область в начальный момент времени.

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 ГЦК решетки, для скоростей задается распределение Максвелла и молекулярно-динамическая система термически уравнивается по ионной и электронной температуре до значений, $T_e = T_i = 300\text{ K}$. Компоненты давления в направлениях Y и Z поддерживаются на нулевом уровне, $P_y = P_z = 0$.

В молекулярной динамике важную роль играет выбор потенциала взаимодействия частиц. В данной главе расчеты проводились с двумя различными потенциалами для золота. В металлах в настоящее время, как правило, используются потенциалы погруженного атома (ЕАМ), модели которых учитывают как парное взаимодействие, так и вклад плотности заряда электронов от ближайших соседей рассматриваемого атома. Один из используемых ЕАМ потенциалов [79] был ранее протестирован в главах 2 и 3 при определении теплофизических свойств и параметров критической точки золота.

Размеры расчётной области для континуальной подсистемы полностью совпадает с размером атомистической подсистемы вдоль оси X. Граничные условия для уравнения (24) задаются в виде потоков на концах отрезка (x_0 , x_r):

$$x = x_0: \quad J_0(T_e, n_e) = -n_e \sqrt{\frac{3k_B T_e}{m_e}} k_B (T_e - T_0), \quad (27)$$

$$x = x_r: \quad J_r(T_e) = \sigma \cdot T_e^4 \quad (28)$$

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 флюенсом $F = 2$ Дж/см² с максимальной интенсивностью $G_0 = 2 \times 10^{13}$ Вт/см².

Граничное условия для уравнения (25) со стороны облучаемой поверхности в точке x_r формулировалось в виде следующего соотношения:

$$x = x_r: \quad G = A G_0 \exp(-((t-t_0)/\tau)^2) \quad (29)$$

где A - поглощательная способность облучаемой поверхности [116].

4.4. Алгоритм численного решения.

Как уже отмечалось, в основу моделирования сверхбыстрого лазерного воздействия на металлическую мишень положена односкоростная неравновесная двухтемпературная комбинированная континуально-атомистическая модель (24) – (26), являющаяся модификацией ранее использовавшихся комбинированных моделей [32, 33]. Основное отличие модифицированной модели состоит в учёте конвективного механизма переноса энергии в электронной подсистеме. Соответственно, основной вычислительной особенностью комбинированной модели (24) – (26) в односкоростном приближении является наличие конвективного слагаемого $\frac{\partial(\varepsilon_e^{ne} u)}{\partial x}$ в континуальном уравнении (24).

Гидродинамическая скорость u , характеризующая в уравнении (24) процесс переноса электронной энергии, определяется осреднением скоростей

ионов в каждой расчетной ячейке. Значение скорости при этом оказывается сильно флуктуирующей величиной, что затрудняет прямое численное решение уравнения (24). По этой причине численное решение континуального уравнения (14) потребовало применения метода расщепления по физическим процессам [117], позволяющего произвести выделение двух различных процессов переноса количества движения: конвективный и диффузионный. Для этого исходное дифференциальное уравнение (24) представляется в виде системы из двух уравнений

$$1. \text{ Этап диффузии: } \frac{\partial \varepsilon_e^{ne}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial x} \right) - g(T_e)(T_e - T_i) - \frac{\partial G_x}{\partial x} \quad (30)$$

$$2. \text{ Этап конвекции: } \frac{\partial \varepsilon_e^{ne}}{\partial t} + \frac{\partial (\varepsilon_e^{ne} u)}{\partial x} = 0 \quad (31)$$

Численное решение системы (30), (31) на каждом шаге по времени состоит из двух этапов. На первом этапе диффузии (теплопроводности) уравнение (30) 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 (26) с помощью схемы Верле [81]. Моделирование проводилось с помощью пакета молекулярной динамики LAMMPS [83], в котором реализована поддержка выбранных потенциалов [79, 125].

На рис. 32 приведена блок-схема, демонстрирующая реализацию вычислительного алгоритма на одном молекулярно-динамическом шаге по времени Δt_{MD} .

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

Расчетная область, содержащая молекулярно-динамические частицы (ионы) разбивается плоскостями, перпендикулярными оси X , на ячейки. Расстояние между плоскостями Δx одинаковое. Характерный размер Δx равен $2 \div 2.5$ периодам решетки (в случае моделирования кристалла). Точки пересечения с осью X образуют эйлерову расчетную сетку для численного решения уравнения (30). Сеточные функции относятся к серединам расчетных ячеек. В дальнейшем будем нумеровать ячейки индексом $[j]$ сверху в квадратных скобках (чтобы не путать со степенью).

Элементы блок-схемы голубого цвета реализуют первый этап алгоритма: численное решение уравнения (30) с использованием неявной разностной схемы Кранка-Николсона на эйлеровой пространственной сетке. Здесь используется локальное время $t_{loc} \in [0, \Delta t_{MD}]$. Величина шага интегрирования δt_{loc} регулируется сходимостью ньютоновского итерационного процесса со следующим важным дополнительным условием. Пусть в некоторый момент времени $0 \leq t_{loc} < \Delta t_{MD}$ возникла необходимость изменить шаг интегрирования δt_{loc} . Тогда он меняется таким образом, чтобы на оставшемся интервале времени $(\Delta t_{MD} - t_{loc})$ укладывалось целое число новых шагов δt_{loc} .

Выходными значениям численного решения (30) являются сеточные функции $E_e^{[j]}$ – объемной плотности электронной энергии на момент $t_{loc} = \Delta t_{MD}$ и $Q_{ei}^{[j]}$ – количество энергии на единицу объема, которое электронная подсистема должна передать/забрать (в зависимости от знака) у ионной подсистемы за молекулярно-динамический шаг Δt_{MD} . Как уже указывалось выше, положения ионов при выполнении данного этапа считаются замороженными.

Элементы блок-схемы зеленого цвета представляют собой блоки сопряжения с молекулярно-динамическим блоком.

Элемент, помеченный римской I, реализует пересчет скоростей ионов в каждой ячейке по формуле:

$$\bar{v}_n^* = \bar{v}_n + (\bar{v}_n - \bar{v}_{mid}^{[j]}) \left[\sqrt{1 + \frac{Q_{ei}^{[j]} V_{cell}}{\sum_{n=1}^{N^{[j]}} 0.5m(\bar{v}_n - \bar{v}_{mid}^{[j]})^2}} - 1 \right] \quad (32)$$

Здесь \bar{v}_n, \bar{v}_n^* – исходное и скорректированное значения скорости иона с номером n в ячейке, $N^{[j]}$ – количество ионов в ячейке, m – масса иона, V_{cell} –

объем ячейки, $\bar{v}_{mid}^{[j]} = \frac{1}{N^{[j]}} \sum_{n=1}^{N^{[j]}} \bar{v}_n$ – средняя скорость по всем ионам ячейки.

Такой способ пересчета обеспечивает с одной стороны неизменность средней скорости $\bar{v}_{mid}^{[j]}$ в каждой ячейке, с другой стороны изменяет кинетическую энергию ионов строго в соответствии с $Q_{ei}^{[j]}$. Т.е. изменяется только тепловая энергия ионов, и при этом не нарушается максвелловское распределение по скоростям.

Теперь новые значения скоростей \bar{v}_n^* будут начальным условием для выполнения молекулярно-динамического шага.

Элемент, помеченный римской II, подготавливает второй этап решения исходного уравнения (24) путем расщепления по процессам – конвективный перенос электронной энергии (31). Для этого за каждым ионом в j -ячейке закрепляется значение электронной энергии равное $(E_e^{[j]} V_{cell}) / N^{[j]}$.

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.

При этом часть ионов пересекает границы ячеек, перенося с собой закрепленную за ними электронную энергию. Очевидно, усредненная скорость ионов в районе границ ячеек является гидродинамической скоростью u переноса (31) электронной энергии.

Таким образом, 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 (31), 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 (30) на первом этапе.

Применяемый метод решения уравнения (31) фактически является аналогом метода «частиц в ячейке» решения дифференциальных уравнений (Particle-in-Cell, PiC).

4.5. Программная реализация.

Описанный алгоритм был реализован как модуль (типа «fix») для пакета LAMMPS (версия от 31 марта 2017 года). В этом модуле на первом этапе (подготовка одномерных сеточных функций) и в конце (при распределении электронной энергии и пересчете скоростей теплового движения) применялось распараллеливание с использованием технологии MPI.

При моделировании отколов в расчетной области возникают пустоты. Поэтому при решении одномерных уравнений (24) и (25) вся расчетная область автоматически разбивалась на подобласти, в которых отдельно решалось уравнение теплопроводности и уравнение переноса лазерного излучения. Границы этих подобластей определялись по достижению 1/10 от максимальной плотности вещества. Т.е. области, где плотность меньше этого значения, считались пустотами, и в них уравнения не решались.

Выходными данными из описанного модуля расчета электронной температуры являются по атомный массив электронной энергии, который затем передается в модуль усреднения по пространству «fix ave/chunk». Этот модуль был также модифицирован для более удобного сохранения данных в файлы.

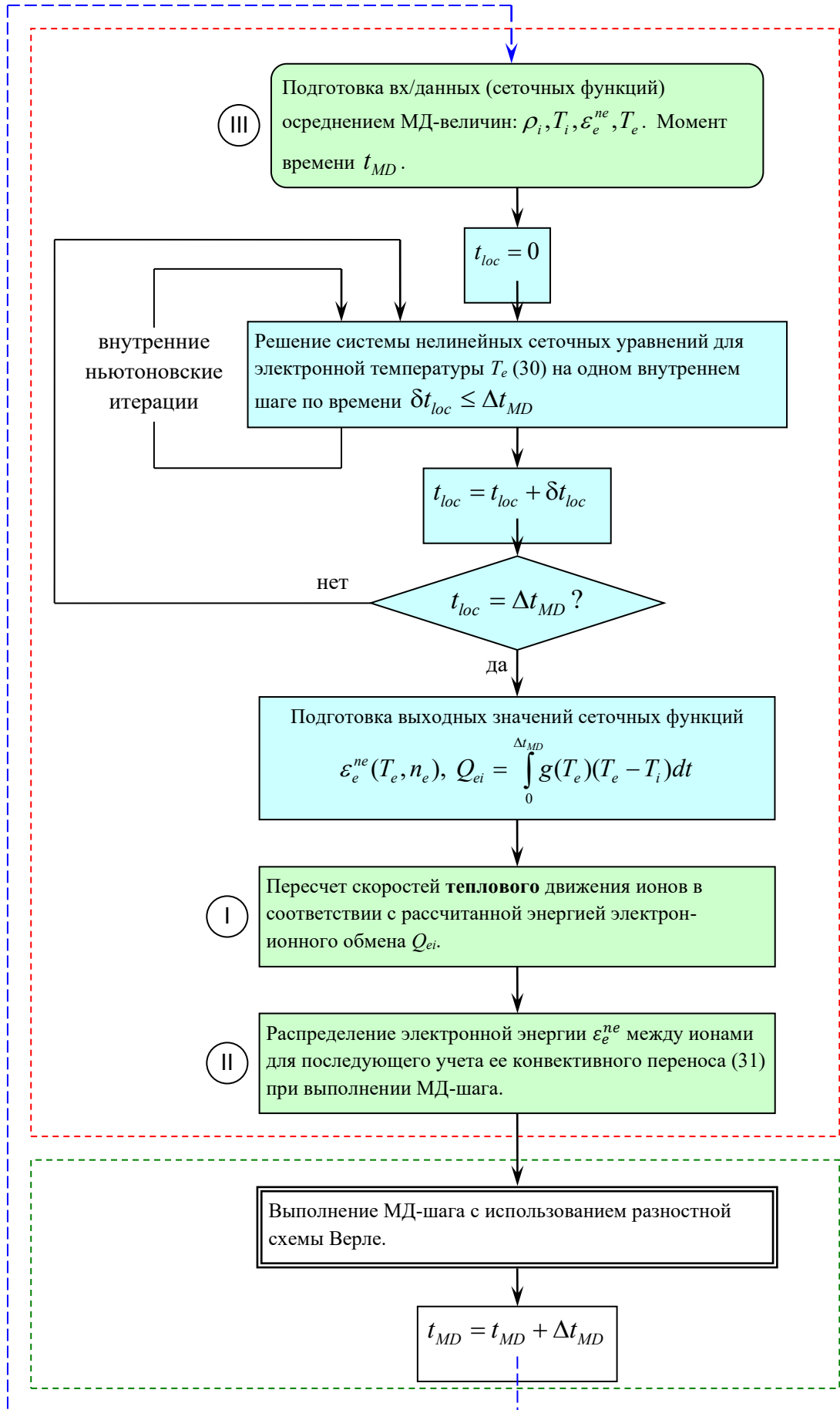


Рис.32. Вычислительная блок-схема комбинированной двухтемпературной модели.

В стандартном пакете LAMMPS все данные сохраняются в виде одного большого файла, который может достигать размера несколько гигабайт, что не очень удобно для обработки и построения графиков. Поэтому модуль «fix ave/chunk» был модифицирован так, что он стал сохранять отдельно каждую величину и на каждый момент времени в отдельные файлы.

В пакете LAMMPS (версия от 31 марта 2017 г) было два варианта модуля расчета электронной температуры. В них было реализовано трехмерное уравнение энергии, но в одном варианте - с постоянными коэффициентами, а в другой - с фиксированной формой зависимости коэффициентов от температуры. Также в LAMMPS решение осуществлялось по явной схеме с очень мелким внутренним шагом. Кроме того, не была предусмотрена возможность усреднения и сохранения в файлы электронной температуры на выходе из блока ее расчета единообразно с остальными пространственными переменными. В данной работе в разработанном автором модуле коэффициенты могут быть любой произвольной нелинейной формы, разностная схема при этом неявная с автоматическим изменением шага по времени, и все выходные данные усредняются и сохраняются единообразно и удобно для последующей обработки и построения графиков и видео.

4.6. Результаты моделирования.

В молекулярной динамике определяющую роль играет потенциал взаимодействия частиц. В данной работе были выбраны два межатомных потенциала «погруженного атома» EAM [79, 125] для золота одного автора. Результаты моделирования ультракороткого (фемтосекундной длительности) лазерного воздействия на золотую мишень средствами комбинированной континуально-атомистической модели в односкоростном двухтемпературном приближении (24) - (26) с потенциалами [79, 125] представлены на рисунках 33-38.

Закритический разлет и фазовый взрыв возникают вначале действия лазерного импульса, когда часть энергии импульса проникает через

поверхность образца и быстро поглощается электронной компонентой. Впоследствии электронная подсистема передает энергию решетке, что приводит к быстрому увеличению температуры решетки выше критической температуры, при этом фазовый переход исчезает и вещество начинает расширяться (разлетаться). Механизмы закритического разлета и фазового взрыва происходят при большом положительном давлении. Затем эти механизмы сменяются механическим отколом. Механический откол сопровождается отрицательным давлением. В веществе зарождается полость, которая под действием отрицательного давления расширяется и отлетает со стороны облучаемой поверхности. Также механический откол возникает при выходе ударной волны на свободную поверхность вещества. Для каждого механизма проанализированы профили распределения температур (электронной и ионной), плотности, давления и скоростей, а также пространственно-временные диаграммы распределения частиц.

4.6.1. Закритический разлет.

На начальном этапе сразу после действия импульса электронная компонента вблизи поверхности получает огромную долю энергии. За счет интенсивного электрон-фононного обмена температура решётки в поверхностной области быстро превышает значение критической точки. На рисунке 33 приведены результаты моделирования для потенциала [125] в момент времени $t = 12$ пс, то есть развитие процесса абляции представлено после окончания лазерного импульса. Вертикальной пунктирной линией обозначена граница между конденсированной средой и паром. Граница конденсированной фазы определяется как точка достижения $1/10$ от максимальной плотности. Видно, что температура решетки на поверхности уже увеличилась до $T_i \sim 13\ 000$ К, что значительно превышает критическую температуру для потенциала [125] ($T_{cr} = 9250$ К).

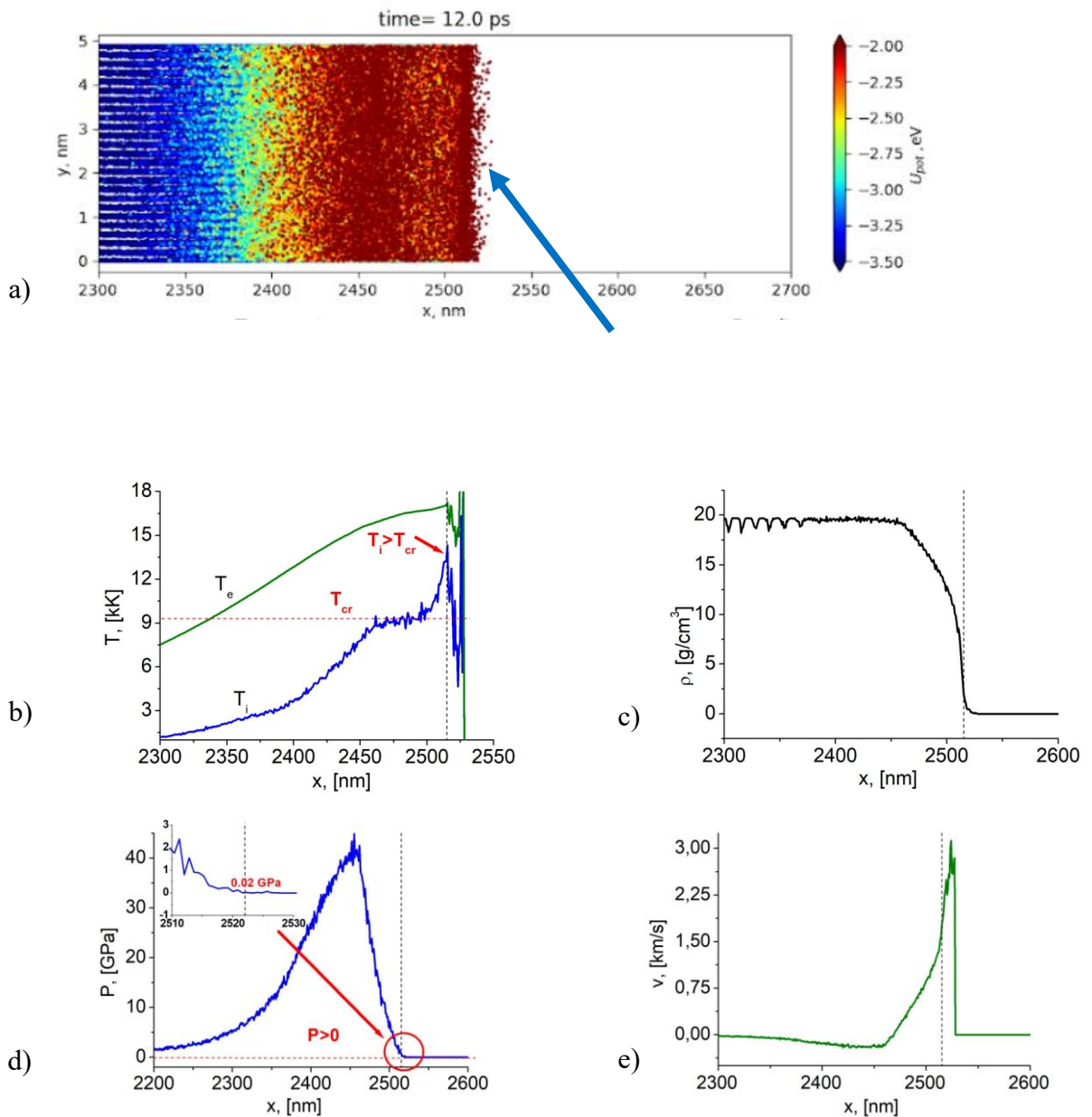


Рис. 33. Закритический разлет (потенциал [125]). Пространственные профили на момент $t = 12$ пс: а) потока частиц (скриншот), б) температур T_e , T_i , с) плотности ρ , д) давления P , е) скорости v .

В приповерхностной 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, его можно заметить на графике пространственного распределения частиц, рис. 33а.

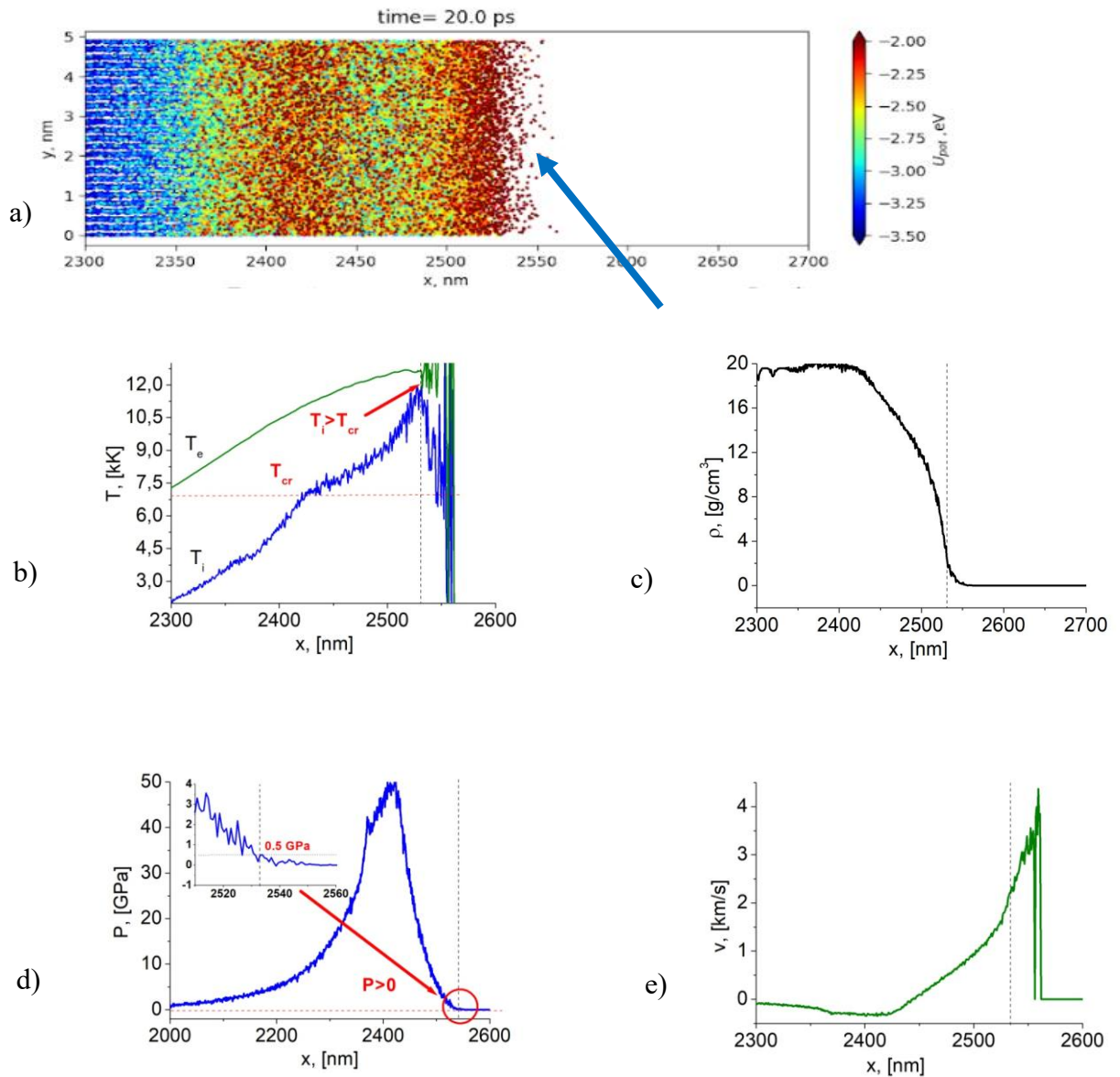


Рис. 34. Закритический разлет (потенциал [79]). Пространственные профили на момент $t = 20$ пс: а) потока частиц (скриншот), б) температур T_e , T_i , в) плотности ρ , г) давления P , д) скорости v .

Пространственные зависимости основных параметров вещества вблизи границы: температур T_e , T_i , плотности ρ , давления P и скорости v представлены на рис. 33б-е. На графике плотности ρ (рис. 33с) видно, что при приближении к границе между конденсированной средой и паром плотность вещества падает. Можно заметить плавный переход вещества из конденсированной фазы в пар. Левее точки 2400 нм вещество находится в

твёрдой фазе, на промежутке 2400-2515 нм видна жидкость и правее 2515 нм можно выделить условную границу образца, справа от которой отдельные наночастицы, вылетающие в вакуум.

Скорость частиц на границе вещества $v \approx 1.8$ км/с, давление еще положительное, вблизи нуля $P \approx 0.9$ ГПа. В этом режиме удаления вещество просто «распыляется» без образования более крупных фрагментов.

При моделировании с использованием потенциала [79] температурные значения электронной и ионной компонент, пространственные распределения плотности, давления и скорости частиц на поверхности принимают соответственно другие значения, но общая динамика процесса похожая.

Удаление вещества с поверхности металла при температуре решетки выше критической $T_i > T_{cr}$ (закритический разлет) происходит аналогично. Критическая температура для этого потенциала составляет $T_{cr} = 7050$ К. Результаты моделирования в момент времени $t = 20$ пс представлены на рис. 34. Как и в случае использования потенциала [125] динамика процесса абляции представлена после окончания лазерного импульса $t > \tau$. Однако нагрев выше критической точки происходит немного медленнее, за $t = 20$ пс ($t = 12$ пс для потенциала [125]). На рис. 34а именно в этот момент времени становится заметным отделение частиц с поверхности. Температура решетки на границе вещества (вертикальная пунктирная линия на рис. 34b) намного выше критической $T_i > T_{cr} \sim 11\,000$ К. Давление на границе образца (2530 нм) составляет $P \approx 0.5$ ГПа (рис. 34d). Скорость вылетающих с поверхности вещества частиц $v \approx 1.9$ км/с (на границе вещества, рис. 34е).

4.6.2. Фазовый взрыв.

С последующим охлаждением мишени вещество вблизи поверхности возвращается из закритической области в докритическую, т.е. в область другого механизма удаления вещества - фазового взрыва. При фазовом взрыве возникают быстро движущиеся фрагменты вещества, появляются

пустоты в приповерхностных слоях, далее эти пустоты разрастаются, что приводит к отделению более крупных частиц, чем при закритическом разлете.

Результаты моделирования фазового взрыва с потенциалом «погруженного атома» ЕАМ [125] представлены на рис. 35 а-f, с потенциалом [79] – на рис. 36 а-f. На скриншотах рис. 35 а, б в пространственном представлении демонстрируется динамика фазового взрыва в два момента времени $t = 44$ пс и $t = 60$ пс, после окончания лазерного импульса $t > \tau$. В момент времени $t = 44$ пс ионная температура (рис. 35с) достаточно высока $T_i \sim 8500$ К, но немного ниже критической $T_i < T_{cr}$, давление на границе положительное $P > 0$ (рис. 35е).

На графике пространственного распределения частиц в момент времени $t = 60$ пс (рис. 35b), можно заметить, что начинают появляться полости в веществе, которые в дальнейшем приводят к отделению вещества в этом месте, образец расширяется, скорость частиц на границе вещества $v \approx 1.7$ км/с (рис. 35f), давление $P \approx 0.1$ ГПа (рис.35е).

Результаты моделирования фазового взрыва с потенциалом [79] демонстрируются на рис. 36а-f. Показаны два момента времени $t = 60$ пс и $t = 80$ пс, оба после окончания лазерного импульса $t > \tau$. Через $t = 60$ пс (рис. 36а) после начала действия импульса в образце начинают появляться пустоты. На рис. 36а и 36б пространственного распределения потока частиц, возникающие пустоты отмечены стрелками. Эти пустоты затем приводят к отделению вещества в указанных местах (время $t = 80$ пс). Давление на границе вещества $P \approx 0$ ГПа (рис. 36е), скорость вылетающих с поверхности вещества частиц $v \approx 1.7$ км/с (рис. 36f). Можно заметить, что результаты моделирования с потенциалом [79] и [125] дают подобные результаты, однако процесс фазового взрыва с потенциалом [79], начинает развиваться немного позже ($t = 60$ пс), чем с другим ($t = 44$ пс).

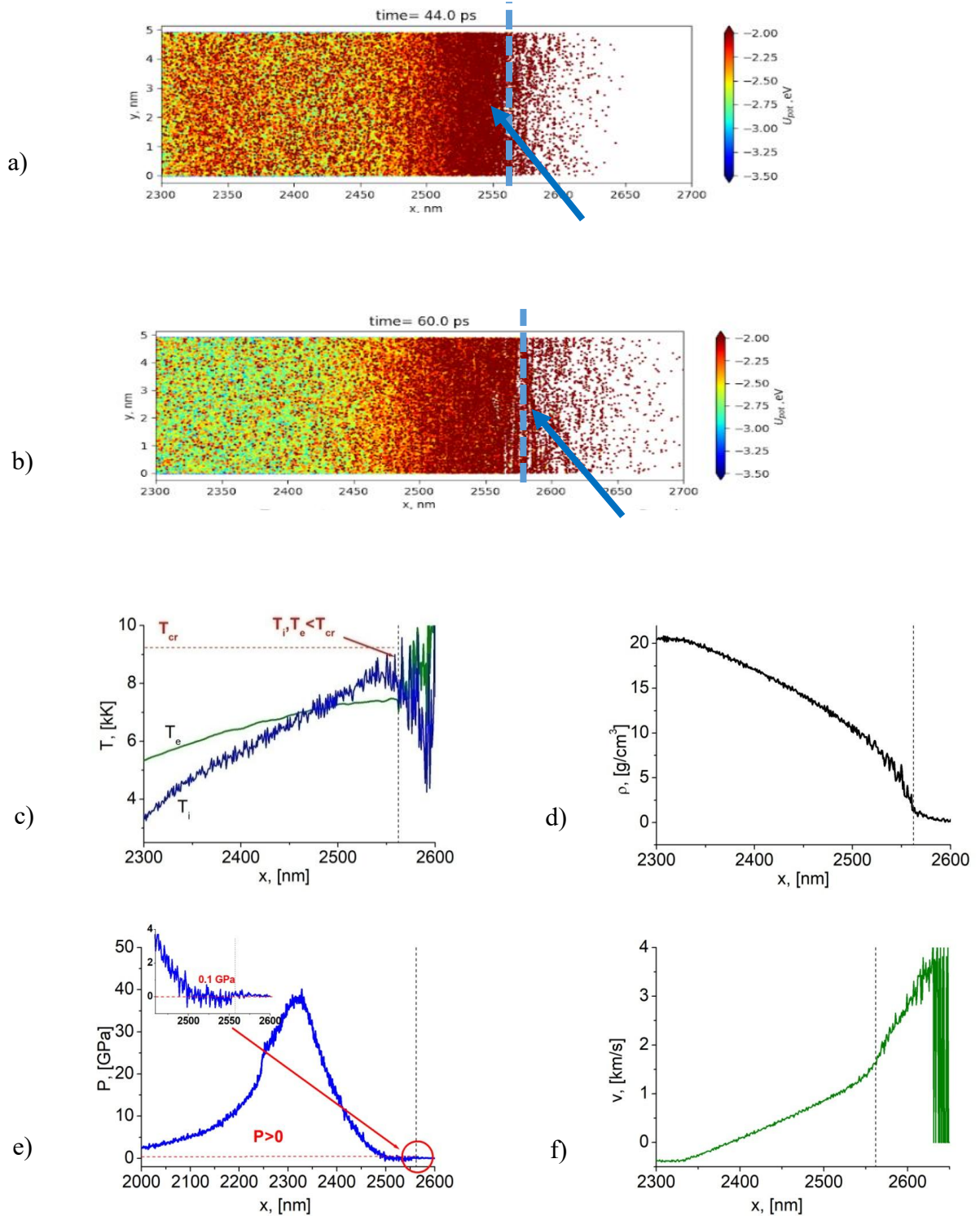


Рис.35. Фазовый взрыв (потенциал [125]). Пространственные профили:
 а) потока частиц (скриншот) на момент $t = 44$ пс, б) потока частиц
 (скриншот) на момент $t = 60$ пс; пространственные профили на момент
 $t = 44$ пс, с) температур T_e , T_i , д) плотности ρ , е) давления P , ф) скорости v .

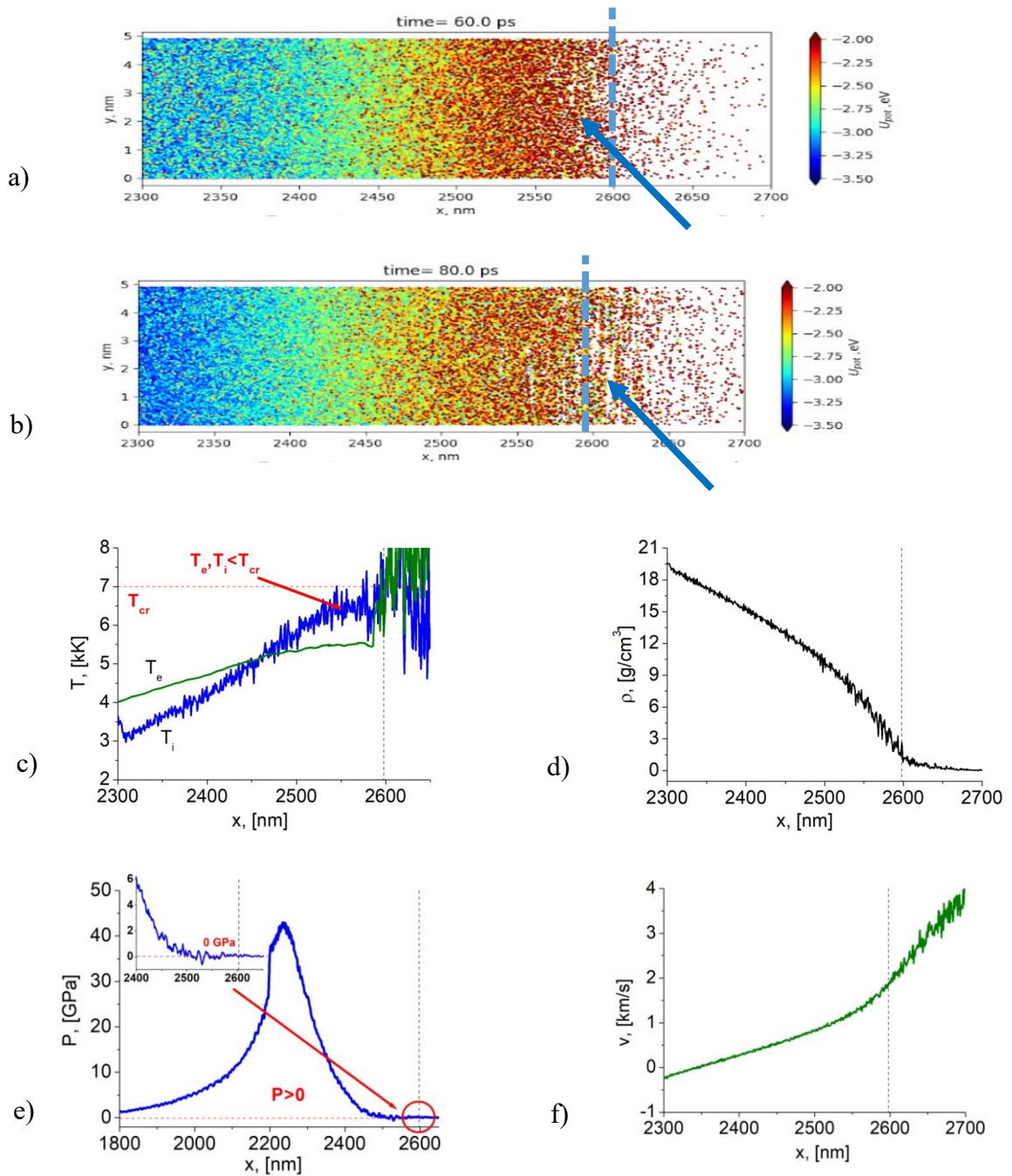


Рис.36 Фазовый взрыв (потенциал [79]). Пространственные профили: а) потока частиц (скриншот) на момент $t = 60$ пс, б) потока частиц (скриншот) на момент $t = 80$ пс; пространственные профили на момент $t = 60$ пс, с) температур T_e , T_i , д) плотности ρ , е) давления P , ф) скорости v .

Описанные выше процессы, такие как закритический разлёт и фазовый взрыв, играют ключевую роль в процессе лазерной абляции. В результате закритического разлета образуются мелкие наночастицы, а фазовый взрыв

приводит к появлению более крупных частиц. Понимание этих процессов необходимо для контроля характеристик удаляемого материала при генерации наночастиц.

4.6.3. Механический откол.

После завершения быстрых процессов лазерной абляции появляется более медленный нетепловым процесс - механический откол вещества. 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 сжатия, распространяющуюся 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 рассматриваемого в данной работе режима с учетом интенсивности и размеров образца механические отколы могут возникать только в жидкой фазе.

Процесс механического откола, полученный с помощью моделирования, представлен на рис. 37 для потенциала [125] и на рис. 38 для потенциала [79].

Для потенциала [125] в момент времени $t = 72$ пс на графике давления P (рис. 37е) видна волна отрицательного давления (волна разгрузки) вблизи облучаемой поверхности. На графике пространственного распределения частиц (рис. 37а) стрелками указаны те места с отрицательным давлением, где впоследствии возникают отколы.

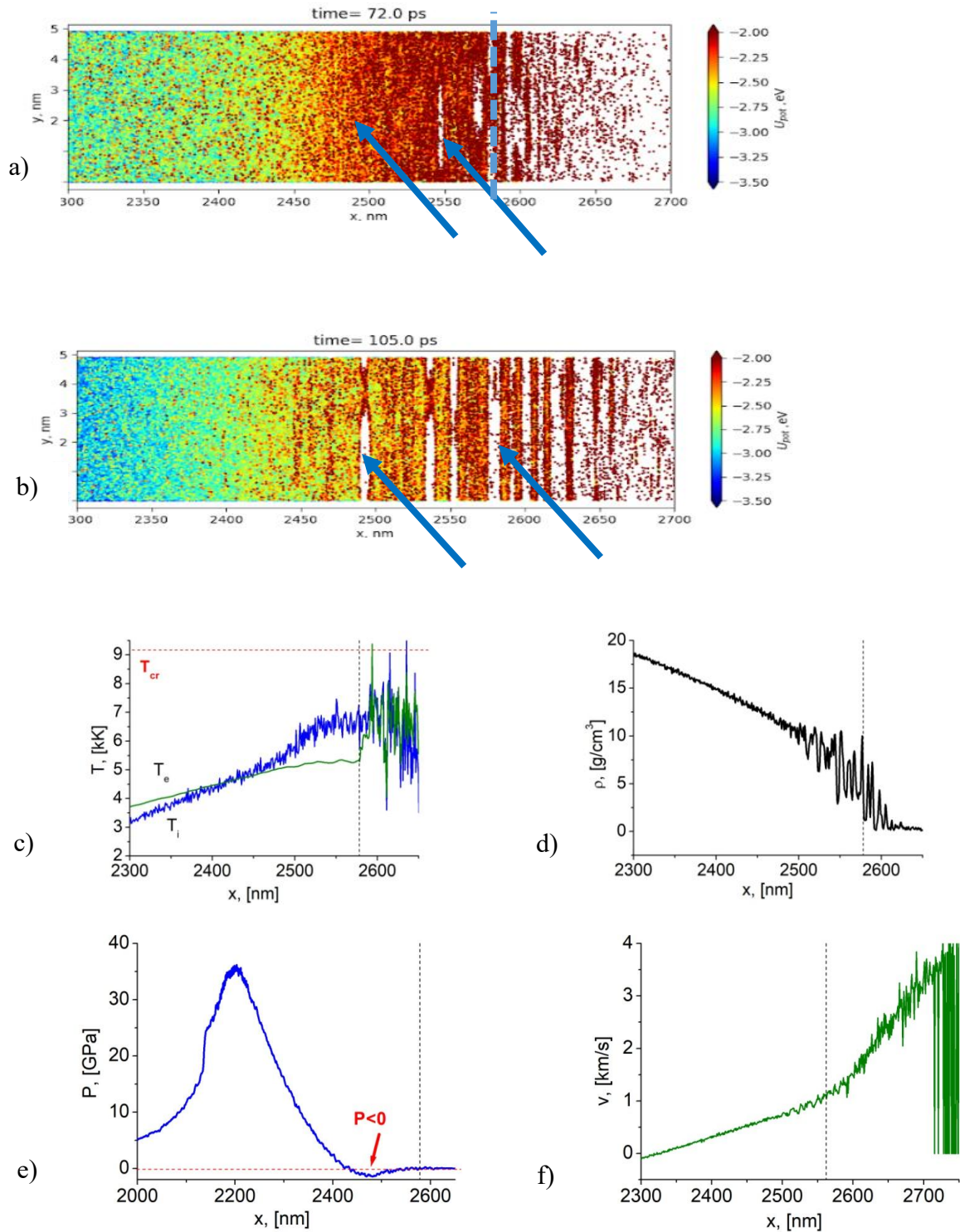


Рис.37. Механический откол (потенциал [125]). Пространственные профили: а) потока частиц (скриншот) на момент $t = 72$ пс, б) потока частиц (скриншот) на момент $t = 105$ пс; пространственные профили на момент $t = 72$ пс; с) температур T_e , T_i , д) плотности ρ , е) давления P , ф) скорости v .

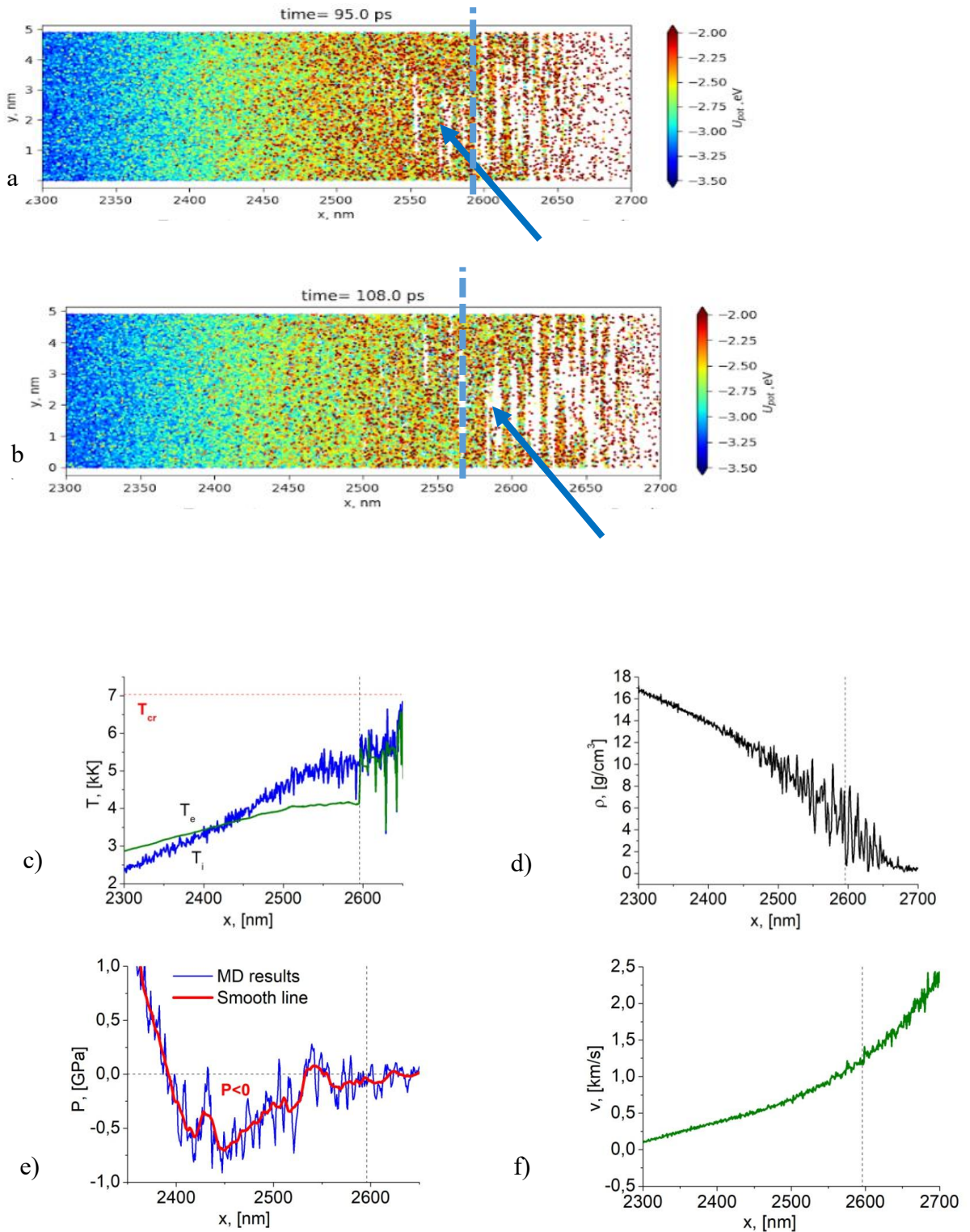


Рис.38. Механический откол (потенциал [79]). Пространственные профили: а) потока частиц (скриншот) на момент $t = 95$ пс, б) потока частиц (скриншот) на момент $t = 160$ пс; пространственные профили на момент $t = 95$ пс; в) температур T_e , T_i , г) плотности ρ , д) давления P , е) скорости v .

Волна отрицательного давления приводит в момент $t = 105$ пс к отколам более крупных фрагментов вещества (рис. 37b), чем в случае фазового взрыва. Скорость частиц на границе вещества $v \approx 1.1$ км/с (рис. 37f).

Аналогично, при расчетах с потенциалом [79] на графике давления P (рис. 38e) видна волна отрицательного давления, которая приводит к образованию полости в веществе. В момент времени $t = 90$ пс в отмеченных стрелками местах (рис. 38a) давление отрицательно. В момент $t = 108$ пс в этих местах образовались пустоты (рис. 38b), развитие которых приводит к отколам крупных фрагментов вещества. Скорость вылетающих с поверхности фрагментов $v \approx 1.2$ км/с (рис. 38f).

Следовательно, при моделировании с обоими потенциалами [79, 125], при воздействии лазерного импульса на металл возникает последовательность таких механизмов абляции, как закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол с небольшим запаздыванием $\approx 20 - 60$ пс при использовании потенциала [79].

Описанные процессы (закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол) приводят к образованию фрагментов вещества различного размера, от одиночных атомов до небольших наноразмерных фрагментов. В случае закритического разлета скорость вылетающих частиц более $1.8 - 1.9$ км/с, при механическом отколе скорость снижается и составляет $1.1 - 1.2$ км/с в зависимости от потенциала. Моделирование с использованием обоих потенциалов показало, что при отколах, вызванных волной отрицательного давления, частицы отделяются с меньшей скоростью.

4.7. Сравнение результатов моделирования между собой для двух потенциалов и с экспериментальными данными.

Одной из наиболее важных проблем является верификация полученных результатов моделирования и их валидация, подтверждаемая экспериментальными данными.

4.7.1. Временные зависимости количества отколотого вещества.

С помощью моделирования высокоскоростной лазерной абляции золота с использованием комбинированной континуально-атомистической модели с межчастичными потенциалами взаимодействия [79, 125] проведено исследование зависимости количества удаленного вещества от времени. Вычислено количество удаленного вещества для каждого из исследованных ранее механизмов абляции за критического разлета, фазового взрыва, и более медленного - механического откола. Результаты исследования представлены на рис. (39, 40).

На (рис. 39 а, б) представлены временные зависимости ионной T_i и электронной T_e температур. Из рисунков видно, что температуры уравниваются в момент $t \approx 25$ пс при моделировании с обоими потенциалами [79, 125]. Выравнивание температур происходит после за критического разлета, начало которого для потенциала [125] отмечается в $t = 12$ пс (рис. 39), а для потенциала [79] – в $t = 20$ пс.

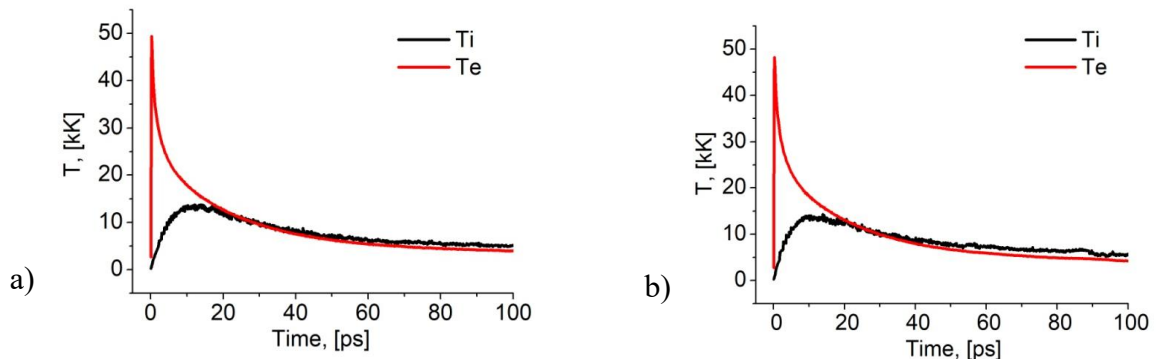


Рис. 39. Временные профили электронной и ионной температур на поверхности мишени для потенциалов а) [79] и б) [125].

На рис. 40 представлены временные зависимости основного выноса вещества, полученные по результатам моделирования с потенциалами [79] и [125]. Общее количество отколотого вещества для потенциала [79] составило 245 нм, а для потенциала [125] – 162.5 нм. В процессах за критического разлета и фазового взрыва для [79] отколослось 12 нм, что составляет 4.8% от общего количества отколотого вещества, для [125] 11.5 нм, что составляет

7%. При этом основной вынос вещества в обоих случаях происходит с момента $t \approx 70$ пс. В этот момент уже закончились и импульс $t > \tau$, и быстрые тепловые процессы. Всё дальнейшее удаление вещества происходит уже за счет механического откола. Из представленной временной зависимости толщины отколотого вещества для результатов моделирования с потенциалом [79] (рис. 40) можно видеть, что за время $t = 25$ пс (выравнивания T_i и T_e) толщина откола составила ~ 1.1 нм, что составляет 0.4% от общего количества отколывшегося вещества (245 нм). Для результатов с потенциалом [125] за $t = 25$ пс толщина откола составила ~ 0.7 нм, что также составляет 0.4% от всего количества вещества (162.5 нм), отколывшегося под воздействием лазерного излучения.

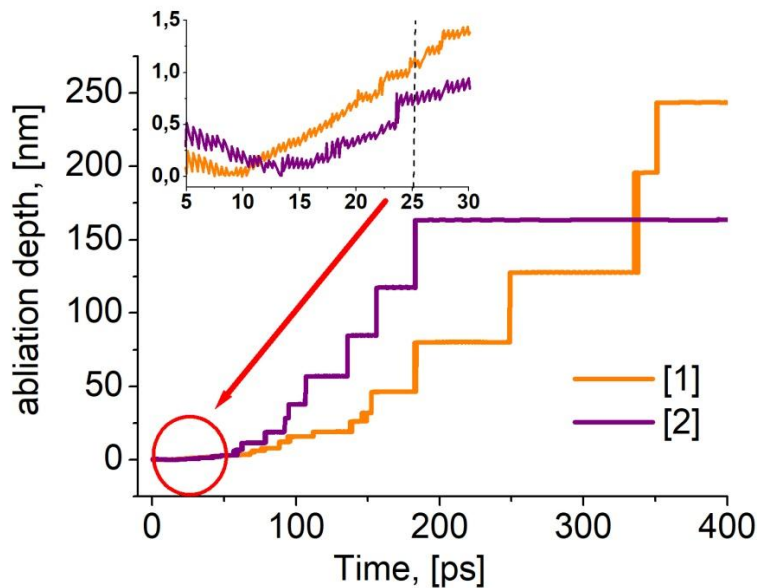


Рис.40. Временные профили количества удаленного вещества для $F = 2$ Дж/см² для потенциалов 1-[79] и 2-[125].

Следовательно, для обоих потенциалов при флюенсе $F = 2$ Дж/см² основной вынос вещества с поверхности металла происходит за счет механизма механического откола.

4.7.2. Влияние флюенса на количество удаленного вещества.

Расчеты толщины удаленного вещества проводились с обоими потенциалами взаимодействия для разных значений флюенса F лазерного импульса. Полученные зависимости и результаты экспериментальных данных [126] представлены на рис.41. При значениях флюенса менее 1 Дж/см² заметного выноса вещества не было. При флюенсе $F = 1$ Дж/см² значение толщины отколотого вещества, полученного по результатам моделирования с потенциалом [79] составляет 96 нм, что близко к экспериментальному значению 105 нм [126]. Отличие составляет 8.5%. Заметим, что при том же флюенсе ($F = 1$ Дж/см²) по результатам моделирования с потенциалом [125] отколов не наблюдалось. При $F=1.1$ Дж/см² для потенциала [125] толщина отколотого вещества составила 87.9 нм. С увеличением флюенса количество удаленного вещества при моделировании с потенциалом [125] ближе к экспериментальным значениям, чем с потенциалом [79]. При приближении к флюенсу $F = 3$ Дж/см² толщина отколов по результатам с потенциалом [125] отличается от экспериментальных данных на несколько процентов, в то время как толщина отколов по результатам с потенциалом [79] значительно превышает как результаты с потенциалом [125], так и результаты эксперимента [126] (рис. 41).

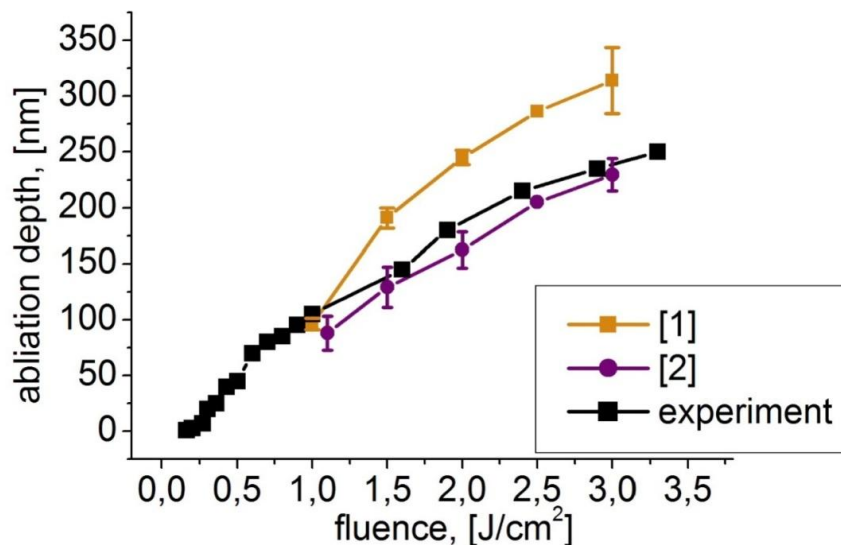


Рис. 41. Количество удаленного вещества в зависимости от флюенса для потенциалов 1-[79] и 2-[125] и эксперимента [126].

Из пункта 4.7.1. следует, что глубина абляции в рассматриваемых воздействиях в основном зависит от процесса механического откола, а он происходит при невысоких температурах, близких к температурам фазового перехода. Следовательно, потенциал [125] лучше описывает процессы в веществе в этой области.

Из проведенной валидации и верификации потенциалов [79] и [125], следует, что потенциал [125] лучше согласуется с экспериментальными данными по количеству отколотого вещества.

5. Заключение

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

1. Были 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 К до 5700 К, 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: $T_{cr} = 7000 \pm 80 \text{ K}$, $\rho_{cr} = 3.85 \pm 0.16 \text{ g/cm}^3$, $P_{cr} = 134 \pm 14 \text{ MPa}$. Критические параметры меди: $T_{cr} = 6550 \pm 90 \text{ K}$, $\rho_{cr} = 1.895 \pm 0.08 \text{ g/cm}^3$, $P_{cr} = 160 \pm 12 \text{ MPa}$.

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 [32, 33]. Основное отличие модифицированной модели состоит в учёте конвективного механизма переноса энергии в электронной подсистеме. Соответственно, основной вычислительной особенностью комбинированной модели (24) – (26) в односкоростном приближении является наличие конвективного слагаемого $\frac{\partial(\varepsilon_e^{ne} u)}{\partial x}$ в континуальном уравнении (24).

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 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 [79] и [125] между собой и с экспериментальными данными [126]. Показано, что потенциал [125] 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 «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.

6. Приложение.

Потенциалы взаимодействия частиц.

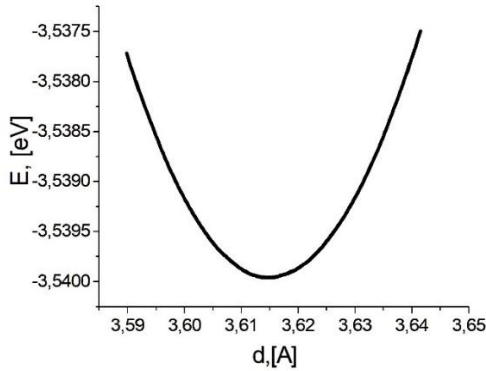
В данной работе использовались потенциалы «погруженного атома» ЕАМ. В них энергия всей системы состоит как из энергий парного взаимодействия атомов $\varphi(r_{ij})$, так и из энергии, при которой каждый атом взаимодействует с электронной плотностью, создаваемой другими атомами. Выражение для энергии принимает следующий вид:

$$E_{tot} = \sum_i f(\rho_i) + \sum_{i<j} \varphi(r_{ij}), \quad \rho_i = \sum_{k \neq i} n(r_{ik}),$$

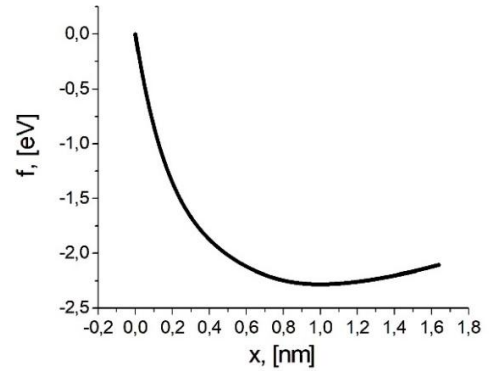
где $\varphi(r_{ij})$ - парный потенциал, $f(\rho_i)$ - функция «погружения» i -ого атома, которая создается функциями плотности других атомов, $n(r_{ik})$ – функция плотности. Для функций $\varphi(r)$, $f(r)$, $\rho(r)$ подбираются различные параметры

так, чтобы их значения были близки к некоторым экспериментальным данным.

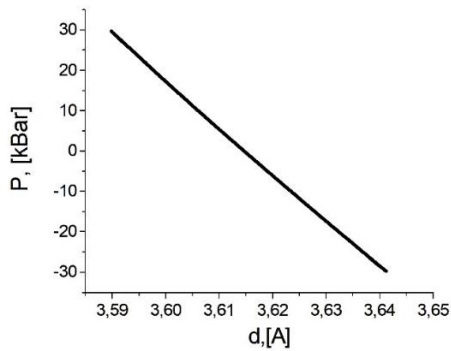
В пакете LAMMPS, потенциалы, используемые в диссертации, приводятся в виде таблиц значений для функций $\varphi(r)$, $f(r)$, $\rho(r)$. Ниже на рисунках 42-44 приводятся графики этих функций, а также для функций полной энергии $E_{tot} = E$ и давления P от постоянной решетки d .



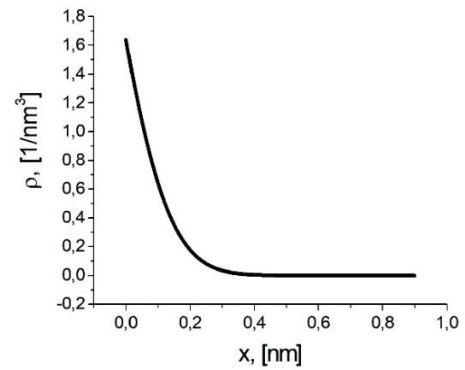
а) График зависимости $E(d)$.



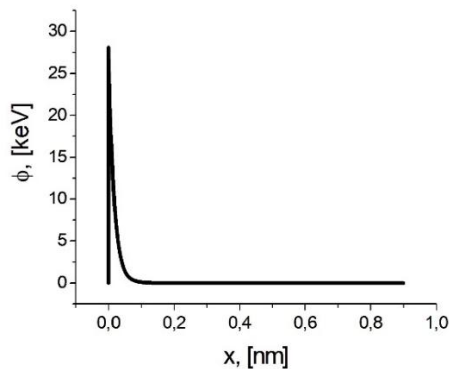
б) График зависимости $f(r)$.



в) График зависимости $P(d)$.



г) График зависимости $\rho(r)$.



д) График зависимости $\varphi(r)$.

Рис. 42(а-д). Графики основных характеристик для потенциала [78].

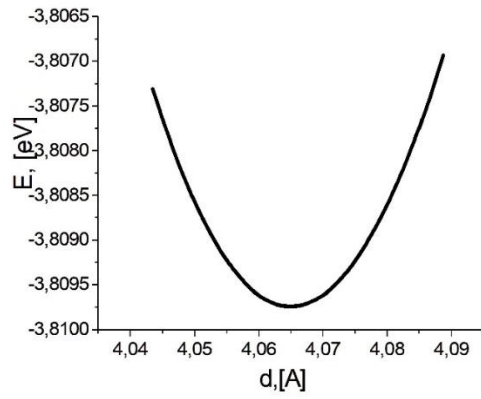
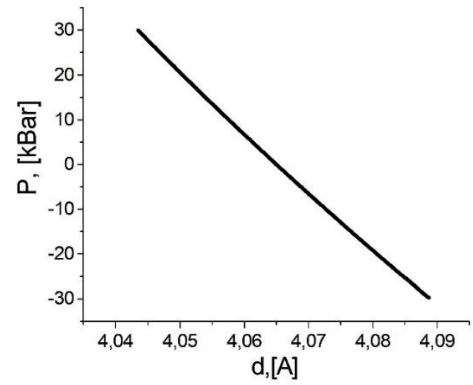
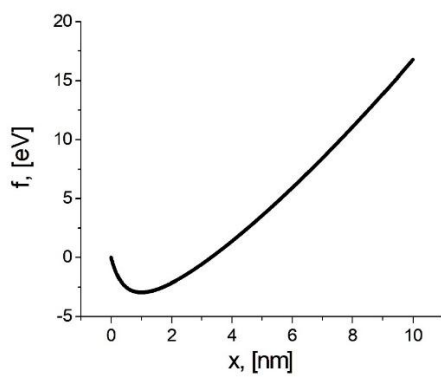
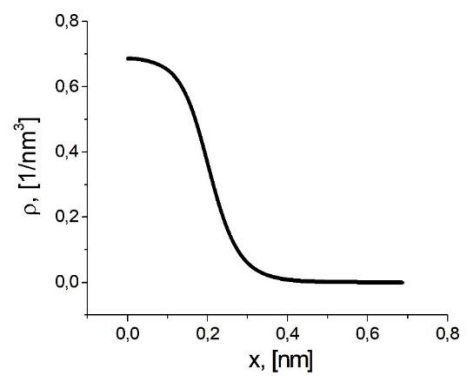
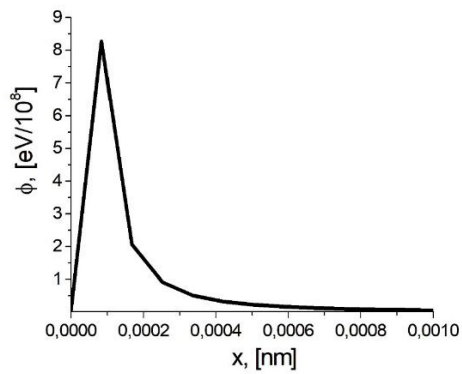
а) График зависимости $E(d)$.б) График зависимости $P(d)$.в) График зависимости $f(r)$.г) График зависимости $\rho(r)$.д) График зависимости $\varphi(r)$.

Рис. 43(а-д). Графики основных характеристик для потенциала [79].

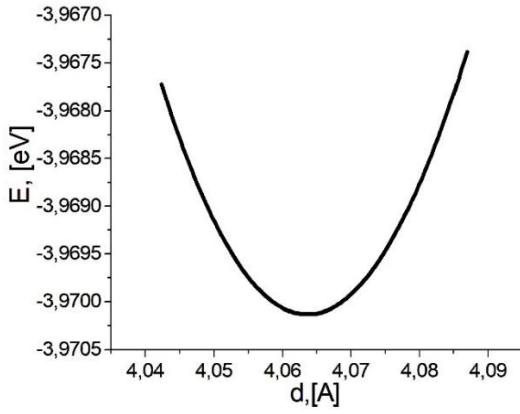
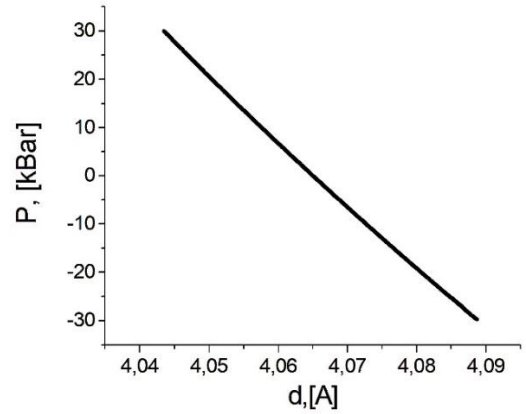
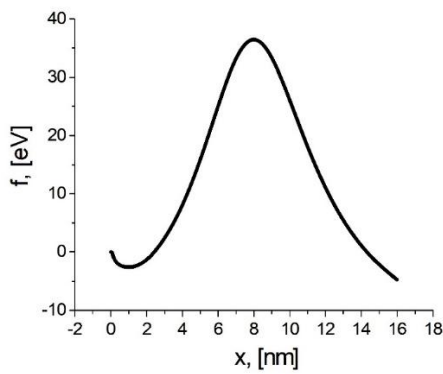
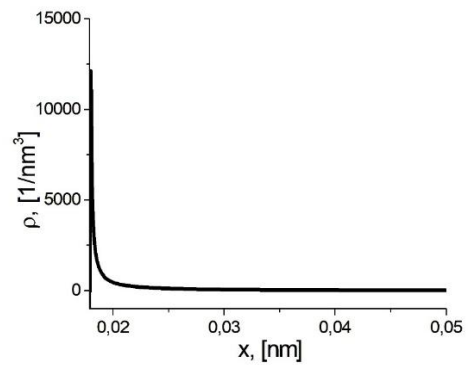
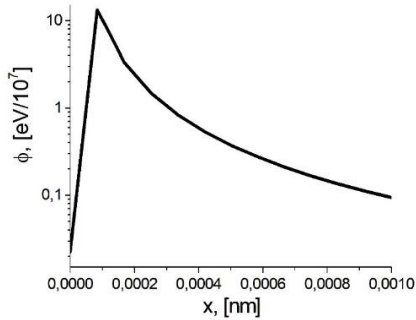
а) График зависимости $E(d)$.б) График зависимости $P(d)$.в) График зависимости $f(r)$.г) График зависимости $\rho(r)$.д) График зависимости $\varphi(r)$.

Рис. 44(а-д). Графики основных характеристик для потенциала [125].

График зависимости $E(d)$ для всех потенциалов представляет собой параболу, минимальное значение которой соответствует значению равновесного размера решетки. Для выбранного потенциала для меди [78] $d=3.615$, для золота [79] $d=4.065$, для золота [125] $d=4.063$. Графиком

зависимости $P(d)$ является прямая. При увеличении давления значение размера решетки уменьшается.

7. Список литературы.

1. Louis C., Pluchery O. Gold Nanoparticles for Physics // Chemistry and Biology, 2012.
2. Din M.I., Rehan R. Synthesis, characterization, and applications of copper nanoparticles// Analytical Letters, 50(1), 2017, p. 50-62.
3. Al-Hakkani M. F. Biogenic copper nanoparticles and their applications: A review //SN Applied Sciences 2, 505, 2020.
4. Fernando S., Gunasekara T., Holto J. Antimicrobial Nanoparticles: applications and mechanisms of action// Sri Lankan Journal of Infectious Diseases, 8(1), 2-11, 2018.
5. Zhang J., Mou L., Jiang X. Surface chemistry of gold nanoparticles for health-related applications // Chem. Sci., 11, 2020, p. 923-936 <https://doi.org/10.1039/C9SC06497D>
6. Elahi N., Kamali M., Baghersad M.H. Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review. // Talanta. 2018. V. 184, p. 537-556. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.02.088>
7. Minakshi Das, Kyu Hwan Shim, Seong Soo A. An Dong Kee Yi Review on gold nanoparticles and their applications // Toxicology and Environmental Health Sciences 3, 2011, p.193–205.
8. Lu Z. R., Sakuma S., Nanomaterials in Pharmacology, 1st edn. // Humana Press, Clifton, 2016, p. 87–111
9. Shafeev G.A., Rakov I.I., Ayyyzhy K.O., Mikhailova G.N., Troitskii A.V., Uvarov O.V. Generation of Au nanorods by laser ablation in liquid and their further elongation in external magnetic field // Applied Surface Science, V. 466, 2019, p. 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.062>

10. Banerjee S., Roy S., Chen J.W., Chakravorty D., Magn. J. Magnetic properties of oxide-coated iron nanoparticles synthesized by electrodeposition // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 219 (1), 2000, p. 45-52.
11. Abdul-Razzaq W., Seehra M.S. // *Phys. Status Solidi A* 193, 94, 2002.
12. Noel S., Hermann J., Itina T. Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals // *Applied Surface Science* 253, 2007, p. 6310–6315
13. Seung H. Ko, Yeonho Choi, David J. Hwang, and Costas P. Grigoropoulou. Nanosecond laser ablation of gold nanoparticle films // *Applied physics letters* 89,141126, 2006.
14. Eliezer S., Eliaz N., Grossman E., Fisher D., Gouzman I., Henis Z., Pecker S., Horovitz Y., Fraenkel M. Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses // *Physical review B* 69, 144119, 2004.
15. Mazhukin V.I., Mazhukin A.V., Lobok M.G. Comparison of Nano- and Femtosecond Laser Ablation of Aluminium // *Laser Physics*, v. 19, № 5, 2009, p. 1169 - 1178. <https://doi.org/10.1134/S1054660X0905048X>
16. Amoruso S., Bruzzese R., Vitiello M., Nedialkov N. N., Atanasov P. A. Experimental and theoretical investigations of femtosecond laser ablation of aluminum in vacuum. // *J. Appl. Phys.* 98, 044907, 2005. <https://doi.org/10.1063/1.2032616>
17. Komashko A.M., Feit M.D., Rubenchik A.M., Perry M.D., Banks P.S. Simulation of material removal efficiency with ultrashort laser pulses. // *Applied Physics A Materials Science and Processing*, 1999. <https://doi.org/10.1007/s003399900217>
18. Robinson C. M. Modelling of Laser Spall Experiments on Aluminium // *AIP Conf. Proc.* 620, 1359, 2002. <https://doi.org/10.1063/1.1483791>
19. Иногамов Н.А., Жаховский В.В., Хохлов В.А. Физические процессы при лазерной абляции в жидкость. // *Письма в ЖЭТФ*, т.115, в. 1, 2022, с. 20 – 27.

20. Pariz I., Goel S., Nguyen D. T., Buckeridge J., Zhou X. A critical review of the developments in molecular dynamics simulations to study femtosecond laser ablation. // *Materials Today: Proceedings*, Vol. 64, No. 3, 2022, p. 1339-1348. (doi: 10.1016/j.matpr.2022.03.723)
21. Mazhukin V.I., Demin M.M., Shapranov A.V. High-speed laser ablation of metal with pico- and subpicosecond pulses. // *Applied Surface Science*. V.302, 2014, p. 6-10. [https://doi.org/ 10.1016/j.apsusc.2014.01.111](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.111)
22. Jia Xiao, Zhao Xin. Numerical study of material decomposition in ultrafast laser interaction with metals. // *App. Surf. Sci.* V. 463, 2019, p. 781–790. [https://doi.org/ 10.1016/j.apsusc.2018.08.225](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.225)
23. Mazhukin, V.I., Demin, M.M., Shapranov, A.V., Mazhukin, A.V. Role of electron pressure in the problem of femtosecond laser action on metals. // *Applied Surface Science*, Vol. 530, 147227, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147227>
24. Yuan, W., Sizyuk, T. Ablation study in gold irradiated by single femtosecond laser pulse with electron temperature dependent interatomic potential and electron - phonon coupling factor. *Laser Physics*, 31(3), 036002, 2021. <https://doi.org/10.1088/1555-6611/abdcb8>
25. Norman, G.E., Starikov, S.V., Stegailov, V.V. Atomistic simulation of laser ablation of gold: Effect of pressure relaxation. // *J. Exp. Theor. Phys.* 114, 2012, p. 792–800. <https://doi.org/10.1134/S1063776112040115>
26. 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>
27. Fokin V.B., Povarnitsyn M.E., Levashov P.R. Simulation of ablation and plume dynamics under femtosecond double-pulse laser irradiation of aluminum: Comparison of atomistic and continual approaches. // *Applied Surface Science*, 396, 2017, p.1802–1807. doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.208
28. 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

29. 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.

30. Schäfer C., Urbassek H. M., Zhigilei L. V. Metal ablation by picosecond laser pulses: A hybrid simulation. // Physical Review B, 66(11), 2002. doi:10.1103/physrevb.66.115404

31. Ivanov D. S., Zhigilei L. V. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films. // Physical Review B, 68(6), 2003. doi:10.1103/physrevb.68.064114

32. Anisimov S. I., Kapeliovich B. L., Perel'man T. L., Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses // Sov. Phys. JETP, 39, 1974, p. 375–377.

33. Zhigilei L. V, Itina Z., Ivanov D. S. Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion. // The Journal of Physical Chemistry C, 113(27), 2009, p. 11892–11906. doi:10.1021/jp902294m

34. Gan, Y., Chen, J. K. Integrated continuum-atomistic modeling of nonthermal ablation of gold nanofilms by femtosecond lasers. // Applied Physics Letters, 94(20), 201116, 2009. doi:10.1063/1.3142878

35. Meng Yu, Gong An, Chen Z., Wang Q., Guo J., Li Z., Li J. Atomistic-Continuum Study of an Ultrafast Melting Process Controlled by a Femtosecond Laser-Pulse Train. // Materials, 17(1), 185, 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17010185>

36. Wu C., Christensen M. S., Savolainen J.-M., Balling P., Zhigilei L. V. Generation of subsurface voids and a nanocrystalline surface layer in

femtosecond laser irradiation of a single-crystal Ag target. // *Physical Review B*, 91(3), 2015. doi:10.1103/physrevb.91.035413

37. Singh J.K., Adhikari J., Kwak S.K., Vapor–liquid phase coexistence curves for Morse fluids. // *Fluid Phase Equilib.*, 248, 2006, p. 1-6.

38. Minakov D. V., Paramonov M. A., Levashov P. R., Consistent interpretation of experimental data for expanded liquid tungsten near the liquid-gas coexistence curve. // *Physical Review B* 97, 024205, 2018. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.024205>

39. Minakov, D. V., M. A. Paramonov, and P. R. Levashov, Thermophysical properties of liquid molybdenum in the near-critical region using quantum molecular dynamics. // *Physical Review B* 103, 18, 184204, 2021.

40. Paramonov, M. A., et al. // Ab initio inspection of thermophysical experiments for zirconium near melting. // *Journal of Applied Physics* 132, 6, 2022.

41. Desgranges Caroline, Widhalm Leanna, and Delhommel le Jerome. Scaling Laws and Critical Properties for FCC and HCP Metals // *J. Phys. Chem. B*, 2016, p. 1-24.

42. Mazhukin V.I., Samokhin A.A., Demin M.M., Shapranov A.V. Explosive boiling of metals upon irradiation by a nanosecond laser pulse // *Quantum Electronics*, v.44, №4, 2014, p.283–285.

43. Zhukhovitskii D. I., Zhakhovsky V. V. Thermodynamics and the structure of clusters in the dense Au vapor from molecular dynamics simulation // *J. Chem. Phys.*, v.152, 224705, 2020. doi: 10.1063/5.0010156

44. Brown T.M., Adams J.B., EAM calculations of the thermodynamics of amorphous copper, // *J. of Non-Crystalline Solids*, 180, 1995, p. 275-284

45. Мажукин В.И., Шапранов А.В., Пережигин В.Е. Математическое моделирование теплофизических свойств, процессов нагрева и плавления металлов методом молекулярной динамики // *Mathematica Montisnigri*, 24, 2012, p.47-66.

46. Migdal K.P., Petrov Yu.V., Il'nitsky D.K., Zhakhovsky V.V., Inogamov N.A., Khishchenko K.V., Knyazev D.V., Levashov P.R., Heat conductivity of copper in two-temperature state // *Appl. Phys. A*, 122(4), 408, 2016.
47. Mirwald P.W., Kennedy G.C., The melting curve of gold, silver and copper to 60-kbar pressure: a reinvestigation // *J. Geophys. Res.* 84, 6750, 1979.
48. Belonoshko A.B., Ahuja R., Eriksson O., Johansson B., Quasi ab initio molecular dynamic study of Cu melting // *Phys. Rev. B*, 61, 3838, 2000.
49. Brand H., Dobson D.P., Vocadlo L., Wood I.G., Melting curve of copper measured to 16GPa using a multi-anvil press // *High Pressure Res.*, 26, 185, 2006.
50. Wang S., Zhang G., Liu H., Song H., Modified Z method to calculate melting curve by molecular dynamics // *J. Chem. Phys.*, 138, 134101, 2013.
51. Luo S., Strachan A., Swift D., Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system // *J. Chem. Phys.*, 120, 11640, 2004.
52. Morris J.R., Wang C.Z., Ho K.M., Chan C.T., Melting line of aluminum from simulations of coexisting phases // *Phys. Rev. B*, 49, 3109, 1994.
53. Wu Y.N., Wang L.P., Huang Y.S., Wang D.M., Melting of copper under high pressures by molecular dynamics simulation // *Chem. Phys. Lett.*, 515, 2011, p.217–220.
54. Cahill J.A., Kirshenbaum A. D., The density of liquid copper from its melting point (1356K) to 2500K and an estimate of its critical constants // *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p.1080–1082.
55. Assael M.J., Kalyva A.E., Antoniadis K.D., Banish R.M., Egry I., Wu J., Kaschnitz E., Wakeham W.A. Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin // *J. of Phys. and Chem. Reference Data*, 39,033105, 2010.
56. Мажукин В. И., Королева О. Н., Демин М. М., Алексашкина А. А. Неравновесные характеристики теплообмена меди в широком температурном

диапазоне. //Математическое моделирование, т. 34, № 10,2022, с. 65–80 <https://doi.org/10.20948/mm-2022-10-04>

57. 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.

58. Arblaster J.W., Thermodynamic properties of gold // J. Phase Equilibria Diffusion 37, 2016,p.229–245.

59. Tester J.W., Feber R.C., Herrick C.C., Calorimetric study of liquid gold// J. Chem. Eng. Data 13 (3), 1968, p.419–421.

60. Stepanyuk O. V., Alekseev D. B., Saletskii A. M., Calculation of the Thermodynamic Properties of Copper by Molecular Dynamics Simulation// Moscow Univ. Phys. 64, 226, 2009.

61. Sadigh B., Grimvall G., Molecular-dynamics study of thermodynamical properties of liquid copper// Phys. Rev. B, 54, 15742, 1996.

62. Schelling P. K., Phillpot S. R., Keblinski P., Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity // Phys. Rev. B, 65, 144306, 2002.

63. Zwanzig R. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics // Annu. Rev. Phys. Chem., 16, 1965, p.67-102.

64. Hu L., Evans W. J., Keblinski P., One-dimensional phonon effects in direct molecular dynamics method for thermal conductivity determination // J. Appl. Phys., 110, 113511, 2011.

65. Florian Müller-Plathe, A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity // J. Chem. Phys., 106, 6082, 1997.

66. Jüngst J., Knuth B., Hensel F. Observation of singular diameter in the coexistence curve of metals // Phys. Rev. Lett., v.55, 1985, p.2160–2163.

67. Hensel F., Marceca E., Pilgrim W.C. The metal-non-metal transition in compressed metal vapours // J. Physics: Condensed Matter, v.10, №49, 1998, p. 11395-11404. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/49/026>

68. Hensel F., Hohl G.F., Schaumlöffel D., Pilgrim W.C., Franck E.U. Empirical regularities in behaviour of the critical constants of fluid alkali metals // *Z. Phys. Chem.*, v.214, №6, 2000, p.823–831.
69. Fortov V.E., Dremin A.N., Leont'ev A.A., Evaluation of the parameters of the critical point// *High Temperature*, 13(5), 1975, p.984–992.
70. Ликальтер А.А., О критических параметрах металлов // *ТВТ*, 23:3 1985, p.465–471; *High Temperature*, 23(3), p.371–377, 1985.
71. Kulinskii V.L., Simple Geometrical Interpretation of the Linear Character for the Zeno-Line and the Rectilinear Diameter // *J. Phys. Chem. B*, 114, 2852, 2010.
72. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V. S. The Wide-Range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals. // *J. Phys. Chem. B*, 119 (35), 2015, p. 11825–11832.
73. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V.S., The similarity relations set on the basis of symmetrization of the liquid – vapor phase diagram. // *J. Phys. Chem. B*, 119, 8419, 2015.
74. Khomkin A.L., Shumikhin A. S. Critical points of metal vapors. // *JETP*, 121(3), 2015, p. 521- 528.
75. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R., Molecular dynamics with coupling to an external bath // *J. Chem. Phys.*, 81,1984, p.3684 – 3690.
76. Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities and other defects in metals. // *Phys Rev B*29, 6443, 1984.
77. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S., Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // *Physical Review B*, 33(12), 1986, p. 7983-7991. <https://doi.org/10.1103/physrevb.33.7983>
78. 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.

79. 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>
80. Мажукин В.И., Шапранов А.В. Молекулярно-динамическое моделирование процессов нагрева и плавления металлов. I. Модель и вычислительный алгоритм. // Препринт Института прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН, № 31, 2012, с.27. ISSN 2071 – 2898.
81. Verlet L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules // *Phys. Rev.*, 159, 1967, p. 98-103.
82. Samarskii A.A., Gulin F.I., Chislennyye metody, M.: Fizmatlit, 1989.
83. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comput. Phys.*, 117(1), 1995, p.1-19.
84. Физические величины. // Справочник под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З., М.: Энергоатомиздат, 1991.
85. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах // «Металлургия», 1989.
86. Wilde G., Mitsch C., Gijrler G.P., Willnecker R. Specific heat and related thermodynamic functions of undercooled Cu-Ni and Au melts. // *Journal of Non-Crystalline Solids* 205-207, 1996, p.425-429.
87. Ahmed E., Molecular dynamics study of thermal properties of noble metals // *Computational material science*, 31, 2004, p.309-316.
88. Kaschnitz E., Nussbaumer G., Pottlacher G., Jiiger H. Microsecond-Resolution Measurements of the Thermophysical Properties of Liquid Gold. // *International Journal of Thermophysics*, Vol. 14, No. 2, 1993.
89. Evans W., Koblinski P., Thermal conductivity of carbon nanotube cross-bar structures. // *Nanotechnology*, 21(47), 475704, (2010) doi: 10.1088/0957-4484/21/47/475704

90. 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.

91. 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.

92. 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.

93. 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, 2014, p. 56-76.

94. М.А. Анисимов, В.А. Рабинович, В.В. Сычев. “Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ”, М.: Энергоатомиздат (1990), 190 с, ISBN 5-283-00124-5

95. J.D. Van der Waals. “Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeïstoftoestand” (On the Continuity of the Gas and Liquid State), ACADEMISCH PROEFSCHRIFT (1873), Leiden, The Netherlands.

96. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит. 1961. 930с, с.292

97. Мартынюк М.М. Параметры критической точки металлов. // Ж. физ. химии, т.57, №. 4, 1983, с.810-821.

98. Boboridis K., Pottlacher G., Jager H., Determination of the Critical Point of Gold // International Journal of Thermophysics, Vol. 20, No. 4, 1999.

99. Pottlacher G., Schröer W. Estimation of critical data and phase diagrams of pure molten metals // High Temperatures, High Pressures, 2014, p.201-215.

100. Young D.A., Alder B.J., Critical point of metals from the van der Waals model // Physical Review A, 3(1), 1971, p.364-371.

101. Blairs S., Abbasi M.H. Internal-pressure approach for the estimation of critical-temperatures of liquid-metals // *Acustica*, vol.79, №1, 1993, p. 64-72.
102. Blairs S., Abbasi M.H. Correlation between surface tension and critical temperatures of liquid metals // *Journal of Colloid and Interface Science*, vol.304, 2006, p.549–553.
103. Khomkin A. L., Shumikhin A. S. The thermodynamics and transport properties of transition metals in critical point // *High Temp.- High Press.*, vol. 46, № 4-5, 2017, p.367-380.
104. Kaptay G. On the Order–Disorder Surface Phase Transition and Critical Temperature of Pure Metals Originating from BCC, FCC, and HCP Crystal Structures // *Int. J. Thermophys*, v.33, 2012, p.1177–1190.
105. Kanno, H. New empirical formula for estimating critical temperature of element from solid properties // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol.38, №8, 1976, p.1573-1575.
106. Likalter A. A., Equation of state of metallic fluids near the critical point of phase transition, *Phys. Rev. B*, 53, 4386, 1996.
107. Apfelbaum E.M., Vorob'ev V. S. The Wide-Range Method to Construct the Entire Coexistence Liquid–Gas Curve and to Determine the Critical Parameters of Metals. // *J. Phys. Chem. B*, 119 (35), 2015, p.11825–11832.
108. Likalter A.A., Critical points of metals of three main groups and selected transition metals// *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 311,2002, p. 137-149.
109. Альтшулер Л.В., Бушман А.В., Жерноклетов М.В. и др., Изэнтропы разгрузки и уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии // *ЖЭТФ*, 78(2), 1980, p.741-760.
110. Aleksandrov T., Desgranges C., Delhommelle J., Vapor–liquid equilibria of copper using hybrid Monte Carlo Wang—Landau simulations // *Fluid Phase Equilibria* 287, 2010, p.79–83.
111. Kaganov M I, Lifshitz I M, Tanatarov L. Relaxation between electron and the crystalline lattice. *Sov. Phys. JETP*, 4(2), 1957, p.173-178.

112. Lifshits, I. M., Kaganov, M. I., & Tanatarov, L. V. On the theory of radiation-induced changes in metals. *Journal of Nuclear Energy. Part A. Reactor Science*, 12(1-2), 1960, p. 69–78. doi:10.1016/0368-3265(60)90010-4
113. Anisimov S.I, Kapeliovich B.L, Perel'man T. Electron emission from metal surface exposed to ultrashort laser pulses. // *Sov. Phys. JETP*, vol. 39, 1974, p.375–377.
114. Alder BJ, Wainwright TE. Studies in molecular dynamics. I. general method. // *J. Chem. Phys.*, vol. 31, 1959, p. 459–466. <https://doi.org/10.1063/1.1730376>
115. Eidmann K, Meyer-ter-Vehn J, Schlegel T. Hydrodynamic simulation of subpicosecond laser interaction with solid-density matter. // *Phys. Rev. E*, vol.62, 2000, p. 1202–1214. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.1202>
116. 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*. Vol.101, 165140, 2020.
117. Mazhukin V.I., Demin M.M., Shapranov A.V. High-speed laser ablation of metal with pico- and subpicosecond pulses. // *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 302, 2014, 6–10.
118. Povarnitsyn M. E., Itina T. E., Sentis M., Khishchenko K. V., and Levashov P. R. Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals. // *Phys. Rev. B*, Vol. 75, 2007, 235414.
119. Voevodin A. F.; Goncharova, O. N. Method of splitting according to physical processes for numerical investigation of convection problems. (Russian. English summary) // *Zbl 1091.76538Mat. Model.* 13, № 5, 2001, p.90-96.
120. Ivanov D. S., Zhigilei L. V. Combined atomistic-continuum modeling of short -pulse laser melting and disintegration of metal films // *Physical Review B*. 2003. Vol. 68, no. 6. P. 064114.
121. 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.

122. Smirnov N. A. Copper, gold, and platinum under femtosecond irradiation: Results of first-principles calculations. // Phys. Rev. B. V. 101, 094103, 2020.

123. Mazhukin A.V., Koroleva O.N., Mathematical modeling of silver optical properties. *Mathematica Montisnigri* т. 24, 2012.

124. Migdal K. P., Il'nitsky D. K., Petrov Yu. V, mish 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.

125. 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, p.1-10. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1811.11990>

126. 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. // *Las. Phys.*, v.18, № 4, 2008, p.374-379. <https://doi.org/10.1134/s11490-008-4002-6>