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

Оглавление

Введение	4
1. Глава 1. Литературный обзор	. 16
1.1. Лазерная абляция металлов	. 16
1.2. Теплофизические свойства металлов	. 19
1.3. Критические параметры металлов	. 23
2. Глава 2. Определение теплофизических свойств металлов	. 25
2.1. Математическая формулировка задачи	. 25
2.2. Начальные условия для решения системы	. 26
2.3. Дополнительные условия для решения системы	. 26
2.4. Потенциалы взаимодействия частиц	. 27
2.5. Определение макроскопических величин	. 29
2.6. Решение системы	. 30
2.7. Программное обеспечение для моделирования	. 31
2.8. Барическая зависимость равновесной температуры плавления	. 31
2.8.1. Определение равновесной температуры плавления меди	. 32
2.8.2. Определение равновесной температуры плавления золота	. 34
2.8.3. Алгоритм определения удельной теплоты плавления	. 35
2.8.4. Удельная теплота плавления меди	. 36
2.8.5. Удельная теплота плавления золота	. 37
2.9. Определение энтальпии, линейного размера и плотности	. 39
2.9.1. Плотность меди.	. 39
2.9.2. Плотность золота	. 41
2.9.3. Линейный размер <i>L</i> ( <i>T</i> ) и коэффициент линейного расширения	
α(T) меди	. 43
2.9.4. Линейный размер $L(T)$ и коэффициент линейного расширения	
$\alpha(T)$ золота	. 45
2.9.5. Энтальпия и теплоемкость меди	. 48
2.9.6. Энтальпия и теплоемкость золота.	. 51
2.10. Теплопроводность.	. 54
2.10.1. Теплопроводность меди.	. 55
2.10.2. Теплопроводность золота	. 58
3. Глава 3. Определение критических параметров	. 61

3.	1. Опр	еделение критических параметров меди	62
	3.1.1.	Критическая плотность.	63
	3.1.2.	Критическая температура меди.	64
	3.1.3.	Критическое давление меди	65
	3.1.4.	Сравнение результатов моделирования с результатами работ	
	других	к авторов	66
3.	2. Опр	еделение критических параметров золота	67
	3.2.1.	Критическая плотность золота	69
	3.2.2.	Критическая температура золота	70
	3.2.3.	Критическое давление золота.	71
	3.2.4.	Сравнение с работами других авторов.	71
4.	Глава	4. Исследование механизмов ультракороткой лазерной абляци	ſИ
мета	ллов		72
4.1.	Описа	ние задачи	72
4.2.	Нерави	новесная комбинированная континуально – атомистическая	
мод	ель		74
4.3.	Облас	ть моделирования и граничные условия	75
4.4.	Алгор	итм численного решения	76
4.5.	Прогр	аммная реализация	81
4.6.	Резуль	ьтаты моделирования	83
4.	6.1. 3	акритический разлет	83
4.	6.2. Ф	азовый взрыв	86
4.	6.3. M	Іеханический откол	90
4.7.	Сравн	ение двух потенциалов между собой и с экспериментальными	
данн	ными		93
5.	Заклю	чение	96
6.	Списо	к литературы	99

#### 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, с помощью которой можно контролируемо получать наночастицы для целого ряда приложений.

Использование нанотехнологий BO многих отраслях научных исследований и инновационных технологических приложениях вызывает практический интерес исследователей. теоретический и Одним ИЗ перспективных направлений генерации наночастиц и нанокластеров является абляция материалов импульсами ультракороткой лазерная (фемтопикосекундной) длительности. 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 проблемах биомедицины. Специфические особенности благородных металлов вызывают интерес не только В различных приложениях, но И большой фундаментальный - в связи с быстрым развитием новых наноразмерных материалов. Наночастицы золота и меди обладают уникальными свойствами, что послужило основой для их возможного использования в целях тераностики в наномедицине. Поэтому актуальным является исследование условий получения наночастиц этих благородных металлов с управляемыми свойствами. Преимуществом генерации наночастиц посредством лазерной абляции является возможность их производства практически без примесей.

Однако разработка технологии получения наночастиц на основе этого способа затруднительна вследствие сложности И дороговизны экспериментальной оптимизации параметров синтеза. Поэтому ДЛЯ процесса применяют методы математического исследования данного 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. В последнее время разработаны комбинированные континуально-атомистические модели. объединяющие достоинства континуальных, позволяющих моделировать возбуждение ультракоротким электронное лазерным излучением, И атомистических, позволяющих отслеживать движение каждой молекулы или атома, моделировать детализированную абляцию и фазовые переходы после облучения мишени ультракороткими лазерными импульсами.

Особенностью ультракороткого (фемто-пикосекундного) лазерного воздействия на металлы является протекание всех процессов в условиях сильной термодинамической неравновесности, характеризующейся, В частности, наличием двух температур – электронной Т<sub>е</sub> для вырожденного газа свободных электронов и фононной T<sub>tat</sub> для кристаллической решетки. В проблемах математического моделирования наличие двух температур требует разделения и количественного определения всех термодинамических теплофизических характеристик И 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 Поэтому одной наиболее критической точки. ИЗ важных проблем математического моделирования является необходимость определения для каждой из подсистем теплофизических, оптических и термодинамических характеристик в широком диапазоне температур – от комнатной  $T_0 = 300 \ K$  до критической T<sub>cr</sub>. Экспериментальный подход определения свойств имеет ограничения из-за трудностей измерения, при температурах значительно превышающих температуру плавления  $T > T_m (T_m - \text{температура плавления}).$ Наблюдается также разброс значений в различных экспериментах. Поэтому известных данных становится недостаточно. С этим связано использование получения температурных зависимостей теоретического подхода для характеристик золота и меди. Широко применяемым инструментом теоретического подхода является атомистическое моделирование. Метод молекулярной динамики требует значительных вычислительных ресурсов. Однако он имеет важные преимущества, так как 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. Однако, это полуэмпирические потенциалы, которые имеют подгоночные параметры. Поэтому важной проблемой является выбор потенциала взаимодействия наиболее соответствующего 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 определены в диапазоне только от 0 до 50 кбар, для удельной теплоты плавления известно значение только для нулевого давления. Плотность, энтальпия и удельная теплоемкость меди в твердом и жидком состояниях измерялась в экспериментах многими авторами. Измерения плотности, энтальпии и теплоемкости кристаллической меди при T > 298.15 К проведены во многих работах. Для жидкой меди были получены данные по энтальпии и теплоемкости в широком интервале температур (1386 - 1887·K) и (1428 - 2007·K). Результаты тщательного анализа экспериментальных

данных из большого количества работ, приводятся в справочниках Халтгрина и JANAF. Плотность меди получена в эксперименте в широком диапазоне температуры  $300 \text{ K} \leq T \leq 5000 \text{ K}$ . 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<sub>m</sub>, 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 К, в промежутке от 100 К до 500 К и от 300 К до 1000 К.

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<sub>m</sub>, где T<sub>m</sub> 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  $\approx 0.25-0.7$  Дж/см<sup>2</sup>, в котором наблюдается откольная абляция за счет явлений разгрузки в расплаве вблизи облучаемой

поверхности. Однако сложные процессы, протекающие в зоне облучения, связанные с метастабильными перегретыми состояниями в твердой фазе и гомогенным механизмом плавления, изучены недостаточно. Проведение исследований затруднено экспериментальных слишком короткими временными масштабами протекающих процессов. В силу указанных ограничений актуальным становится применение теоретических подходов, наиболее распространенным которых ИЗ является математическое моделирование. В его основу положены современные континуальные и атомистические модели, численные методы и вычислительные алгоритмы. В последнее разработаны комбинированные континуальновремя объединяющие атомистические модели, достоинства континуальных моделей, электронное возбуждение позволяющих моделировать ультракоротким лазерным излучением, и атомистических, позволяющих отслеживать движение каждой молекулы ИЛИ атома, моделировать детализированную абляцию и фазовые переходы после облучения мишени ультракороткими лазерными импульсами.

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

Задачами исследования являются:

– Определение следующих характеристик золота И меди: барических зависимостей температуры  $T_m(P)$ плавления И удельной теплоты плавления  $L_m(P)$  в диапазоне 0 бар  $\leq P \leq 100$ кбар; температурных зависимостей энтальпии H(T), удельной теплоемкости C<sub>p</sub>(T), плотности  $\rho(T)$ , линейного размера I(T), коэффициента линейного расширения  $\alpha(T)$ , теплопроводности  $\lambda(T)$ 

в диапазоне 300 К  $\leq$  T $\leq$  5700 К; критические параметры T<sub>cr</sub>, P<sub>cr</sub>,  $\rho_{cr}$ . Верификация и валидация полученных результатов.

- исследование основных механизмов удаления вещества под действием лазерного импульса: закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол 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 околокритическую область.
- 2. Определены параметры критической точки меди и золота.
- 3. Исследованы потенциалы погруженного атома, использующиеся в моделировании механизмов ультракороткой лазерной абляции золота.
- Модифицирована односкоростная неравновесная двухтемпературная комбинированная континуально-атомистическая модель для исследования механизмов ультракороткой лазерной абляции золота.
- 5. В результате моделирования ультракороткой лазерной абляции получены и проанализированы основные механизмы откола вещества: закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол.

Проведено сравнение результатов глубины абляции при моделировании с использованием двух потенциалов с экспериментальными данными.

LAMMPS: возможности пакета лобавлен 6. Расширены модуль, реализующий комбинированную двухтемпературную модель с неявной разностной схемой с автоматическим выбором шага по времени для электронной температуры. В этом модуле возможен расчет с любой нелинейной формой коэффициентов. Также была произведена модификация существующего модуля "fix ave/chunk", сохраняющего файлы, позволяющая усредненные результаты В единообразно сохранять электронную температуру в файлы вместе с другими величинами для удобного построения графиков и видео.

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

Ультракороткая лазерная абляция является ИЗ наиболее одним перспективных направлений развития широкого спектра приложений в областях, различных таких как материаловедение, нанотехнологии, биомедицина и др. Поэтому возможность теоретического получения и детального исследования по результатам моделирования ультракороткой лазерной абляции золота основных механизмов откола: закритического разлета, фазового взрыва и механического откола имеет большое значение для многих перспективных приложений в электронике, физике, биологии,

медицине, будет способствовать оптимизации параметров лазерного синтеза наночастиц и кластеров.

Методология и методы исследования. Для определения теплофизических характеристик и критических параметров металлов использовали классический метод молекулярной динамики. Техническая реализация была осуществлена с помощью пакета молекулярной динамики Lammps (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator).

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

### Основные положения, выносимые на защиту

1. Впервые в широком диапазоне температуры  $300 \text{K} \le \text{T} \le 5700 \text{K}$ , включающем фазовый переход плавления-кристаллизации и околокритическую область, и давления  $0 \le P \le 100$  кбар методом молекулярной динамики определены следующие теплофизические и термодинамические характеристики меди и золота:

а) барические зависимости удельной теплоты плавления L<sub>m</sub>(P) и равновесной температуры плавления T<sub>m</sub>(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<sub>cr</sub>, ρ<sub>cr</sub>, P<sub>cr</sub> 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. Была модифицирована односкоростная неравновесная двухтемпературная комбинированная континуально-атомистическая модель, что впервые позволило получить и проанализировать следующие механизмы ультракороткой лазерной абляции золота: закритический разлет, фазовый взрыв и механический откол и выявить основной механизм удаления вещества с поверхности.

5. Был разработан 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 в файлы, позволяющая единообразно сохранять электронную температуру в файлы вместе с другими величинами для удобного построения графиков и видео

6. Валидация результатов моделирования проводилась с применением двух различных потенциалов для золота и позволила определить потенциал, лучше согласующийся с экспериментальными данными по глубине абляции, в рассматриваемом режиме воздействия.

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

Апробация результатов работы была проведена посредством 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, в том числе в 11 статьях в научных журналах, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук» ВАК.

Личный вклад. Все исследования и основные результаты, выносимые на защиту, показывают персональный вклад автора в опубликованные работы. 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 и выполнена интерпретация полученных данных. Все приведенные в диссертации результаты получены самим автором, либо в рамках сотрудничества.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Диссертация изложена на 110 страницах и содержит 40 рисунок.

В первой главе представлены описания исследований других авторов, проведенных по теме диссертации. Перечислены известные методы определения равновесной температуры плавления, теплоемкости и теплопроводности. Описаны 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 взаимодействия Представлены также потенциал частиц. алгоритмы определения полученные значения для барических зависимостей И равновесной температуры плавления и удельной теплоты плавления, температурных зависимостей энтальпии, теплоемкости, коэффициента линейного расширения, плотности и теплопроводности меди и золота.

В третьей главе приведены результаты моделирования определения параметров критической точки для меди и золота. 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

комбинированной континуально-атомистической модели постановка И граничные условия. Приведен алгоритм численного решения полученной уравнений блок-схема, реализацию системы И демонстрирующая 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 110 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., Шапранова А.В. за совместную продуктивную работу над текстами публикаций.

Автор выражает особую благодарность д.ф.-м.н. профессору Аптекареву А.И. за возможность осуществлять научную деятельность.

Автор благодарит весь коллектив сектора Моделирование воздействия концентрированных потоков энергии на вещество за внимательное отношение к научному труду.

Автор благодарен своим родным и близким за постоянную за моральную 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 является одним из наиболее перспективных способов получения И 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 пико секундной длительности [14, 15]. Ультракороткая (фемто и пико секундной 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 Известны некоторые исследования с другими металлами, стороны. 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 пико длительности 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]. Комбинированные объединяют достоинства континуальных, позволяющих моделировать возбуждение электронное ультракоротким лазерным излучением, И атомистических, позволяющих отслеживать движение каждой молекулы или атома, моделировать детализированную абляцию и фазовые переходы после облучения мишени ультракороткими лазерными импульсами.

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

температур двух подсистем - электронной и решёточной и, состоит из двух связанных нелинейных уравнений теплопроводности. Атомистическая MDмодель предполагает, что все частицы удовлетворяют второму закону Ньютона (уравнения движения атомов) и взаимодействию с ближайшими соседями рассматриваемого иона.

На ранней стадии исследований [31, 32], рассматривались умеренные режимы импульсного лазерного воздействия с достаточно большой временной шириной импульса ~ (0.5 – 200) пс, относительно невысокими значениями флюенса ~ (2×10-2 – 0.3) Дж/см<sup>2</sup> и интенсивности ~ (108 – 1011) Вт/см<sup>2</sup>. 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 ~ (50 – 200) фс при фиксированном значении флюэнса сопровождается ростом пиковой температуры электронов и уменьшением времени необходимого электронам для достижения пиковой температуры. Увеличение плотности энергии лазерного излучения в диапазоне ~ (1 – 50) Дж/см<sup>2</sup> при фиксированном значении ширины лазерного импульса может приводить к существенному росту температур электронов T<sub>e</sub> и решетки T<sub>i</sub>.

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 TTM-MD модели [33, 34, 35] в ионной подсистеме в силу атомистического представления вещества движение среды учитывается естественным образом и представляется в виде гидродинамической скорости и. В электронной подсистеме учёт движения

среды отсутствует, поскольку описание всех процессов ограничивается одним уравнением нелинейной теплопроводности. Учитывая использование односкоростного приближения, гидродинамическая скорость и должна обеих подсистемах TTM-MD фигурировать В 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  $\partial$ (Eeu)/ $\partial$ x [28].

В описанной выше двухтемпературной комбинированной модели возникают сложности: для применения молекулярной динамики необходимо знать потенциал 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. Ниже описаны известные теплофизические свойства.

# 1.2. Теплофизические свойства металлов.

Определение теплофизических свойств возможно с помощью метода молекулярной динамики, который получил широкое распространение для решения различных физических задач. Выделяется два основных метода моделирования: метод Монте-Карло [36, 37] и метод молекулярной динамики [38, 39]. Последние десятилетия молекулярно-динамическое моделирование получило широкое распространение для изучения свойств металлов.

Этот метод используется для определения равновесных [40, 41] и неравновесных [42] 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 околокритическую область.

При описании процессов фазового перехода 1 рода плавлениекристаллизация основными характеристиками являются температура плавления и теплота плавления. Обе характеристики зависят от внешнего давления. Также важными характеристиками вещества являются плотность, коэффициент линейного расширения, теплоемкость и теплопроводность, в широком температурном диапазоне, которые будут применяться для моделирования.

На данный момент известны некоторые данные теплофизических свойств.

Равновесная температура плавления меди и золота ранее получалась экспериментально [43], а также с помощью вычислительных методов, а именно метода молекулярной динамики [44]. 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 [44, 45] используется однофазный метод, состоящий в нагреве твердого тела до тех пор, пока оно не расплавится. В работе [44] фазовый переход определяется скачкообразными изменениями объема, структуры и коэффициента диффузии, в [46] для расчета температуры плавления используют z-метод, основанный на оценивании параметров линии плавления для состояния с сосуществующими фазами. В [45] наблюдается скачок в зависимости сопротивления от температуры. Авторы статьи [47] использовали метод гистерезиса, который заключается в определении температуры плавления из расчета температур максимального перегрева и переохлаждения по температурному гистерезису. В плане молекулярнодинамических расчетов этот метод является альтернативой двухфазного [48, 49], который основан на сосуществовании твердой и жидкой фаз.

Преимущество двухфазного метода состоит в том, что не требует сложных расчетов свободной энергии для различных фаз, а просто позволяет системе прийти в равновесие. В настоящей работе был выбран двухфазный метод сосуществования твердой и жидкой фаз для определения равновесной температуры плавления.

Для меди известны экспериментальные значения плотности [50, 51] экспериментальный подход имеет ограничения, прежде всего, по температурному диапазону. Плотность меди получена экспериментально [50] в широком диапазоне температур 300 К ≤ T ≤ 5000 К, но наблюдается разброс значений в различных экспериментах, что отмечено в [51].

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 приводит к необходимости рассматривать вещество отдельно в виде двух подсистем: решетки и электронов. В таких условиях вычисляются следующие важные 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 [52]. 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 [53, 54, 55]. С помощью моделирования авторы рассчитывали теплоемкость в более широком температурном диапазоне от 300 К до 1000 К [56], а также в диапазоне от 1400 К до 3400 К [57]. В последней работе значение теплоемкости не

изменяется от температуры. Однако, при воздействии лазера на металл температура металла значительно выше, чем в этих работах.

Для определения решеточной теплопроводности металлов используют неравновесные и равновесные методы. Существует несколько основных подходов: наиболее известным из равновесных являются метод Грино-Кубо [58, 59], из неравновесных - прямой метод [58, 60, 61], который аналогичен экспериментальному способу определения. Метод Грино-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 [58] существует эффекты конечного размера и необходимо очень большое время моделирования.

Прямой метод - неравновесный и требует меньше вычислительных затрат, также является наиболее наглядным и строится по алгоритму, похожему на алгоритм экспериментального определения коэффициента. Он 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 легко вычисляется коэффициент  $\kappa_{\text{lat}}$  при стационарном профиле температуры, зная значение теплового потока.

Однако, для вычисления градиента температуры необходимо не только получение стационарного теплового потока, но и уменьшение влияния размера на теплопроводность. Это возможно при линейном размере области большем, 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. Поэтому используется процедура масштабирования, заключающаяся в расчете зависимости коэффициента теплопроводности от длины области и последующей экстраполяции. Расчет происходит следующим образом:  $\kappa_{lat}$  вычисляется для нескольких размеров областей L<sub>n</sub>, затем строится график зависимости обратного коэффициента теплопроводности  $1/\kappa_{lat}$  от обратной длины  $1/L_n$ . Полученные данные  $1/L_n$  экстраполируются в 0, тем самым получается значение коэффициента теплопроводности  $\kappa_{lat}$  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 используется. При маленьких градиентах появляются большие флуктуации. Поэтому применяются температурные градиенты порядка (10<sup>9</sup> – 10<sup>10</sup>K/m), которые контролируются термостатом.

#### 1.3.Критические параметры металлов.

Так как описываемые выше теплофизические свойства необходимо определить с помощью моделирования в широком температурном диапазоне от начальной температуры (300 К) до критической, то важной задачей становится определение критических параметров металлов 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 бинодаль, занимает особое место в изучении параметров критической точки. Так как экстремум бинодали по температуре совпадает с экстремумом спинодали как раз в критической точке.

Свойства вещества в окрестности критической точки очень 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 [62, 63]. Также проведенное исследование сравнения поведения металлов цезия, рубидия и калия показывает сходство при приближении к критической точке [64]. 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 [65] используется принцип соответственных состояний. В нем энергия межчастичного взаимодействия задается в виде (из Фортова). 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 Метод позволяет находить лишь приближенные оценки значениями. критических параметров и может характеризовать только порядок величины.

В работе [66] 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 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 [67, 68, 69], основанные на принципах термодинамического подобия. В [67] Описывается связь линии критических параметров с линией (zeno-line) единичной сжимаемости. В [68] 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 [69] 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 [70]. Модель жидкости Ван-дер-Ваальса модифицируется более точным уравнением состояния для твердого тела.

Таким образом выше описаны методы расчета теплофизических свойств И критических параметров меди И золота, известные экспериментальные данные и данные других авторов, а также получение наночастиц методом лазерной абляции. В диссертации была поставлена определение следующая цель: 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, он 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<sub>i</sub>, радиус-вектор r<sub>i</sub> и скорость v<sub>i</sub>. Взаимодействие между собой атомов, а также их движения в пространстве подчиняются классическим уравнениям, а именно уравнениям Ньютона. Получается система дифференциальных уравнений. Для объекта, состоящего из N частиц, в этой системе будет 2N дифференциальных уравнений.

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

$$(1)$$

Здесь в правой части уравнений стоят  $\vec{F}_i^{ext}$ - сила взаимодействия с внешними полями,  $\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}_1...\vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}$  - сила взаимодействия между частицами, которая зависит от потенциальной энергии системы  $U(\vec{r}_1,...,\vec{r}_N)$ .

### 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 задается удвоенной, так как задается только кинетическая энергия образца, затем при релаксации часть кинетической энергии перейдет в потенциальную энергию, и температура станет равной T<sub>0</sub>. Процесс релаксации происходит в данном случае достаточно быстро и проводится с включенными термостатом и баростатом Берендсена [71].

# 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 представлен образец в форме параллелепипеда с размерами  $L_x \times L_y \times H$  по осям Ox, Oy, Oz соответственно.



Задание периодических «граничных» условий по оси Ох 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: 
$$\begin{cases} \vec{v}' = \vec{v} \\ x' = (x + L_x) \epsilon[0, L_x), \\ для - L_x \le x < 0 \\ y' = y \\ z' = z \end{cases}$$

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 возникают сложности при решении этого уравнения. 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 квантовомеханических характеристик. Так были разработаны парные потенциалы. В них энергия системы записывается в виде:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j} \varphi(r_j), \tag{2}$$

где  $\varphi(r_j)$ - парный потенциал,  $r_j$ - координата j-ой частицы. Одним из первых парных потенциалов появился потенциал Леннарда-Джонса, а затем потенциал Букингема, потенциал Морзе и другие. Представленные парные потенциалы хорошо описывают простые жидкости, некоторые кристаллы и разреженные газы, однако, они не учитывают электронную проводимость. Поэтому для описания свойств металлов и полупроводников необходимы другие виды потенциалов.

В конце 20 века был предложен потенциал «погруженного атома» ЕАМ [72, 73]. 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:

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

где  $\varphi(r_j)$  - парный потенциал,  $f(\rho_j)$  - функция «погружения» і-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 [74]. Для определения золота – потенциал [75].

# 2.5.Определение макроскопических величин.

При молекулярно-динамическом моделировании вначале в течении нескольких пикосекунд устанавливается локальное термодинамическое равновесие, затем рассчитываются основные термодинамических величины: температуры и давления (напряжение).

Расчет температуры образца производится следующим образом. Образец по оси Ох разбивается на части шириной 0.8 нм. Частицы в каждой части объединяются в подгруппы. Тогда в каждой подгруппе частиц вычисляется поступательная скорость центра масс. Далее температура вычисляется по формуле:

$$T_{\alpha} = \frac{1}{k_B N} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i (\nu_{\alpha i} - \nu_{\alpha m i d})^2 \right\rangle_{\tau},\tag{4}$$

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:

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

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 [76], в данной работе используется термостат Берендсена [71]. В этом методе используется перемасштабирование скоростей, при котором происходит изменение хаотической составляющей движения частиц. Образец разбивается на подгруппы частиц и затем скорость каждой частицы изменяется по формуле:

$$\vec{v}_{i}^{*} = \vec{v}_{i} + (\vec{v}_{i} - \vec{v}_{mid}) \left( \sqrt{1 + \frac{T_{0} - T}{T} \frac{2\Delta t}{\tau}} - 1 \right), \tag{6}$$

где  $T_0$ - температура термостата, T - температура подгруппы,  $\tau$ - постоянная времени термостата,  $\Delta t$ - шаг интегрирования,

При таком изменении скоростей средняя скорость группы не изменяется, также не изменяется 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 [77]. Погрешность аппроксимации вычисляется по критерию наименьших квадратов [78].

#### 2.7.Программное обеспечение для моделирования.

Для молекулярно-динамического моделирования используется классическая программа Lammps (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [79]. Этот пакет доступный для расчетов и широко применяемый. 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\*10\*10 элементарных ячеек решетки (по осям Ox, Oy и Oz соответственно). Частицы расположены в узлах решетки. Так как металлы имеют гранецентрированную кубическую решетку, то в выбранной области содержится 8000 частиц. Задаются «граничные» условия по всем трем направлениям периодические И начальные условия для скоростей частиц в соответствии с распределением Максвелла  $2T_0 = 600$ К. Для при температуре установления термодинамического равновесия проводится процедура релаксации с включенным баростатом, поддерживающем 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  $T_0 = 300$  К.

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 Oz. Таким образом, часть представляет собой куб. Затем термостат каждая 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. 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 [74]. На рисунке 1 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 [80] при нулевом давлении, составляет 1356 К. Таким образом, результат моделирования равновесной температуры плавления отличается от экспериментального на 1,9%.

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

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

# Таблица 1.

Значения коэффициентов функции, аппроксимирующей *T<sub>m</sub>*(*P*) по результатам моделирования, и величина погрешности аппроксимации

$a_0$	1330
<i>a</i> <sub>1</sub>	3,77
$\Delta(\boldsymbol{P}_m(\boldsymbol{P}_j),\boldsymbol{y}_j)$	2,91



Рис.1. Барическая зависимость равновесной температуры плавления меди. 1 (синие точки) – эксперимент [80], 2 (зеленый) – результаты моделирования.

Результаты сравнения экспериментальных данных [80] и данных моделирования показывают, что выбранный потенциал [74] 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 [75]. Полученные данные представлены на рисунке 2. Вычисленное значение равновесной температуры плавления золота при нулевом давлении составляет 1332 К, экспериментальное значение  $T_m=1333,4$  K [80], отличие от справочных данных не существенное ~ 0,1%. В диапазоне давлений от 0 до 10 кбар результаты также полностью совпадают. При давлении P=30 кбар отличие от экспериментальных данных составляют ~1,9%, при P=50 кбар – ~ 3%. Данные, полученные с помощью моделирования, практически совпадают с известными экспериментальными [80], но вычислены в большем диапазоне.



Рис.2. Барическая зависимость равновесной температуры плавления золота, 1 (синий) – эксперимент [80], 2 (зеленый) – результаты моделирования.

Результаты моделирования равновесной температуры плавления *T<sub>m</sub>*(*P*) были аппроксимированы линейной зависимостью.

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

Значения коэффициентов *a<sub>k</sub>* и погрешностей аппроксимации по критерию наименьших квадратов представлены в таблице 2.

# Таблица 2

Значения коэффициентов функции, аппроксимирующей *T<sub>m</sub>*(*P*) по результатам вычислений, и величина погрешности аппроксимации

$a_0$	1332
<i>a</i> <sub>1</sub>	6,489
$\Delta(\boldsymbol{P}_m(\boldsymbol{P}_j),\boldsymbol{y}_j)$	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 равняется разности энтальпии жидкости и твердого тела.

Для проведения расчетов выбирается область в форме куба 15\*15\*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 получается весь образец при температуре 300 К, и он сохраняется. Далее баростат поддерживает нулевое давление образца, а термостат нагревает 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<sub>solid</sub>(T<sub>m</sub>). 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 других давления температуру, до которой нагревает термостат 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 нее запускается релаксационный расчет с вычислением энтальпии. Значение энтальпии также усредняется по времени и пространству и 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 от 100 кбар, которые поддерживались баростатом. Температура T<sub>m</sub>, при которой происходили расчеты энтальпии, выбирается 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 [74]. Полученные данные представлены на рисунке 3.



Рис.3. Барическая зависимость удельной теплоты плавления меди, 1 (синий) – эксперимент [80], 2 (зеленый) – результаты моделирования.
На графике зависимости удельной температуры плавления от давления точкой отмечено экспериментальное значение [80] при нулевом давлении, и оно составляет  $L_m=13,01 \ \kappa \square m m m$ . С помощью моделирования вычислено значение  $L_m=11,872 \ \kappa \square m m m$ . Отличие от экспериментальных данных — 8,7%. При других давлениях экспериментальных данных неизвестно. Полученные данные моделирования аппроксимировали методом

наименьших квадратов линейной функцией

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

значения коэффициентов ак представлены в таблице 3:

### Таблица З

Значения коэффициентов функции, аппроксимирующей *L<sub>m</sub>*(*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 [74] 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 [75]. Данные молекулярно-динамического моделирования удельной теплоты плавления золота представлены на рисунке 4.



Рис.4. Барическая зависимость удельной теплоты плавления золота, 1 (синий) –эксперимент [80], 2 (зеленый) – результаты моделирования.

Значение, полученное с помощью эксперимента [80], известно лишь при нулевом давлении и равняется  $L_m=12,680$  *КДж/моль*. Вычисленное с помощью моделирования значение  $L_m=12,894$  *КДж/моль*, отличается от справочного значения на ~1,7%.

Результаты моделирования удельной теплоты плавления золота L<sub>m</sub>(P) были аппроксимированы линейной зависимостью:

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

Значения коэффициентов а<sub>к</sub> аппроксимирующей функции и погрешности аппроксимации по критерию наименьших квадратов представлены в таблице 4.

## Таблица 4

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

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

#### 2.9. Определение энтальпии, линейного размера и плотности.

Для вычисления следующих температурных зависимостей теплофизических свойств таких как: энтальпия, теплоемкость, линейный размер, коэффициент линейного расширения и плотность, проводится 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 околокритическую область.

Выбирается область размером 30\*30\*30 элементарных ячеек. В данной области содержится 108 000 частиц. Задаются начальные и периодические «граничные» условия. Проводится процедура релаксации образца при 300 К и нулевом давлении. Далее с помощью термостата происходит 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 все время эксперимента поддерживает нулевое давление.

#### 2.9.1. Плотность меди.

Методом молекулярно-динамического моделирования с использованием потенциала [74] получена температурная зависимость плотности меди в температурном диапазоне от 300 К до 5700 К. Полученные результаты представлены на рисунке 5.



Рис.5. Температурная зависимость плотности меди. 1 (зеленый) – результаты моделирования, пунктиром обозначен перегрев твердой фазы; 2 (синий) – эксперимент [80]. Т<sub>т</sub> – равновесная температура плавления меди (1330 K), Т<sub>сг</sub> – критическая температура меди (6550 K).

В твердой фазе известны экспериментальные значения при Т=293 К и  $\rho = 8,985$  г/см<sup>3</sup>, при T = 300 К вычисленное значение  $\rho = 8,81$  г/см<sup>3</sup>. При увеличении температуры плотность меди уменьшается по результатам моделирования и соответствует эксперименту. При равновесной температуре плавления  $T_m = 1330 K$  виден скачок как в экспериментальных данных, так и в результатах моделирования, значение плотности меди в твердой фазе  $\rho_{solid} = 8,27 \ c/cm^3$ , и оно больше, чем в жидкости,  $\rho_{liquid} = 7,87 \ c/cm^3$ . Величина 5%. моделирования составляет скачка по результатам согласно экспериментальным данным - 4,5%. В жидкой фазе максимальное отличие от экспериментальных данных при T=1356 K и составляет 1,6%.

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

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

41

значения коэффициентов аппроксимации представлены в таблице 5.

# Таблица 5

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

$a_k$	Solid, <i>T</i> <sub>0</sub> =300 K	Liquid, <i>T</i> <sub>0</sub> =1332 K
$a_0$	8,81	7,89
$a_1$	-4,28*10 <sup>-4</sup>	-7,96*10 <sup>-4</sup>
<i>a</i> <sub>2</sub>	-6,12*10 <sup>-8</sup>	8,96*10 <sup>-8</sup>
<i>a</i> <sub>3</sub>	-2,77*10 <sup>-11</sup>	-2,383*10 <sup>-11</sup>
$\Delta(P(T),\rho(T))$	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 [75] показана рисунке 6.



Рис.6. Температурная зависимость плотности золота. 1 (зеленый) – результаты моделирования; 2, 3 (синий, фиолетовый, соответственно) – данные экспериментов [81, 82]. Т<sub>m</sub> – равновесная температура плавления

золота (1332 К), T<sub>cr</sub> – 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 [81] 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 [81]. Величина справочными данными перепада ПО результатам моделирования составляет  $\Delta \rho \approx 6\%$ , согласно данным эксперимента [81] –  $\Delta \rho$ 6.4%.  $\approx$ Максимальное отличие результатов моделирования OT экспериментальных [81] для жидкости – 1,1%. От данных эксперимента [82] отличие  $\Delta \rho \approx 1\%$  при  $T=T_m$ .

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 6.

#### Таблица б

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

$a_k$	Solid, <i>T</i> <sub>0</sub> =300 K	Liquid, <i>T</i> <sub>0</sub> =1332 K
$a_0$	19.185	16.974
<i>a</i> <sub>1</sub>	-9.55×10 <sup>-4</sup>	-1.68×10 <sup>-3</sup>
<i>a</i> <sub>2</sub>	-1.73×10 <sup>-7</sup>	1.593×10 <sup>-8</sup>

$\Delta(P(T),\rho(T))$	0.00361	0.0085

43

# 2.9.3. Линейный размер *L*(*T*) и коэффициент линейного расширения *α*(*T*) меди.

С помощью молекулярно-динамических расчетов и потенциала [74] описанных выше были получены следующие данные температурной зависимости линейного размера меди, представленного на рисунке 7.

Как видно из рисунка 7 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 К.

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 - на рисунке.



Рис.7. Температурная зависимость линейного размера меди, 1 – результаты моделирования, 2 – перегрев твердой фазы. Т<sub>m</sub> – равновесная температура плавления меди (1330 K), Т<sub>cr</sub> – критическая температура меди (6550 K).



Рис.8. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения меди. 1 (зеленый) – результаты моделирования, 2 (зеленый пунктир) – перегрев твердой фазы, 3 (синий) – экспериментальные данные [80]. Т<sub>m</sub> – равновесная температура плавления меди (1330 K), Т<sub>cr</sub> – критическая температура меди (6550 K).

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.

$$\alpha_{p}(T) = a_{0} + a_{1}(T - T_{0}) + a_{2}(T - T_{0})^{2} + a_{3}(T - T_{0})^{3}$$

Значения коэффициентов а<sub>к</sub> и погрешностей аппроксимации (2) представлены в таблице 7.

#### Таблица 7

Значения коэффициентов а<sub>к</sub> и величина погрешности аппроксимации

$a_k$	Solid, $T_0 = 300 K$	Liquid, $T_0 = 1330K$
<i>a</i> <sub>0</sub>	14,24	28,69
$a_1$	2,27×10 <sup>-2</sup>	9,2×10 <sup>-3</sup>
$a_2$	-3,5×10 <sup>-5</sup>	-6,23×10 <sup>-6</sup>
<i>a</i> <sub>3</sub>	2,48×10 <sup>-8</sup>	1,96×10 <sup>-9</sup>
$\Delta(P(T),\alpha(T))$	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 [75] 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 9 представлен график температуры размер также увеличивается, что согласуется с данными для плотности.



Рис.9. Температурная зависимость линейного размера золота. 1 – моделирование, 2 – перегрев твердой фазы. Т<sub>m</sub> – равновесная температура плавления золота (1332 K), Т<sub>ст</sub> – критическая температура золота (7000 K).

Увеличение температуры при перегреве составляет ~  $1.24T_m$  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 10.



Рис.10. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения золота. 1 (зеленый) – результаты моделирования, 2 (зеленый пунктир) – перегрев твердой фазы; 3, 4 (фиолетовый, синий, соответственно) – данные экспериментов [80], [83]. Т<sub>т</sub> – равновесная температура плавления золота (1332 K), Т<sub>сг</sub> – критическая температура золота (7000 K).

С ростом температуры коэффициент линейного расширения возрастает для твердой фазы и для жидкости. При фазовом переходе виден скачок, который составляет 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 Результаты жидкости экспериментальные данные отсутствуют. моделирования максимально отличаются от результатов эксперимента [83], 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:

$$\alpha_{p}(T) = a_{0} + a_{1}(T - T_{0}) + a_{2}(T - T_{0})^{2} + a_{3}(T - T_{0})^{3}$$

Значения коэффициентов a<sub>k</sub> и погрешностей аппроксимации (2) представлены в таблице 8.

## Таблица 8

Значения коэффициентов а<sub>к</sub> и величина погрешности аппроксимации

$a_k$	Solid, $T_0 = 300 K$	Liquid, $T_0 = 1332K$
$a_0$	16,31	26,93
$a_1$	7,69×10 <sup>-3</sup>	2,24×10 <sup>-2</sup>
<i>a</i> <sub>2</sub>	-	-2,3×10 <sup>-5</sup>
<i>a</i> <sub>3</sub>	-	5,49×10 <sup>-9</sup>
$\Delta(P(T),\alpha(T))$	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  $\Delta H(T) = H(T) - H(300K)$ . Результаты после дополнительной обработки представлены на рисунке 11.



Рис.11. Температурная зависимость энтальпии меди. 1 (зеленый) – моделирование, 2 (зеленый пунктир) – перегрев твердой фазы, 3 (синий) – экспериментальные значения [53]. Т<sub>m</sub> – равновесная температура плавления меди (1330 K), Т<sub>cr</sub> – критическая температура меди (6550 K).

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

Отдельно для каждой фазы данные энтальпии аппроксимируются полиномами  $\widetilde{H}(T)$ и вычисляется теплоемкость  $C_p(T) = \left(\frac{\partial \widetilde{H}(T)}{\partial T}\right)$ . Результаты представлены на рисунке 12.



Рис.12. Температурная зависимость теплоемкости меди (при *P* = 0 кбар),1 (зеленый) – результаты моделирования, 3, 4 (фиолетовый, синий) – экспериментальные значения [53, 80]. Т<sub>m</sub> – равновесная температура плавления меди (1330 K), Т<sub>ст</sub> – критическая температура меди (6550 K).

В твердой фазе с увеличением температуры теплоемкость наибольшее увеличивается, 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  $C_p(T) \approx 33,84$  [80].

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

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

где  $T_0 = 300$ К для твердой фазы (300  $K \le T \le T_m$ ),  $T_0 = T_m$  для жидкой фазы ( $T_m \le T \le 2000$ K). Значения коэффициентов  $a_k$  и величина погрешностей

аппроксимации по критерию наименьших квадратов представлены в таблице 9.

# Таблица 9

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

	твердое тело $T_0 = 300 \text{K}$	Жидкость $T_0 = 1330$ К
$a_0$	24,27	31,0018
<i>a</i> <sub>1</sub>	1,23×10 <sup>-2</sup>	3,28×10 <sup>-3</sup>
$a_2$	$-2,05 \times 10^{-5}$	-2,91×10 <sup>-6</sup>
<i>a</i> <sub>3</sub>	1,53×10 <sup>-8</sup>	7,06×10 <sup>-10</sup>
$a_4$	-2,88×10 <sup>-12</sup>	-4,68×10 <sup>-15</sup>
$\Delta(C_p(T), a(T))$	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,  $\Delta H(T) = H(T) - H(300K)$ . Полученная температурная зависимость представлена на рисунке 13.



Рис.13. Температурная зависимость приращения энтальпии ДH(T) золота: 1 (зеленый) – результаты моделирования; 2 (зеленый пунктир) – перегрев твердой фазы; 3, 4 - данные эксперимента [84,54]. Т<sub>m</sub> – равновесная температура плавления золота (1332 K), Т<sub>cr</sub> – критическая температура золота (7000 K).

Из рисунка видно, что в твердой фазе результаты моделирования практически совпадают с результатами эксперимента [84]. Перегреве твердой фазы осуществляется в диапазоне температур  $T_m < T < 1.24T_m$  и энтальпия все это время увеличивается и при  $T=1600 \ K \ \Delta H(T) \approx 40 \ kJ/mol$ . При равновесной температуре плавления при переходе из твердого состояния в жидкое наблюдается скачкообразное увеличение энтальпии на 45.8% (рис.13), по данным [84] и [54] 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  $T=2000 \ K \ \Delta H(T) \approx 62.9 \ kJ/mol$ , что согласуется с экспериментами и отличие составляет несколько процентов.

Полученные температурные зависимости энтальпии отдельно для твердой и жидкой фаз аппроксимировались полиномами  $\tilde{H}(T)$  5-ой и 3-ей степени соответственно и вычисляется теплоемкость с помощью дифференцирования по формуле  $C_p(T) = \left(\frac{\partial \tilde{H}(T)}{\partial T}\right)$ . Полученные данные показаны на рисунке 14.



Рис.14. Температурная зависимость удельной теплоемкости золота (при *P* = 0 кбар). 1 (зеленый) – теплоемкость по результатам вычислений; 2 (зеленый пунктир) –перегрев твердой фазы; 3, 4 (фиолетовый, синий, соответственно)
– данные экспериментов [55, 54]. Т<sub>m</sub> – равновесная температура плавления золота (1332 K), Т<sub>cr</sub> – критическая температура золота (7000 K).

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 [55] на  $\Delta C_p \approx 3.65\%$  при температуре T=1100 K. С данными [54] 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 [54] величина скачка  $\Delta C_p \approx 2\%$ , в работе [55] заметен перепад в обратную сторону и  $\Delta Cp \approx -4.3\%$ .

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

Теплоемкость золота для твердой и жидкой фаз получена в виде полиномов 4-й и 2-й степени соответственно

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

Значения коэффициентов а<sub>к</sub> представлены в таблице 10.

#### Таблица 10

Значения коэффициентов а<sub>к</sub> функций, аппроксимирующих теплоемкость золота по результатам моделирования

$a_k$	Твердое тело, <i>T</i> <sub>0</sub> = 300К	Жидкость, $T_0 = 1332$ К
$a_0$	25,81	33,25
$a_1$	2,07×10 <sup>-3</sup>	-3,79×10 <sup>-3</sup>
$a_2$	4.74×10 <sup>-6</sup>	1,04×10 <sup>-6</sup>
<i>a</i> <sub>3</sub>	-3,69×10 <sup>-9</sup>	
<i>a</i> <sub>4</sub>	3,1×10 <sup>-12</sup>	
$\Delta(C_P(T_j), y_j)$	2,6×10 <sup>-6</sup>	2,85×10 <sup>-6</sup>

## 2.10. Теплопроводность.

Теплопроводность металлов (медь, золото) определяется прямым неравновесным методом. Метод заключается в создании источников тепла и стока в ячейках моделирования, для получения постоянного теплового направления. потока вдоль определенного Эксперимент проводился следующим образом. Задается 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. Задаются периодические «граничные» условия по всем трем осям и начальные условия. Проводится релаксация при 300 К и нулевом давлении. Образец по оси Ох разбивается на количество частей, соответствующих числу частиц по этому направлению. Источник тепла помещается в первую часть, источник стока - в середине образца. На каждом временном шаге в область вводится (через источник тепла) некоторое количество теплоты и такое же количество теплоты забирается в интервале источника стока. Через некоторое время устанавливается стационарное равновесие и вычисляется 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 коэффициента теплопроводности путем экстраполяции данных, полученных в результате серии симуляций с различной длиной расчетной области, а затем взятие обратного значения длины расчетного области. Это позволило скорректировать эффекты конечного размера облегчило И точное определение теплопроводности при различных значениях температуры. Этот подход был подробно описан в работах [58,61].

#### 2.10.1. Теплопроводность меди.

На рисунке 15 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. Выделенная пунктиром область составляет 0.8 от всей длины между источниками тепла и стока.



Рис.15. Пространственное распределение температуры меди при 300К

Тепловой поток W вычисляется по формуле W = dQ/(SNdT))/2, где  $dQ = N \times dt \times \delta Q_N$  - полная выделенная энергия,  $\delta Q_N$  - 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 рассчитывается коэффициент теплопроводности для данного размера области при данной температуре. Аналогичные расчеты проводятся для других размером области, для L<sub>n</sub>: 20, 40, 80, 160, 240, 320, 480 и 560 ячеек при температуре 300 К. Поперечное сечение области при этом не изменяется и остается 10\*10

ячеек. Строится график зависимости обратного значения теплопроводности от обратной длины области при температуре 300 К (рисунок 16).



Рис.16. 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,  $\lambda = 11.627 \ W/mK$  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 17.



Рис.17. Температурная зависимость теплопроводности меди. 1 (зеленый) – результаты моделирования; 2 (фиолетовый) – данные эксперимента [85]. Т<sub>m</sub> – равновесная температура плавления меди (1330 K), Т<sub>cr</sub> – критическая температура меди (6550 K).

С ростом температуры значение коэффициента теплопроводности уменьшается. При фазовом переходе твердое тело - жидкость виден скачок теплопроводности. При равновесной температуре плавления  $\lambda_{solid} > \lambda_{liquid}$ , величина перепада составляет около 17%. Расчет теплопроводности проводился до 5700 К,  $\lambda$  (5700 K) = 0.647 W/mK. Наибольшее отличие данных, полученных с помощью моделирования, от работ других авторов при 300 К, составляет 14% с данными [85]. С ростом температуры различие становится меньше и при 1000 К практически совпадают.

### 2.10.2. Теплопроводность золота.

Теплопроводность золота также вычисляется прямым неравновесным методом. Создаются источники тепла (вначале образца) и стока (в середине образца). Полученный график пространственного распределения температуры по образцу представлен на рисунке 18.



Рис.18. Пространственное распределение температуры золота: (a) T= 300К, (b) при T= 2000К.

Аналогично пункту 2.10.1. строятся зависимости обратной величины теплопроводности от обратной длины области.



Рис.19. Зависимость обратной величины теплопроводности золота к обратной величине длины расчетной области *1/L<sub>n</sub>* при температуре 300К.

При масштабирования температуры T=300 К процедуре для выбиралось несколько точек, соответствующих наибольшим (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  $1/L_n = 0$ получается значение обратной теплопроводности, соответствующее бесконечной длине расчетной области  $1/\lambda = 0.293$ . Тогда  $\lambda = 3.41 W/mK$  при

температуре T=300 К. Аналогичный эксперимент проводился для различных температур в диапазоне  $300 \text{K} \le \text{T} \le 6000 \text{K}$ . На рисунке 20 показаны полученные результаты моделирования температурной зависимости коэффициента теплопроводности.



Рис.20. Температурная зависимость фононной теплопроводности золота. 1 (зеленый) – результаты моделирования; 2,3,4 (розовый, синий, серый) – данные экспериментов [85, 86, 87]. Т<sub>m</sub> – равновесная температура плавления

золота (1332 К), Т<sub>сг</sub> – критическая температура золота (7000 К).

При увеличении температуры значение коэффициента теплопроводности золота уменьшается. Известны экспериментальные значения только для твердой фазы. Наибольшее отличие составляет  $\Delta\lambda \sim 32\%$  при температуре T=300 K с работами [86,85]. При T=600 K различие с [86] составляет  $\Delta\lambda \sim 12\%$ , а при T=900 K – отличия практически нет. При более высоких температурах данных работ других авторов не известно.

При равновесной температуре плавления  $T_m = 1332$  *К* виден скачок, составляющий  $\Delta \lambda = 0.11$  *W/mK*. Значение теплопроводности в твердой фазе больше, чем в жидкости и составляет  $\lambda = 0.6$  *W/mK*, а в жидкой фазе  $\lambda = 0.49$  *W/mK*. Расчет проводился до температуры T=6000 K,  $\lambda$  (6000K) = 0.31 W/mK.

Полученная зависимость фононной теплопроводности с ростом температуры не противоречит представлениям о поведении фононной 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.

С помощью молекулярно-динамического моделирования проводился расчет критических параметров металлов, а именно, критическая температура, критическая плотность и критическое давление.

Эксперимент проводился следующим образом. Область образца выбирается в виде параллелепипеда. По всем трем осям задаются периодические «граничные» условия. При определении критических параметров образец нагревается до критической температуры, в процессе нагрева он превращается в жидкость, а затем начинает испаряться. Для эксперимента необходимо, чтобы атомы пара находились в расчетной области, не исчезала граница жидкость - пар раньше достижения критической температуры, и вся область не занималась жидкостью при ее расширении. Поэтому по оси Ох размеры выбираются в ходе некоторых предварительных расчетов, и задаются больше, чем область, занимаемая атомами.

Для более точного значения критической температуры использовался метод среднего размера кластера [88]. При нагревании образца частицы пара начинают объединяться в небольшие кластеры. Размер кластеров определяется по формуле

$$\langle N \rangle = \frac{n(T)k_BT}{P_{\nu}(T)}$$

где  $P_{\nu}(T)$  – давление насыщенных паров при температуре T, n(T) – концентрация атомарных частиц в насыщенном паре.

При невысоких температурах плотность и давление пара увеличивается, при температурах, близких к критической, частицы пара начинают объединяться в кластеры. Выше критической температуры плотность пара уже не возрастает, следовательно, размер кластеров начинает уменьшаться, т.е. кластеры начинают дробиться. По этой причине при критической температуре размер кластера будет максимальный.

#### 3.1.Определение критических параметров меди.

Для расчета критических параметров меди выбирался параллелепипед с размерами 32\*15\*15 элементарных ячеек. Данная область соответствует 11,568х5,4225х5,4225 нм<sup>3</sup>, и в ней содержится 29250 частиц. Размер всей области по оси Ох выбирался равным 55 нм. Определение критических параметров проводится на основе эксперимента, при котором сосуществуют жидкость и пар в одной системе, т.е. на построении линии бинодали.

Вначале проводится релаксация образца. Затем достаточно быстро он нагревается до температуры 4500 К с помощью термостата, при этом баростат поддерживает нулевое давление. Таким же способом происходит 5000 К. При этой температуре происходит нагрев до заход В область околокритическую И нулевое давление не уже может поддерживаться, поэтому баростат отключается. Также для более точного определения критической температуры величина изменения температуры  $\Delta T$ , на которую происходит нагрев, уменьшается. В диапазоне от 5000 К до 6000 К величина  $\Delta T=250$  K, с 6000 K -  $\Delta T=100$  K. После каждого нагрева система остается на некоторое время без изменения на 1 нс. В это время происходит вычисление плотности и давления для жидкости и пара с усреднением по времени и пространству. Для наглядности покажем это на рисунке 21 пространственного распределения плотности меди, усредненной по времени при температурах 6100 К и 6600 К.



Рис.21. Пространственное распределение плотности меди по образцу, усредненное по времени.

При невысокой температуре 6100К 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. При температуре 6600К уже нет видимой границы между областями жидкости и пара, что показывает, что их плотности практически одинаковые, и это означает, что данная температура T=6600 K близка к критической.

#### 3.1.1. Критическая плотность.

Более точное значение критической плотности определяется по правилу прямолинейного диаметра:  $\rho_L + \rho_v = 2\rho_{cr} + \lambda(T_{cr} - T)$ , где  $\rho_L$  – плотность жидкости,  $\rho_v$  – плотность насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкостью при одинаковой температуре, коэффициент  $\lambda$  зависит от вещества, но примерно равен 1. При приближении к критической температуре формула принимает вид:

$$\rho_{\rm cr} \approx \frac{\rho_L + \rho_v}{2}$$

Прямолинейный диаметр представляет собой прямую линию в координатах  $\rho$  – Т. Как известно, прямую можно построить по двум точкам. Для этого выбираются точки с координатами по Т так, чтобы при этих температурах еще было видно разделение на жидкость и пар. Были выбраны  $T_1=6400 \text{ K}$  и вторая точка выбиралась из условия  $T_2 < T_1$ . И затем вычислялось  $\rho_{cr}(T_1)$  и  $\rho_{cr}(T_2)$  для нескольких различных точек  $T_2$ . Полученные варианты прямолинейного диаметра также представлены на рисунке.



Рис.22. Бинодаль меди. Варианты прямолинейного диаметра. T<sub>cr</sub> – критическая температура меди (6550 К).

### 3.1.2. Критическая температура меди.

Критическая температура определяется по методу среднего размера кластера, описанного выше. На рисунке показана температурная зависимость размера кластера.



Рис.23. Зависимость среднего размера кластера меди от температуры. Видно, что особенность возникает при температуре 6550 К. Следовательно эта точка и будет критической температурой и *T<sub>cr</sub>=6550 K*.

## 3.1.3. Критическое давление меди

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



Рис.24. Температурная зависимость давления насыщенного пара.

Критическое давление определяется при критической температуре и  $P_v \approx 0.16$ Гпа. Критическая плотность вычисляется усреднением данных прямолинейных диаметров при критической температуре и  $\rho_{cr} \approx 1.895$  g/cm<sup>3</sup>.

# 3.1.4. Сравнение результатов моделирования с результатами работ других авторов.

Экспериментальных данных по определению критических параметров меди не известно. Но есть работы авторов, в которых эти значения рассчитываются теоретически.

В таблице 10 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 [89,65,94]; выведенные из полуэмпирического уравнения состояния [91,92,93]; с помощью концепции «когезионной энергии» [70]; в результате численного моделирования с потенциалом Морзе [36]; потенциалом внедренного атома [90].

## Таблица 10

Ν	T <sub>cr</sub> ,K	ρ <sub>cr</sub> , г/см <sup>3</sup>	Pcr, ГПа	References
1	8650	2.631	0.9543	[36]
2	8440	1.94	0.651	[91]
3	8390	2.39	0.746	[65]
4	7850	2,63	0.905	[92]
5	7625	1.058	0.83	[93]
6	7620	1.4	0.577	[94]
7	7580	1.58	0.7976	[89]
8	7250	2.3	1.35	[70]
9	5696	1.8	0.1141	[90]
10	6550	1.895	0.16	Настоящая работа

Значения параметров меди в критической точке.

Как видно из таблицы 10, критические температура и плотность, полученные в настоящей работе, неплохо согласуются с результатами других исследований. Максимальное отклонение (менее 25%) значения критической температуры, полученной в данной работе, от результатов работы [36], использующей метод Монте Карло с потенциалом Морзе. Наименьшее отклонение (9,66%) от результатов [70]. Разброс отклонения значений критической плотности, также как и значений  $T_{cr}$ , невелик и составляет  $\approx$  25%. Исключение составляют результаты [93] ( $\approx$  80%) и [94] ( $\approx$  35%). Достаточно сильно отличаются оценки критического давления. Кроме работы [90] 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.

#### 3.2. Определение критических параметров золота.

Расчет критических параметров золота проводился также на основе одновременного существования жидкости и пара в двухфазной системе. Вначале образец выбирается в форме куба с размерами 25\*25\*25 элементарных ячеек, что соответствует 10,16 нм по каждой стороне, и общему числу частиц 63750. По всем осям задаются периодические граничные условия. Образец помещается в большую расчетную область, у которой по оси Ох размер составляет 64 нм, по другим осям - такие же как у образца. Проводится релаксация образца при температуре 300К, баростат поддерживает нулевое давление. Затем термостат нагревает образец с текущей температуры на некоторую величину Δ*T*. Вначале происходит достаточно быстрый нагрев за 150 пс до T=4800 K, при этом  $\Delta T = 4500 K$ , баростат поддерживает нулевое давление. В последующих нагревах отключается баростат (так как уже невозможно поддержание нулевого давления) и нагрев замедляется. Время одного нагрева составляет 1.5 нс, а  $\Delta T$ все время уменьшается и уже вблизи критической температуры  $\Delta T = 50$  К. После каждого нагрева для системы запускался релаксационный расчет на время 1 нс, в течении которого снимались данные плотности и давления, которые усреднялись по времени, а также происходил расчет усреднения плотности по пространству. Это происходило следующим образом. На графике представлены пространственные распределения плотности по образцу для 2х температур.



Рис.25. Пространственное распределение плотности золота, усредненной по времени.

Видно, что при температуре T=6550К 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)) – пар. Плотность, на области, занимаемой жидкостью, и на областях, занимаемых паром, отдельно усредняется по пространству. Также можно заметить, что при температуре T=7050 K такого различия на жидкость и пар уже нет. Это означает, что вещество находится в области метастабильного состояния, а температура в области околокритической температуры.

#### 3.2.1. Критическая плотность золота.

Данные плотности жидкости и пара, полученные с помощью моделирования, и усредненные описанным выше способом, представляются на графике 26 температурной зависимости. Проводятся прямолинейные диаметры и вычисляется среднее значение при известной критической температуре.



Рис.26. Бинодаль золота. Варианты прямолинейного диаметра. T<sub>cr</sub> – критическая температура золота (7000 К).

## 3.2.2. Критическая температура золота.

Более точное значение критической температуры определялось с помощью метода среднего размера кластера [88].



Рис.27. Температурная зависимость среднего размера кластера.

На графике виден излом, эта особенная точка графика будет являться критической точкой и  $T_{cr} \approx 7000 \ K$ . Затем вычисляется критическая плотность  $\rho_{cr} \approx 3.849 \ g/cm^3$ .

#### 3.2.3. Критическое давление золота.

В ходе моделирования снимались значения давления насыщенного пара, которые усреднялись по времени и пространству.



Рис.28. Температурная зависимость давления насыщенного пара золота. T<sub>cr</sub> – критическая температура золота (7000 K).

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  $T_{cr} \approx 7000 \ K$  критическое давление оказывается равным  $P_{cr} \approx 0.134 \ \Gamma\Pi a$ .

#### 3.2.4. Сравнение с работами других авторов.

В таблице 11 представлены результаты оценки критических параметров золота из данной работы и работ других авторов. Как видно, критическая температура, плотность и давление, полученные с помощью моделирования в настоящей работе хорошо согласуются с данными других работ. Лучше всего значения T<sub>cr</sub> согласуются с работами [97, 98, 99].

## Таблица 11

Значения параметров меди в критической точке.

Ν	T <sub>cr</sub> ,K	ρ <sub>cr</sub> , г/см <sup>3</sup>	Pcr, MПа	References
1	4048	-	-	[95]
2	4286	5,96	18,6	[37]
3	6250	6,1	1290	[96]
4	6520	4,69	129	[97]
5	7217	3,54	-	[99]
6	7400±1100	7,7±1,7	530±2	[98]
7	7413	-	-	[100]
8	8267	5,0	626,5	[93]
9	8700	-	-	[101]
10	8970	5,68	610	[65]
11	9087	-	-	[102]
12	7000	3,849	134	Настоящая работа

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

Описанные результаты в главах 2 и 3 в дальнейшем могут быть применимы для наиболее актуальных в последние годы исследований по получению металлических наночастиц. В этой главе описан метод получения наночастиц с помощью лазерной абляции и процессы, возникающие при воздействии лазерного излучения на металл.

#### 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. 29) по временной координате, имеет длину волны  $\lambda$ , максимальную интенсивность G<sub>0</sub> и длительность 2 $\tau$ . Часть излучения отражается поверхностью (0 < R < 1, R – коэффициент отражения). Оставшаяся доля излучения A = (1-R) поглощается электронной компонентой
металла [103]. Особенности рассматриваемой проблемы определяются как режимом лазерного воздействия, которое начинается в момент времени t<sub>0</sub>, 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 мишени.



Рис.29. Временной профиль лазерного импульса  $G=G_0 \exp(-(t-t_0/\tau)^2)$ 

Особенность воздействия ультракороткого импульса состоит в том, что вначале вся поглощенная энергия в течение нескольких фемтосекунд выделяется в электронной компоненте. Затем посредством электронфононных столкновений в течение нескольких пикосекунд происходит перераспределение энергии от электронов к решетке. Перенос лазерной энергии в металлах происходит в основном через электронную подсистему кристалла. Электронный газ за счет высокой электронной теплопроводности осуществляет быстрый перенос поглощенной энергии ультракороткого лазерного импульса вглубь мишени, превращаясь в объемный источник энергии для ионов кристаллической решетки.

В итоге, 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.

# 4.2. Неравновесная комбинированная континуально – атомистическая модель.

Математическая формулировка сверхбыстрого лазерного воздействия на металлическую мишень золота, осуществлялась на основе односкоростной неравновесной комбинированной континуально-атомистической модели [28]. Разработанная модель состоит из двух подсистем. Первая - континуальная, используется для описания процессов в потоке коллективизированных электронов с учётом переноса вещества – континуальное уравнение (7) и, переноса лазерного излучения – континуальное уравнение (8), (закон Бугера -Ламберта). Вторая – атомистическая, отображает поведение тяжелых частиц (ионов) в кристаллическом, жидком и парогазовом состоянии. Описание осуществляется системой 2N обыкновенных движения частиц ИЗ дифференциальных уравнений (9).

Постановка задачи односкоростной неравновесной двухтемпературной комбинированной континуально-атомистической модели представляется в следующем виде:

$$\frac{\partial(E_e)}{\partial t} + \frac{\partial(E_e u)}{\partial x} = -\left(\frac{\partial W_e}{\partial x} + g(T_e)(T_e - T_i) + \frac{\partial G}{\partial x}\right)$$
(7)

$$\frac{\partial G}{\partial x} + \alpha (T_e)G = 0 \tag{8}$$

$$\begin{cases} \frac{d\vec{r}_{j}}{dt} = \vec{\upsilon}_{j} \\ m\frac{d\vec{\upsilon}_{j}}{dt} = \vec{F}_{j}^{emb} + \vec{F}_{j}^{heat} \end{cases} \qquad j = 1...N$$

$$(9)$$

Обозначения:  $W_e = -\lambda_e(T_e, T_i) \cdot \partial T_i / \partial x$  – тепловой поток электронной энергии,  $\lambda_e(T_e, T_i)$  – коэффициент теплопроводности электронов [105];  $g(T_e)(T_e - T_i)$  – источник электрон-ионного энергообмена,  $g(T_e)$  – коэффициент электронфононного обмена [106],  $T_e$ ,  $T_i$  – электронная и ионная температуры,  $\alpha(T_e)$  – коэффициент поглощения [107].  $\vec{r_j}$ ,  $\vec{v_j}$  - радиус-вектор и скорость *j*-го атома,  $\rho$ – 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 [75, 108],  $\vec{F}_j^{heat} = m_a(\vec{v}_j - \langle \vec{v} \rangle) g(T_e)(T_e - T_i)/3k_BT_in_a$  – сила, обеспечивающая обмен тепловой энергией между электронной и ионной подсистемами,  $\langle \vec{v} \rangle$  – средняя скорость атомов (гидродинамическая),  $n_a$  – концентрация атомов. С<sub>ve</sub>- электронная теплоемкость [109].

# 4.3.Область моделирования и граничные условия.

Расчетная область для атомистической подсистемы (рис. 30) представляет собой параллелепипед, вытянутый вдоль оси Х. Частицы образуют монокристалл с соответствующей кристаллической решеткой (ГЦК). Расчётная 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  $3.5*10^6$  частиц (N = 3 542 688), взаимодействующих между собой в двух вариантах расчета посредством ЕАМ-потенциалов, разработанных для золота [75, 108].



Рис.30. 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 молекулярнодинамическая система термически уравновешивается по ионной и электронной температуре до значений,  $T_e = T_i = 300 \ K$ . 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 (EAM), модели которых учитывают как парное взаимодействие, так и вклад плотности заряда электронов от ближайших соседей рассматриваемого атома. Один из используемых EAM потенциалов [75] 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 (7) задаются в виде потоков на концах отрезка (x<sub>0</sub>, x<sub>r</sub>):

x= x<sub>0</sub>: 
$$J_0(T_e, n_e) = -n_e \sqrt{\frac{3k_B T_e}{m_e}} k_B(T_e - T_0),$$
 (10)

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_{\mathrm{r}}; \qquad \qquad J_r(T_e) = \boldsymbol{\sigma} \cdot T_e^4 \tag{11}$$

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

Граничное условия для уравнения (2) со стороны облучаемой поверхности в точке *x<sub>r</sub>* формулировалось в виде следующего соотношения:

x = x<sub>r</sub>: 
$$G = A G_0 exp(-((t-t_0)/\tau)^2)$$
 (12)

где - А поглощательная способность облучаемой поверхности [103].

## 4.4. Алгоритм численного решения.

Как уже отмечалось, в основу моделирования сверхбыстрого лазерного воздействия на металлическую мишень положена односкоростная неравновесная двухтемпературная комбинированная континуальноатомистическая модель (7)–(9), являющаяся модификацией ранее использовавшихся комбинированных моделей [31, 32]. Основное отличие модифицированной модели состоит в учёте конвективного механизма переноса энергии в электронной подсистеме. Соответственно, основной вычислительной особенностью комбинированной модели (7) – (9) в односкоростном приближении является наличие конвективного слагаемого  $\partial (E_e u)/\partial x$  в континуальном уравнении (7).

Гидродинамическая скорость *u*, характеризующая в уравнении (7) 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 (7). По этой причине численное решение континуального уравнения (7) потребовало применения метода расщепления по физическим процессам [104], позволяющего произвести выделение двух различных процессов переноса количества движения: конвективный и диффузионный. Для этого исходное дифференциальное уравнение (7) представляется в виде системы из двух уравнений

1. Этап диффузии: 
$$\frac{\partial E_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial x} \right) - g(T_e)(T_e - T_i) - \frac{\partial G_x}{\partial x}$$
(13)

2. Этап конвекции: 
$$\frac{\partial E_e}{\partial t} + \frac{\partial (E_e u)}{\partial x} = 0$$
 (14)

Численное решение системы (7), (8) на каждом шаге по времени состоит из двух этапов. На первом этапе диффузии (теплопроводности) уравнение (7) аппроксимируется явно-неявной конечно-разностной схемой Кранка-Николсона по пространственной и временной переменной (x<sub>i</sub>,t<sup>j</sup>). 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 (9) с помощью схемы Верле [77]. Моделирование проводилось с помощью пакета молекулярной динамики LAMMPS [79], в котором реализована поддержка выбранных потенциалов [75, 108].

На рис. 31 приведена блок-схема демонстрирующая реализацию вычислительного алгоритма на одном молекулярно-динамическом шаге по времени  $\Delta t_{MD}$ .

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

Расчетная область, содержащая молекулярно-динамические частицы (ионы) разбивается плоскостями, перпендикулярными оси X, на ячейки. Расстояние между плоскостями  $\Delta x$  одинаковое. Характерный размер  $\Delta x$  равен  $2 \div 2.5$  периодам решетки (в случае моделирования кристалла). Точки пересечения с осью X образуют эйлерову расчетную сетку для численного решения уравнения (13). 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 (13) 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  $\delta t_{loc}$ регулируется сходимостью ньютоновского итерационного процесса со следующим важным дополнительным условием. Пусть в некоторый момент времени  $0 \le t_{loc} < \Delta t_{MD}$  возникла необходимость изменить шаг интегрирования  $\delta t_{loc}$ . Тогда он меняется таким образом, чтобы на оставшемся интервале времени ( $\Delta t_{MD} - t_{loc}$ ) укладывалось целое число новых шагов  $\delta t_{loc}$ .

Выходными значениям численного решения (13) 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  $\Delta t_{MD}$ . 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:

$$\vec{v}_{n}^{*} = \vec{v}_{n} + (\vec{v}_{n} - \vec{v}_{mid}^{[j]}) \left[ \sqrt{\frac{1 + \frac{Q_{ei}^{[j]} V_{cell}}{\sum_{n=1}^{N^{[j]}} 0.5m(\vec{v}_{n} - \vec{v}_{mid}^{[j]})^{2}}} - 1 \right]$$
(15)

Здесь  $\vec{v}_n, \vec{v}_n^*$  – исходное и скорректированное значения скорости иона с номером *n* в ячейке,  $N^{[j]}$  – количество ионов в ячейке, *m* – масса иона,  $V_{cell}$  – объем ячейки,  $\vec{v}_{mid}^{[j]} = \frac{1}{N^{[j]}} \sum_{n=1}^{N^{[j]}} \vec{v}_n$  – средняя скорость по всем ионам ячейки.

Такой способ пересчета обеспечивает с одной стороны неизменность средней скорости  $\vec{v}_{mid}^{[j]}$  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  $\vec{v}_n^*$  будут начальным условием для выполнения молекулярно-динамического шага.

Элемент, помеченный римской II, подготавливает второй этап решения исходного уравнения (7) путем расщепления по процессам – конвективный перенос.



Рис.31. Вычислительная блок-схема комбинированной 2х-температурной модели.

электронной энергии (14). 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 *и* переноса (14) 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 (14), 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 (10) на первом этапе.

Применяемый метод решения уравнения (11) 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 (7) и (8) 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. 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 авторами 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.

82

## 4.6. Результаты моделирования.

Целью исследования моделирования являлось изучение основных механизмов абляции золотой мишени: закритический разлет, фазовый взрыв, механический откол.

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 механическим отколом. Механический откол механизмы сменяются сопровождается отрицательным давлением. В веществе зарождается полость, которая под действием отрицательного давления расширяется и отлетает с поверхностности. Также механический откол возникает при выходе ударной волны на поверхность вещества.

Результаты моделирования ультракороткого лазерного воздействия на золотую мишень средствами комбинированной континуальноатомистической модели в односкоростном двухтемпературном приближении (7) - (9) с двумя межатомными потенциалами «погруженного атома» EAM [75, 108] представлены на рисунках.

## 4.6.1. Закритический разлет.

На рисунке 32 приведены результаты моделирования для потенциала [108] в момент времени t = 12 пс. Динамика процесса абляции представлена после момента времени t = 0.1 пс, то есть развитие процесса абляции представлено после окончания лазерного импульса  $t > \tau$ . На рис. 32 вертикальной пунктирной линией обозначена граница между конденсированной средой и паром. Видно, что температура решетки на поверхности уже увеличилась до

*T<sub>i</sub>* ~ 13 000 К, что значительно превышает критическую температуру для потенциала [108] (*T<sub>cr</sub>* = 9250 K). В приповерхностной области возникает гомогенное разрушение решетки, и частицы, находящиеся у границы образца, имеющие высокую температуру, начинают вылетать с поверхности Описанный вещества. механизм удаления частиц представляет закритический разлет, его можно заметить на графике пространственного распределения частиц, рис. 32а. Пространственные зависимости основных параметров вещества вблизи границы: температур T<sub>e</sub>, T<sub>i</sub>, плотности  $\rho$ , давления *P* и скорости *v* представлены на рис. 32b-е. На графике плотности *р* (рис. 32с) видно, что при приближении к границе между конденсированной средой и паром плотность вещества падает.

При этом наблюдается плавный переход вещества из конденсированной фазы в пар. Левее точки 2400 нм вещество в твердой фазе, потом правее жидкость и примерно при 2515 нм видна условная граница образца, справа от нее вылетевшие частицы.





Рис. 32. Закритический разлет (потенциал [108]). Пространственные профили на момент t = 12 пс: а) потока частиц (скриншот), b) температур T<sub>e</sub>, T<sub>i</sub>,
с) плотности ρ, d) давления P, e) скорости v.

В алгоритме расчета уравнения электронной энергии (1) граница конденсированной фазы определяется как точка достижения 1/10 от максимальной плотности. В момент t = 12 пс 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.

Удаление вещества с поверхности металла при температуре решетки выше критической  $T_i > T_{cr}$  (закритический разлет) аналогично происходит при моделировании с использованием потенциала [75]. Критическая температура для этого потенциала составляет  $T_{cr} = 7050$  К. Результаты моделирования в момент времени t = 20 пс представлены на рис. 33. Как и в случае использования потенциала [108] 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 [108]). На рис. 33а именно в этот момент времени становится заметным отделение частиц с поверхности. Температура решетки на границе вещества (вертикальная пунктирная линия на рис. 33b) намного выше критической  $T_i > T_{cr} \sim 11000$  К. Давление на границе образца (2530 нм)





Рис. 33 Закритический разлет (потенциал [75]). Пространственные профили на момент t = 20 пс: а) потока частиц (скриншот), b) температур T<sub>e</sub>, T<sub>i</sub>,
с) плотности ρ, d) давления P, e) скорости v.

# 4.6.2. Фазовый взрыв.

По мере охлаждения мишени, вещество вблизи поверхности переходит из закритической области в докритическую, т.е. в область другого механизма

удаления вещества - фазового взрыва. Результаты моделирования фазового взрыва с потенциалом «погруженного атома» ЕАМ [108] представлен на рис. 34 а-f, с потенциалом [75] – на рис. 35 а-f. На скриншотах рис. 34 а, b 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. 34с) достаточно высока  $T_i \sim 8500$  К, но немного ниже критической  $T_i < T_{crit}$ , давление на границе положительное P > 0 (рис. 34е). Механизм фазового взрыва характеризуется взрывным испарением и выбросом с поверхности мишени частиц большего размера, чем при механизме закритического разлета. На графике пространственного распределения частиц в момент времени t = 60 пс (рис. 34b), 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. 34f), давление  $P \approx 0.1$  ГПа (рис.34e).

На рис. 35а-f демонстрируются результаты моделирования фазового взрыва с потенциалом [75]. Процесс представлен для потока частиц представлен для двух моментов времени t = 60 пс и t = 80 пс, после окончания лазерного импульса  $t > \tau$ . Результаты моделирования С потенциалом [75] дают результаты подобные результатам моделирования с потенциалом [108]. Немного позже, через t = 60 пс (рис. 35a) после начала действия импульса в образце начинают появляться пустоты. На рис. 35а и 35b 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. 35е), скорость вылетающих с поверхности вещества частиц  $v \approx 1.7$  км/с (рис. 35f).



Рис.34. Фазовый взрыв (потенциал [108]). Пространственные профили: a) потока частиц (скриншот) на момент t = 44 пс, b) потока частиц (скриншот) на момент t = 60 пс; пространственные профили на момент t = 44 пс, c) температур T<sub>e</sub>, T<sub>i</sub>, d) плотности ρ, e) давления P, f) скорости v.

88



Рис.35 Фазовый взрыв (потенциал [75]). Пространственные профили: а)
потока частиц (скриншот) на момент t = 60 пс, b) потока частиц (скриншот)
на момент t = 80 пс; пространственные профили на момент t = 60 пс, c)
температур T<sub>e</sub>, T<sub>i</sub>, d) плотности ρ, e) давления P, f) скорости v для.

Описанные выше механизмы абляции закритический разлет и фазовый взрыв, являются важными явлениями лазерной абляции. Закритический разлет приводит к образованию мелких наночастиц, а фазовый взрыв – чуть более крупных. Понимание этих процессов важно для управления характеристиками удаляемого вещества в процессе генерации наночастиц.

#### 4.6.3. Механический откол.

Быстрые процессы высокоскоростной лазерной абляции сменяются более медленным нетепловым процессом, а именно механическим отколом. Во время действия лазерного импульса на поверхность золотой мишени часть энергии поглощается в небольшом слое около поверхности, вызывая быстрый нагрев из-за передачи энергии от нагретых электронов решетке. Этот нагрев генерирует волну сжимающего давления, распространяющегося вглубь золотой мишени. За волной сжатия следует волна разгрузки. Это волна отрицательного давления P < 0, которая при превышении предела прочности материала вызывает отколы вещества. Механический откол может твердой жидкой фазе. Результаты возникать В И моделирования представлены на рис. 36 для потенциала [108] и на рис. 37 для потенциала [75]. По результатам моделирования с обоими потенциалами механический откол возникает только в жидкости, т.к. порог откола (по абсолютной величине отрицательного давления) в твердой фазе выше, чем в жидкости, и он не достигается при рассматриваемом режиме лазерного воздействия.

Для потенциала [108] в момент времени t = 72 пс на графике давления P (рис. 36е) видна волна отрицательного давления (волна разгрузки). Стрелками указаны те места с отрицательным давлением на графике пространственного распределения частиц (рис. 36а) и на графике давления (рис. 36е), где впоследствии возникают отколы (рис. 36b). Волна отрицательного давления приводит в момент t = 105 пс к отколам более крупных фрагментов вещества, чем в случае фазового взрыва. Скорость частиц на границе вещества  $v \approx 1.1$ км/с (рис. 36f). Аналогично, при расчетах с потенциалом [75] на графике давления P (рис. 37е) видна волна отрицательного давления, которая приводит к образованию полости в веществе. В момент времени t = 90 пс в отмеченных стрелками местах давление отрицательно P < 0. В момент t = 160 пс в этих местах образовались пустоты, которые еще чуть позже приведут к отколам крупных фрагментов вещества, скорость вылетающих с поверхности фрагментов  $v \approx 1.2$  км/с (рис. 37f).

Следовательно, при моделировании с обоими потенциалами [75, 108], 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 [75].





Рис.36. Механический откол (потенциал [108]). Пространственные профили: а) потока частиц (скриншот) на момент t = 72 пс, b) потока частиц (скриншот) на момент t = 105 пс; пространственные профили на момент t = 72 пс c) температур  $T_e$ ,  $T_i$ , d) плотности  $\rho$ , e) давления P, f) скорости v.





Рис.37. Механический откол (потенциал [75]). Пространственные профили:
а) потока частиц (скриншот) на момент t = 95 пс, b) потока частиц
(скриншот) на момент t = 160 пс; пространственные профили на момент
t = 95 пс с) температур T<sub>e</sub>, T<sub>i</sub>, d) плотности ρ, e) давления P, f) скорости v.

Эти процессы приводят к образованию фрагментов вещества различного размера, от одиночных атомов до небольших наноразмерных фрагментов. Если при закритическом разлете скорость вылетающих частиц более 1.8-1.9 км/с, то при механическом отколе скорость снижается и становится в зависимости от потенциала 1.1 – 1.2 км/с. Таким образом, моделирование с обоими потенциалами показало, что при отколах за счет волны отрицательного давления частицы отделяются с меньшей скоростью.

# 4.7.Сравнение двух потенциалов между собой и с экспериментальными данными.

По результатам моделирования высокоскоростной лазерной абляции золота с использованием комбинированной континуально-атомистической модели с межчастичными потенциалами взаимодействия [75, 108] проведено исследование зависимости количества удаленного вещества от флюенса. Рассмотрена эффективность исследованных ранее механизмов абляции закритического разлета, фазового взрыва, и более медленного - механического откола. Результаты исследования представлены на рис. (38, 39, 40).

На (рис. 38 а,b) представлены временные зависимости ионной  $T_e$  и электронной  $T_i$  температур. Из рисунков видно, что температуры уравниваются в момент  $t \approx 25$  пс при моделировании с обоими потенциалами [75, 108]. Выравнивание температур происходит после закритического разлета, начало которого для потенциала [108] отмечается в t = 12 пс (рис. 31), а для потенциала [75] – в t = 20 пс.



Рис. 38. Временные профили электронной и ионной температур на поверхности мишени для потенциалов a) [75] и b) [108].

На рис. 38 представлены временные зависимости основного выноса вещества, полученные по результатам моделирования с потенциалами [75] и [108]. 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 [75] (рис. 39) можно видеть, что за время t = 25 пс толщина откола составила ~ 1.1 нм, что составляет 0.4% от общего количества отколовшегося вещества. Для результатов с потенциалом [108] за t = 25 пс толщина откола составила ~ 0.7 нм, что также составляет 0.4% от всего количества вещества, отколовшегося под воздействием лазерного излучения.



Рис.39. Временные профили толщины удаленного вещества для F = 2Дж/см<sup>2</sup> для потенциалов 1-[75] и 2-[108].

Следовательно, основной вынос вещества с поверхности металла при лазерной абляции происходит за счет механизма механического откола.

Расчеты толщины удаленного вещества проводились с обоими потенциалами взаимодействия для разных значений флюенса *F* лазерного результатам импульса. Полученные ПО моделирования зависимости представлены на рис.39. На этом же рисунке представлена толщина отколотого вещества по результатам эксперимента [110]. На рисунке видно, что при флюенсе F = 1 Дж/см<sup>2</sup> значение толщины отколотого вещества, полученного по результатам моделирования с потенциалом [75] составляет 96 нм. Это значение практически совпадает со значением толщины отколотого вещества, полученного из эксперимента [110], которое составляет 105 нм. Отличие составляет 8.5%. Заметим, что при том же флюенсе (F = 1Дж/см<sup>2</sup>) по результатам моделирования с потенциалом [108] отколов еще нет. При F=1.1 Дж/см<sup>2</sup> для потенциала [108] толщина отколотого вещества составила 87.9 нм. Затем с увеличением флюенса количество удаленного вещества для результатов с потенциалом [108] ближе к экспериментальным значениям, чем для результатов с потенциалом [75]. При приближении к флюенсу F = 3 Дж/см<sup>2</sup> толщина отколов по результатам с потенциалом [108] отличается от экспериментальных данных на несколько процентов, в то время как толщина отколов по результатам с потенциалом [75] значительно превышает как результаты с потенциалом [108], так и результаты эксперимента [110] (рис. 40).



Рис. 40. Количество удаленного вещества в зависиости от флюенса для двух потенциалов: 1 - [108] и 2 -[75] и из эксперимента 3- [110].

Глубина абляции в рассматриваемых режимах воздействия в основном зависит от режима механического откола, а он происходит при невысоких температурах, близких к температурам фазового перехода. Следовательно, потенциал [108] лучше описывает процессы в веществе в этой области.

# 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<sub>m</sub> меди 3,7%, для золота 3%, для L<sub>m</sub> меди 8,7%, L<sub>m</sub> золота 1,7%.
- 2 В широком температурном диапазоне от 300 К до 5700 К, включающем фазовый переход (плавление-кристаллизация), а также околокритическую 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 меди: T<sub>cr</sub>=6550K, ρ<sub>cr</sub>=1,895 г/см<sup>3</sup>, P<sub>cr</sub>=0,16 ГПа. Критические параметры золота: T<sub>cr</sub>=7000 K, ρ<sub>cr</sub>=3,85 г/см<sup>3</sup>, P<sub>cr</sub>=0,134 ГПа.
- 4 Полученные данные теплофизических свойств дальнейшем В использовались В континуально-атомистической модели ДЛЯ абляции. Также было моделирования 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 [31, 32]. Основное отличие модифицированной модели состоит в учёте конвективного механизма переноса энергии в электронной подсистеме. Соответственно, основной вычислительной особенностью комбинированной модели (7) – (9) в односкоростном приближении является наличие конвективного слагаемого  $\partial(E_e u)/\partial x$  в континуальном уравнении (7).

- В 6 работе 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<sup>2</sup>. С помощью моделирования выделили несколько механизмов абляции, включая закритический, фазовый взрыв И механический откол.
- 7 В рассматриваемом режиме при субпикосекундной длительности импульса основная значительная часть аблированного вещества, а именно 93,3% удаляется при механическом отколе, и 6,7% от всей глубины абляции приходится на механизмы закритического разлета и фазового взрыва.
- 8 Проведено сравнение глубины абляции в зависимости от флюенса при моделировании с использованием потенциалов [75] и [108] и экспериментальных данных [110]. Показано, что потенциал [108] лучше согласуется с экспериментом по глубине абляции в рассматриваемых режимах.
- 9 Расширены LAMMPS: лобавлен возможности пакета модуль, реализующий комбинированную двухтемпературную модель с неявной разностной схемой с автоматическим выбором шага по времени для электронной температуры. В этом модуле возможен расчет с любой нелинейной формой коэффициентов. Также была произведена модификация существующего 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 видео.

# 6. 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.

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. Grigoropoulosa 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 Nanoand 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

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

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. 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

30. 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

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

32. Zhigilei, L. V., Lin 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

33. 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

34. 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/ma170 10185

35. 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

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

37. 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.

38. 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,  $N_{24}$ , 2014, p.283–285.

39. 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

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

41. 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.

42. 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.

43. 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.

44. Belonoshko A.B., Ahuja R., Eriksson O., Johansson B., Quasi ab initio molecular dynamic study of Cu melting // Phys. Rev. B, 61, 3838, 2000.

45. 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.

46. Wang S., Zhang G., Liu H., Song H., Modified Z method to calculate melting curve by molecular dynamics // J. Chem. Phys., 138, 134101, 2013.

47. Luo S., Strachan A., Swift D., Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system // J. Chem. Phys., 120, 11640, 2004.

48. 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.

49. 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.

50. 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.

51. 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.

52. 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

53. 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.

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

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

56. 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.

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

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

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

60. 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.

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

62. 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.

63. 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

64. Hensel F., Hohl G.F., Schaumloff el 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.

65. 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.

66. Ликальтер А.А., О критических параметрах металлов // ТВТ, 23:3 1985, p.465–471; High Temperature, 23(3), p.371–377, 1985.

67. 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.

68. 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.

69. 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.

70. Khomkin A.L., Shumikhin A.S. Critical points of metal vapors. // JETP, 121(3), 2015, p. 521- 528.

71. 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.

72. Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities and other defects in metals. // Phys Rev B29, 6443, 1984.

73. 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

74. 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.

75. 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

76. Мажукин В.И., Шапранов А.В. Молекулярно-динамическое моделирование процессов нагрева и плавления металлов. І. Модель и вычислительный алгоритм. // Препринт Института прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН, № 31, 2012, с.27. ISSN 2071 – 2898.

77. Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules // Phys. Rev., 159, 1967, p. 98-103.

78. Samarskii A.A., Gulin F.I., Chislennye metody, M.: Fizmatlit, 1989.

79. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J. Comput. Phys., 117(1), 1995, p.1-19.

80. Физические величины. // Справочник под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З., М.: Энергоатомиздат, 1991.

81. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах // «Металлургия», 1989.

82. 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.

83. Ahmed E., Molecular dynamics study of thermal properties of noble metals // Computational material science, 31, 2004, p.309-316.

84. 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.

85. 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.

86. 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.

87. 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.

88. 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.

89. 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.

90. 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.

91. 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.

92. 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, р.741-760.

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

94. Likalter A. A., Equation of state of metallic fluids near the critical point of phase transition, Phys. Rev. B, 53, 4386, 1996.

95. Blairs S., Abbasi Mh. Internal-pressure approach for the estimation of critical-temperatures of liquid-metals // Acustica, vol.79, №1, 1993, p. 64-72.

96. 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.

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. Sidney B., Hassan A. M. Correlation between surface tension and critical temperatures of liquid metals // Journal of Colloid and Interface Science, vol.304, 2006, p.549–553.

101. 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.

102. 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.

103. 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.

104. Voevodin, A. F.; Goncharova, O. N. Method of splitting according to physical processes for numerical investigation of convection problems. (Russian. English summary) // Zbl 1091.76538 Mat. Model. 13, № 5, 2001, p.90-96.

105. 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.

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

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

108. 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

109. 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.

110. 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