

## Глава 7

# МОДЕЛИРОВАНИЕ КОРОТКОИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ: МЕХАНИЗМЫ ЭЖЕКЦИИ МАТЕРИАЛА И ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ

*Л.В. Жигилей, Э. Левегль, Д.С. Иванов, Ж. Лин, А.Н. Волков*

Кафедра материаловедения и инженерных наук, Университет штата Вирджиния, Шарлотсвилль, Вирджиния 22904, США

### Введение

Облучение твердых материалов лазерными импульсами высокой энергии может приводить к удалению вещества с поверхности материала. Это явление, называемое лазерной абляцией, широко используется в различных приложениях от микрообработки поверхностей [1] и импульсного лазерного напыления (PLD, pulsed laser deposition) тонких пленок и покрытий [2] до лазерной хирургии [3] и реставрации живописи [4].

Одной из характерных особенностей абляции при использовании мощных импульсов лазерного излучения является формирование разного рода частиц (кластеров, капель или твердых фрагментов). Возможность предсказывать и контролировать эжекцию частиц и состав облака продуктов абляции является важным условием оптимизации параметров процессов во многих практических приложениях. В частности, наличие кластеров или мелких частиц в продуктах абляции может негативно влиять на качество тонких пленок, выращиваемых методом PLD [2], а обратное осаждение эжектированных частиц на поверхность может препятствовать формированию необходимой микроструктуры обрабатываемой лазерным излучением поверхности. С другой стороны, синтез кластеров при лазерной абляции можно использовать с целью промышленного получения частиц нано- и микрометрового размера для катализа [5] и медицинских приложений [6], изготовления сверхтонких порошков, нанокомпозитов и других наноструктурированных материалов [7, 8]. Важная роль эжекции молекулярных кластеров в методе MALDI (matrix-assistant laser desorbition/ionization: матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация) широко обсуждается в научной литературе и подтверждена многочисленными экспериментальными наблюдениями [9–12].

Возможность использования эжекции кластеров для практических приложений явилась стимулом для ряда экспериментальных и теоретических исследований, направленных на изучение условий и механизмов формирова-

ния кластеров при лазерной абляции [13–31]. В случае органических мишеней анализ эжекции кластеров, напыленных на подложки методом MALDI в ультрафиолетовом диапазоне лазерного излучения, показал наличие ярко выраженного порога начала эжекции [13]. Существование пороговой интенсивности лазерного импульса для формирования частиц микронного размера выявлено также в недавних исследованиях лазерной абляции глицерина [14]. Эмиссия заряженных частиц различных размеров, морфологии и состава наблюдается при лазерной абляции полимерных порошков горячего прессования [16]. Косвенное подтверждение эмиссии молекулярных кластеров в MALDI получено при помощи времяпролетных (time-of-flight) масс-спектрометрических исследований продуктов абляции [12, 32].

При лазерной абляции неорганических материалов эмиссия жидких и/или твердых частиц наблюдается для металлов [24, 25, 28, 29, 33–36], полупроводников [30, 31, 37–40] и диэлектриков [15, 17, 27]. Анализ распределений по размерам и морфологии частиц, синтезируемых при лазерной абляции и напыляемых на подложки, может осуществляться при помощи атомной силовой (AFM), сканирующей (SEM) и трансмиссионной (TEM) электронной микроскопии [23–25, 28, 29, 40]. С целью получения частиц с заданным узким распределением по размерам и химическому составу проводятся исследования влияния параметров абляции (интенсивности и длительности лазерного импульса, давления и вида фонового газа) на состав и параметры формируемых частиц. Так же как и для органических материалов, для металлов и полупроводников (никеля [33], алюминия [36] и кремния [37, 38]) визуальные наблюдения разлета продуктов абляции в экспериментах с высоким временным разрешением показывают существование пороговой интенсивности для эжекции частиц большого размера.

Таким образом, формирование частиц в процессе лазерной абляции – явление, наблюдаемое для широкого круга материалов. Хотя в литературе и обсуждается ряд механизмов формирования частиц, до сих пор отсутствует ясная и полная теоретическая картина взаимосвязи различных процессов, происходящих в ходе эволюции облака продуктов абляции, а также их влияния на параметры образующихся частиц. Рассматриваемые в литературе механизмы формирования частиц при лазерной абляции можно условно разделить на следующие четыре группы.

1. *Конденсация в расширяющемся облаке.* Во многих случаях причиной возникновения малых кластеров считают конденсацию в процессе расширения облака продуктов абляции [15, 19–21, 31]. Эффективного формирования кластеров можно ожидать при достаточно высоких давлениях фонового газа, что обеспечивает большое количество столкновений между испаренными частицами, хотя конденсация происходит и при абляции в вакуум [15]. Чаще всего конденсацией можно объяснить наличие малых кластеров, которые

включают от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов или молекул. Число столкновений в расширяющемся облаке обычно недостаточно для формирования больших субмикронных и микронных частиц. Таким образом, большие кластеры вероятнее всего образуются вследствие их прямой эжекции с поверхности облучаемой мишени.

2. *Фазовый взрыв.* Суть данного механизма заключается в том, что материал на поверхности мишени, нагреваемый коротким и мощным импульсом лазерного излучения, может легко перейти в состояние перегретой жидкости, достичь предела своей термодинамической устойчивости и в дальнейшем претерпеть быстрый (“взрывной”) фазовый переход от перегретой жидкости к двухфазной смеси пара и жидких капель. В ряде работ именно взрывное вскипание, или фазовый взрыв, рассматривается в качестве основного механизма короткоимпульсной лазерной абляции [22, 33, 36, 37, 41–48]. Возможность осуществления фазового взрыва в условиях импульсной лазерной абляции была предсказана теоретически методами классической термодинамики [41–45], а также подтверждена в расчетах, выполненных методом молекулярной динамики [22, 47–49]. Экспериментальные наблюдения, свидетельствующие в пользу существования ярко выраженного порога для эжекции капель, а также резкий рост скорости абляции при достижении пороговой интенсивности, интерпретируются как свидетельства перехода от нормального испарения к фазовому взрыву [33, 36–38, 44].

3. *Гидродинамическое распыление.* Термин “гидродинамическое распыление”, или “разбрызгивание” (hydrodynamic sputtering), обычно используется для обозначения процессов, сопровождающихся генерацией больших, вплоть до десятков микрометров, жидких капель, которые образуются в результате плавления и движения расплава, вызванного резкими температурными градиентами и релаксацией давления в мишени вследствие ее лазерного нагрева [17, 18, 34, 50]. Данный сценарий включает возникновение гидродинамических неустойчивостей при облучении материалов одиночными лазерными импульсами [18, 35], а также появление неровностей на поверхности мишени, их постепенный рост и внезапное отделение от поверхности вследствие комбинированного действия сил инерции и поверхностного натяжения в мультиимпульсных режимах облучения [18, 34, 50]. Анализ морфологии поверхностей облучаемых мишеней свидетельствует в пользу гидродинамического механизма выплескивания крупных жидких капель с поверхностей металлических мишеней [18, 34, 35].

4. *Фотомеханические эффекты, “разбухание” и откол.* Эмиссия больших жидких капель и/или твердых частиц может быть также вызвана фотомеханическими эффектами, т. е. деформацией и разрушением материала мишени вследствие значительных термоупругих напряжений, вызванных лазерным нагревом [14–17, 47, 51–56]. Величина этих напряжений и роль связан-

ных с ними фотомеханических эффектов в эмиссии материала становятся существенными в режиме пространственной локализации напряжений (stress confinement regime), когда длительность лазерного импульса оказывается меньше времени, необходимого для достижения механического равновесия в нагреваемом лазером объеме [47, 51–60]. В таких условиях величина напряжений может превысить предел динамической прочности на разрыв материала мишени, вызывая либо кавитацию и расплескивание жидкой поверхностной области, либо механическое разрушение и откол (spallation) приповерхностного слоя твердой мишени. Эмиссия больших капель или твердых осколков в режиме локализации напряжения наблюдается как экспериментально [14, 17, 51, 52, 59], так и при математическом моделировании [47, 54–56]. Можно ожидать, что микроструктура, поверхностная шероховатость и механические свойства материала мишени играют важную роль в разрушении материала в результате воздействия фотомеханических напряжений.

Лишь некоторые из механизмов образования частиц в процессе лазерной абляции могут быть проанализированы с помощью теоретических термодинамических и кинетических моделей. В частности, конденсацию кластеров в газовой фазе можно удовлетворительно описать с помощью классических моделей конденсации пара [61] посредством решения системы кинетических уравнений, описывающих нуклеацию и рост кластеров в различных частях расширяющегося облака продуктов абляции [20, 21]. Количественное описание прямой эжекции кластеров, капель и твердых фрагментов вследствие взрывного вскипания перегретой области мишени, гидродинамического распыления и фотомеханического откола представляет собой значительно более сложную задачу. Макроскопические модели этих процессов в настоящее время либо весьма грубы, либо отсутствуют вовсе. Более того, в реальных условиях перечисленные выше механизмы образования частиц могут проявляться совместно, внося вклад в формирование частиц на разных стадиях процесса эжекции и эволюции облака продуктов абляции. Таким образом, теоретическое описание лазерной абляции на макроскопическом уровне затруднено сложностью и многообразием происходящих при этом явлении физических процессов.

Альтернативой макроскопическому описанию является описание поведения материала мишени при лазерной абляции на уровне отдельных атомов или молекул при помощи численного подхода, основанного на компьютерном моделировании методом молекулярной динамики (МД). Этот подход дает возможность изучать механизмы структурных превращений материала мишени и продуктов абляции на атомарном и молекулярном уровне и, в отличие от макроскопических моделей, для своего применения требует информации только о законах взаимодействия отдельных атомов или молекул материала мишени. За последние 15 лет метод МД использовался для изучения лазерной абляции разнообразных материалов в различных условиях облуче-

ния [22, 46–48, 53–56, 62–87]. Результаты этих исследований внесли важный вклад в понимание механизмов лазерной абляции. В частности, они помогли установить связь между условиями облучения и параметрами частиц, эжектированных в результате абляции.

В данной главе представлен обзор исследований лазерной абляции, выполненных методом МД, в которых особое внимание уделяется механизмам образования частиц. В разделе 7.1 кратко обсуждаются основные идеи метода классической молекулярной динамики, а также представлены модификации этого метода, разработанные для моделирования лазерной абляции молекулярных систем и металлов. Микроскопические механизмы лазерной абляции однокомпонентных молекулярных систем и металлов, взаимосвязь между различными механизмами эжекции, а также параметры эжектированных частиц рассматриваются в разделе 7.2. Результаты МД-расчетов лазерной абляции растворов полимеров и их соответствие экспериментальным данным, полученным при напылении тонких пленок методом MAPLE, представлены в разделе 7.3. В разделе 7.4 дается краткий обзор возможностей и ограничений метода МД в задачах моделирования взаимодействия лазерного излучения с веществом, перечисляются основные особенности механизмов формирования частиц, выявленные с помощью МД-расчетов, и обсуждаются перспективные направления численных исследований.

### **7.1. Метод молекулярной динамики для моделирования лазерной абляции**

В данном разделе кратко рассматривается метод классической МД, выделяются его достоинства, а также ограничения в задачах лазерной абляции и лазерной обработки материалов. Представлены модификации метода МД, разработанные для моделирования взаимодействия лазерного излучения с молекулярными системами и металлами, обсуждаются граничные условия, обеспечивающие описание переноса энергии из приповерхностной области вглубь мишени. Обсуждаются возможности использования метода МД как составной части многоуровневых численных моделей, предназначенных для описания разнообразных физических и химических процессов, протекающих при лазерной абляции, в широких диапазонах временных и пространственных масштабов.

#### **7.1.1. Метод молекулярной динамики**

Метод молекулярной динамики – это метод компьютерного моделирования, позволяющий предсказывать эволюцию во времени системы взаимодействующих частиц (атомов, молекул, гранул и т. д.). Детальное обсуждение данного метода можно найти в ряде монографий, посвященных методам ато-

мистического моделирования, например [88, 89]. Далее рассматриваются только основные аспекты метода, необходимые для изложения последующего материала.

Метод МД позволяет изучать эволюцию во времени системы из  $N$  частиц посредством решения системы классических уравнений движения для всех частиц системы. В простейшем случае частиц – материальных точек, не имеющих собственного строения, эти уравнения могут быть записаны в виде

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (7.1)$$

где  $m_i$  и  $\mathbf{r}_i$  – масса и радиус-вектор  $i$ -й частицы,  $\mathbf{F}_i$  – сила, действующая на эту частицу со стороны остальных частиц системы. Сила  $\mathbf{F}_i$  может быть вычислена при помощи потенциала взаимодействия между частицами  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , который является функцией радиус-векторов всех частиц системы:

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (7.2)$$

Если начальные условия (начальные положения и скорости всех частиц системы) и потенциал взаимодействия заданы, то уравнения движения (7.1) могут быть решены численно. Траектории (координаты и скорости) всех частиц в зависимости от времени являются основным результатом расчетов методом МД. На основе известных данных о траекториях всех частиц системы можно рассчитать пространственную и временную эволюцию любых других структурных и термодинамических параметров системы, например, выполнить детальный анализ дефектов кристаллической структуры или фазовых превращений в материале и соотнести их с изменениями температуры и давления в системе.

Основное достоинство метода МД состоит в том, что для его использования необходимо определить лишь детали взаимодействий между отдельными атомами или молекулами в изучаемой системе (т. е. задать функцию  $U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ ) и не требуется каких-либо предположений о характере изучаемых процессов или макроскопических феноменологических законов, имеющих, как правило, сравнительно узкую область применимости. Это важное преимущество дает возможность с помощью метода МД проводить расчеты в таких условиях, где макроскопические феноменологические законы еще не установлены, а также выявлять в “компьютерном эксперименте” новые физические явления и процессы. Более того, в отличие от реального эксперимента МД-расчеты позволяют проводить анализ быстропротекающих и неравновесных процессов и получать полную информацию об интересующем нас явлении, включая координаты и скорости отдельных атомов. Вместе

с тем область применения метода МД ограничивается необходимостью использования для вычислений значительных компьютерных ресурсов, прежде всего процессорного времени. Это приводит к жестким ограничениям на временной и пространственный масштабы процессов, которые могут моделироваться данным методом (рис. 7.1). МД-расчет рекордной по размерам системы, содержащей более  $10^{11}$  частиц, выполнен с помощью нескольких тысяч процессоров одного из самых больших современных суперкомпьютеров [90], а один из самых продолжительных по времени (до сотен микросекунд) расчет изменения конформации протеинов был проведен при помощи распределенных вычислений [91].

Данные особенности метода МД имеют важные последствия для моделирования лазерной абляции. Сложность и многообразие взаимодействующих неравновесных тепловых, фотохимических и фотомеханических процессов, протекающих при лазерной абляции, затрудняют (или делают невозможным) формулировку замкнутых математических моделей этого явления в терминах механики сплошных сред, в то время как метод МД предоставляет уникальную возможность полного микроскопического описания лазерной абляции материала мишени, без каких бы то ни было предварительных предположений об отклике материала на поглощение лазерной энергии. С другой стороны, присущие методу МД ограничения на временные и пространственные масштабы изучаемых явлений представляют серьезную проблему для моделирования лазерной абляции. Процессы, инициированные поглощением лазерного излучения и приводящие к эжекции материала, часто включают коллективное движение слишком большого числа атомов или молекул в приповерхностной области облучаемой мишени, моделирование которого при помощи имеющихся в распоряжении средств невозможно. Поэтому

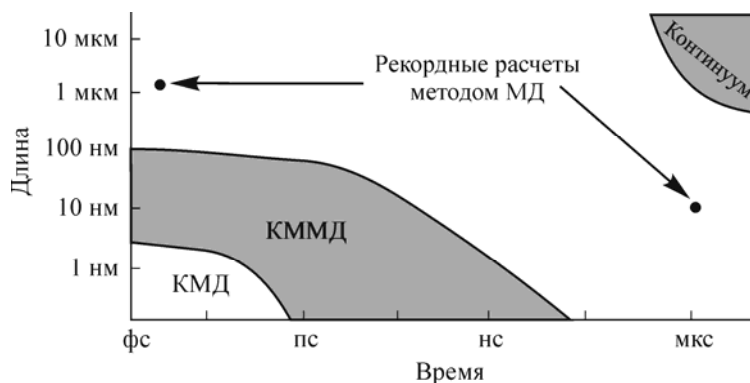


Рис. 7.1. Схематичное представление характерных масштабов времени и длины, доступных для моделирования методом квантовой молекулярной динамики (КМД), классическим методом молекулярной динамики (КММД) и методами механики сплошной среды при исследовании свойств и структуры материалов.

для адекватного моделирования лазерной абляции требуется создание новых подходов, позволяющих увеличить временной и/или пространственный масштабы модели. Более того, поскольку электроны и квантовые эффекты не включены явным образом в метод классической МД, оптические свойства облучаемого материала не могут быть получены в процессе моделирования, а должны вводиться в модель дополнительно. Моделирование электронного или колебательного возбуждения, а также релаксации возбужденных состояний в облучаемом материале обычно требует модификации моделей классической МД.

Далее рассматриваются численные подходы, разработанные с целью расширения временных и пространственных масштабов в МД-расчетах лазерной абляции и обеспечения адекватного описания взаимодействия лазерного излучения с молекулярными системами и металлами (разделы 7.1.2 и 7.1.3). В разделе 7.1.4 описываются граничные условия, позволяющие уменьшить влияние малого размера расчетной области на результаты моделирования, в 7.1.5 обсуждается перспективный комбинированный подход, в котором метод МД используется для моделирования начального этапа эжекции частиц, в то время как дальнейшая эволюция облака продуктов абляции рассчитывается методом прямого статистического моделирования (ПСМ) Монте-Карло.

### ***7.1.2. Методы моделирования взаимодействия лазерного излучения с молекулярными системами***

В моделях молекулярных систем, рассматриваемых на атомарном уровне, типичная малая молекула или мономер могут включать десятки атомов. В этом случае для того чтобы моделировать высокочастотные колебания атомов в рамках метода МД, необходимо численно интегрировать уравнения движения типа (7.1) с шагом по времени порядка 1 фс или меньше. Это накладывает очень жесткие ограничения на масштабы времени, доступные для изучения молекулярных систем методом МД. Модель молекул – “дышащих сфер” (МДС, *breathing spheres molecules*) [74, 75] позволяет преодолеть эти ограничения и учесть коллективные процессы, играющие важную роль в эжекции материала в процессе лазерной абляции. Данная модель относится к классу огрубленных (*coarse-grained*) моделей, в которых детальное движение атомов внутри молекулы не рассматривается, вместо этого ее внутреннее состояние описывается небольшим количеством специальных параметров.

В модели МДС предполагается, что каждая молекула (или некоторая группа атомов) может быть представлена в виде отдельной частицы (рис. 7.2, *a*).



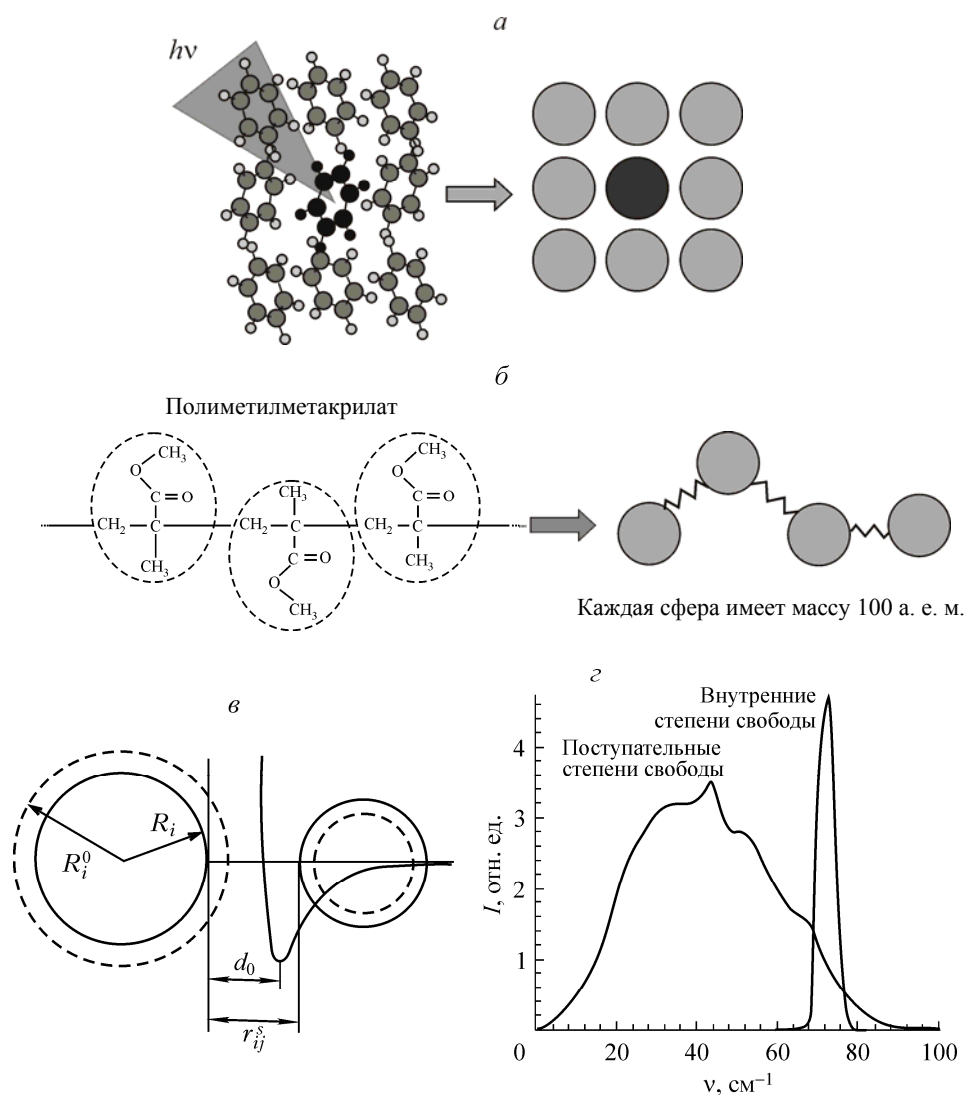


Рис. 7.2. Схематичное представление аппроксимаций, используемых для построения огрубленных моделей молекулярного вещества: а – модель молекул – “дышащих сфер”, б – модель “шариков на пружинках” (bead-and-spring) для моделирования полимерных цепочек; в – потенциал межмолекулярного взаимодействия в модели МДС ( $R_i^0$  и  $R_i$  – равновесный и мгновенный радиусы  $i$ -й частицы,  $d_0$  и  $r_{ij}^s$  – равновесное и мгновенное расстояние между краями сферической частицы); г – колебательный спектр органического вещества, описываемого моделью МДС, где внутримолекулярное движение представлено в виде одной колебательной моды. Рисунки в и г взяты из работы [74].

Параметры межчастичного взаимодействия выбираются таким образом, чтобы воспроизвести свойства рассматриваемого молекулярного вещества. В частности, упругие свойства, теплопроводность, температура плавления и кипения, прочность и пластичность материала, а также энергия связи молекул и фононный спектр материала определяются потенциалом межчастичного взаимодействия. Равновесное расстояние в межчастичном потенциале задается как расстояние между краями (а не центрами) сферических частиц (рис. 7.2, в). Такой выбор основан на представлениях о том, что энергия связи органического кристалла обусловлена в основном взаимодействиями между атомами, находящимися на периферии различных молекул. Этот способ описания межчастичного взаимодействия дает возможность легко модифицировать данный подход для моделирования многокомпонентных молекулярных систем, состоящих из молекул различного размера [74, 77–80, 82].

Для моделирования фотовозбуждения молекул и их колебательной релаксации каждой молекуле в модели МДС присваивается дополнительная внутренняя степень свободы, или “дышащая мода” (breathing mode), которая фактически соответствует изменению размера частицы, представляющей в расчетах молекулу. При поглощении молекулой – “дышащей сферой” кванта в ультрафиолетовом диапазоне возбуждение дышащей моды можно рассматривать как следствие преобразования энергии возбужденного электронного состояния в энергию внутренних колебательных мод возбужденной молекулы. Параметры потенциальной функции, приписываемой внутреннему движению, определяют характерную частоту “дышащей моды” (см. рис. 7.2, в). Скорость обмена энергией между внутренними и поступательными степенями свободы в модели МДС определяется степенью ангармоничности потенциалов, описывающих внутреннее движение в молекуле и межчастичное взаимодействие, а также степенью несоответствия частот внутренних молекулярных колебаний и фононного спектра в твердом молекулярном веществе [92, 93] (рис. 7.2, з). Таким образом, параметры внутреннего потенциала можно использовать для управления силой взаимодействия между внутренними и поступательными степенями свободы молекул [74]. В задачах лазерной абляции это позволяет контролировать скорость перехода внутренней энергии молекул, возбужденных лазерным излучением, в поступательное или внутреннее движение окружающих молекул. Скорость колебательной релаксации возбужденных молекул является входным параметром модели, который может быть найден в экспериментах типа “накачка – зондирование” (pump-probe) [94–96] либо получен в атомистических [97, 98] или квантово-механических (ab initio) [99] МД-расчетах.

Лазерное облучение в модели МДС моделируется колебательным возбуждением молекул, выбираемых случайным образом в течение действия ла-

зерного импульса в пределах глубины поглощения материала. Колебательное возбуждение моделируется добавлением кванта энергии, равной энергии фотона, к кинетической энергии внутреннего движения данной молекулы. В рамках модели можно воспроизвести и альтернативный результат поглощения фотона, а именно, реакцию разложения возбужденной молекулы [74], продукты которой могут участвовать в последующих химических реакциях [79, 83, 100–102]. Описание процессов, приводящих к ионизации молекул при лазерной абляции, также было недавно введено в модель МДС с целью исследования механизмов, ответственных за формирование ионов в методе MALDI [84]. Общее количество фотонов, вводимых в материал в течение лазерного импульса, определяется полной энергией лазерного импульса на единицу площади поверхности. Вероятность поглощения излучения можно регулировать с помощью закона Ламберта–Бэра с тем, чтобы воспроизвести экспоненциальное затухание лазерного излучения с глубиной, либо ограничить поглощение некоторым компонентом в многокомпонентном материале. Таким образом, в модели явно учитываются характеристики лазерного излучения и оптические свойства материала.

Для моделирования взаимодействия лазерного излучения с растворами полимеров [80, 103–107] модель МДС использовалась в комбинации с моделью “шариков на пружинках” (bead-and-spring), которая часто применяется при моделировании поведения полимеров [108]. В этой модели (рис. 7.2, б) взаимодействие между шариками, представляющими функциональные группы молекулы полимера (мономер), описывается ангармоническим потенциалом, соответствующим химическим связям между мономерами в полимерной цепочке. Глубина потенциальной ямы выбирается так, чтобы воспроизвести величину энергии диссоциации отдельной молекулы полимера [80, 106]. Полимерная цепочка может диссоциировать, если локальные силы, приложенные к шарикам, соединенным химической связью, достаточно велики. В то время как радиусы молекул – “дышащих сфер” являются динамическими переменными, для которых в процессе моделирования решаются уравнения движения, радиусы шариков в модели полимерного материала остаются фиксированными.

Поскольку и модель МДС, и модель “шариков на пружинках” используют огрубленное представление молекул (целая молекула или мономер представлены в виде одной частицы), то размер системы может быть достаточно большим для того, чтобы воспроизвести коллективное движение большого числа молекул, приводящее к лазерной абляции и эжекции материала мишени в МД-расчетах. Более того, поскольку колебания отдельных атомов не рассматриваются явным образом, шаг по времени при численном интегрировании уравнений движения может быть достаточно большим, что позволяет проследить динамику поведения облучаемого образца в течение нескольких

наносекунд. Ограничения на область применения модели МДС связаны с аппроксимацией всех внутренних степеней свободы молекулы единственной внутренней модой. При этом модель параметризуется так, чтобы обеспечить заданную скорость межмолекулярной передачи энергии, которая таким образом является параметром модели. Точность количественного описания термодинамических и транспортных свойств материала при помощи огрубленных моделей ограничена, поэтому эти модели подходят скорее для изучения общих свойств материалов некоторого класса, чем для исследования особенностей поведения конкретного вещества. Уменьшенное количество степеней свободы в модельной системе необходимо также принимать во внимание при проведении количественного сравнения с экспериментальными данными, например, пороговых интенсивностей излучения для начала абляции [46, 47].

### **7.1.3. Методы моделирования взаимодействия лазерного излучения с металлами**

В металлах лазерное излучение поглощается электронами проводимости. Поглощенная энергия быстро, за времена порядка нескольких фемтосекунд, распределяется между электронами и затем медленно преобразуется в энергию колебаний решетки. Последний процесс контролируется силой электрон-фононного взаимодействия и может занимать время от долей пикосекунды до нескольких десятков пикосекунд. В итоге между электронами и фононами устанавливается тепловое равновесие, и для описания распространения тепла вглубь облученного образца можно использовать обычную модель теплопроводности.

Для описания взаимодействия лазерного излучения с металлами метод МД должен быть модифицирован с учетом особенностей протекания процессов поглощения излучения и распространения тепла в металлах. Поскольку вклад электронов в теплопроводность металлов является доминирующим, обычный, классический, метод МД, в котором рассматривается только вклад решетки, существенно недооценивает общую теплопроводность материала. Это приводит к нефизичному ограничению поглощенной лазерной энергии в поверхностной области облучаемой мишени и в конечном счете не позволяет провести прямое сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными. Применение закона Фурье, или уравнения теплопроводности в металлах [66], предполагает существование полного локального теплового равновесия между электронами и фононами. Это предположение является верным, если длительность лазерного импульса гораздо больше характерного времени электрон-фононной релаксации. Однако для пико- и фемтосекундных импульсов условие электрон-фононного равновесия не выполняется, и временная эволюция температур решетки  $T_l$  и электронов  $T_e$  обычно

описывается в рамках двухтемпературной модели (ДТМ, two-temperature model) [109] с помощью двух взаимосвязанных уравнений:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \cdot [K_e(T_e, T_l) \nabla T_e] - G(T_e)(T_e - T_l) + S(\mathbf{r}, t), \quad (7.3)$$

$$C_l(T_l) \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla \cdot [K_l(T_l) \nabla T_l] + G(T_e)(T_e - T_l), \quad (7.4)$$

где  $C_a$  и  $K_a$  – теплоемкость и теплопроводность электронов ( $a = e$ ) и решетки ( $a = l$ ),  $G(T_e)$  – коэффициент, задающий скорость обмена энергией между электронами и фононами (electron-phonon coupling factor) и  $S(\mathbf{r}, t)$  – источник член, описывающий локальное поглощение лазерной энергии. Модель учитывает возбуждение электронов проводимости лазерным излучением и последующие процессы релаксации, т. е. передачу энергии от “горячих” электронов в колебания решетки вследствие электрон-фононного взаимодействия и электронную теплопроводность от облученной поверхности вглубь мишени. В уравнении (7.4) член, описывающий теплопроводность решетки, часто опускается, поскольку обычно он дает пренебрежимо малый вклад в теплопроводность металлов по сравнению с вкладом электронного компонента.

Зависимости теплофизических свойств металла, входящих в уравнение (7.3) (коэффициента обмена энергией между электронами или фононами  $G(T_e)$ , теплоемкости  $C_e(T_e)$  и теплопроводности  $K_e(T_e, T_l)$  электронов), от температуры электронов были проанализированы для нескольких металлов в работах [110–113]. Численный анализ, основанный на расчетах плотности электронных состояний, показал, что реальные зависимости  $G(T_e)$  и  $K_e(T_e, T_l)$  от температуры электронов существенно отличаются (вплоть до порядка величины) от обычно используемых аппроксимаций, в которых предполагается линейная зависимость теплопроводности электронов от их температуры, а величина коэффициента обмена энергией между электронами и фононами считается постоянной. Было установлено, что теплофизические свойства очень чувствительны к электронной структуре материала. В частности, интенсивность электрон-фононного энергообмена при увеличении температуры электронов может увеличиваться (Al, Au, Ag, Cu и W), уменьшаться (Ni и Pt) или изменяться немонотонно (Ti). Теплоемкость электронного газа может проявлять положительное (Au, Ag, Cu и W) или отрицательное (Ni и Pt) отклонение от линейной зависимости от температуры. Значительные вариации теплофизических свойств, наблюдаемые при температурах электронов до  $2 \cdot 10^4$  К, которые являются типичными для процессов обработки материалов ультракороткими лазерными импульсами, необходимо учитывать при прове-

дении количественного численного анализа процессов, инициированных лазерным облучением. Ряд практически важных характеристик, таких как пороговые интенсивности лазерного импульса для начала плавления и абляции, интенсивность упруго-пластических волн, вызванных лазерным облучением, эмиссия электронов с облучаемых поверхностей, глубина зон плавления и нагрева, могут значительно изменяться вследствие кратковременных изменений теплофизических свойств металла, происходящих в течение электрон-фононной релаксации.

Некоторые из эффектов, не описываемых в первоначальной версии ДТМ [109], могут быть учтены в рамках различных обобщений этой модели. В частности, недавние разработки включают описание (через параметры ДТМ) процесса рассеяния на межзеренных границах в поликристаллическом материале [114, 115], перенос энергии баллистическими электронами [116, 117], комбинацию ДТМ с уравнениями термоупругости [118], а также обобщение ДТМ для описания динамики нетепловых электронов в течение фемтосекундного лазерного импульса и сразу после него [119]. Дальнейшее обобщение может включать “встраивание” ДТМ в полномасштабную модель механики сплошной среды, учитывающую термоупругие напряжения и/или конвективный перенос массы, импульса и энергии. Однако разработать замкнутую и физически корректную модель взаимодействия ультракоротких импульсов лазерного излучения с металлами на основе такой обобщенной ДТМ очень сложно, а может быть в настоящее время и невозможно. В частности, проблема заключается в необходимости описывать в рамках механики сплошной среды существенно неравновесные фазовые переходы, имеющие место в результате поглощения лазерного излучения. Такое описание требует использования ряда весьма грубых допущений. Это связано с тем, что физика сверхбыстрых фазовых превращений и структурных модификаций материала в существенно неравновесных условиях пока изучена слабо, а феноменологические закономерности этих процессов еще не сформулированы.

Для решения этой проблемы разработана гибридная численная модель, комбинирующая классический метод МД для моделирования неравновесных процессов перегрева решетки и быстрых фазовых превращений с континуальным описанием лазерного возбуждения и последующей релаксации электронов проводимости в рамках ДТМ [81, 120]. Эта модель использовалась для исследования лазерного плавления [121–125], откола [56, 124] и абляции [81, 126] металлических мишеней. В комбинированном ДТМ – МД-методе (рис. 7.3) МД заменяет ДТМ в части описания температуры решетки. Уравнение теплопроводности для температуры электронов решается конечно-разностным методом совместно с интегрированием уравнений движения атомов. Температура электронов входит в дополнительный член, который добавляется в уравнения движения атомов для того, чтобы учесть обмен энергией меж-

ду электронами и решеткой [121, 127]. Шаг по времени в обеих частях комбинированной модели выбирается таким образом, чтобы один шаг по времени для интегрирования уравнений движения атомов  $\Delta t_{\text{МД}}$  соответствовал целому числу  $n$  временных шагов для уравнения теплопроводности электронов  $t_{\text{ДТМ}}$ , т. е.  $\Delta t_{\text{МД}} = n\Delta t_{\text{ДТМ}}$ . Энергия, передаваемая от электронов к решетке вследствие электрон-фононного взаимодействия, в течение  $n$  шагов по времени аккумулируется в каждой ячейке пространственной расчетной сетки, на которой решается уравнение ДТМ для электронной температуры, и затем учитывается в уравнениях движения атомов в виде силы, ускоряющей или замедляющей это движение.

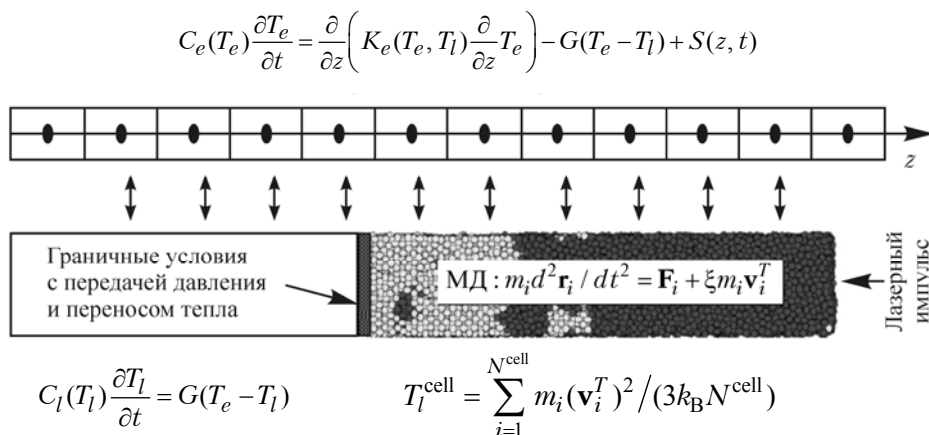


Рис. 7.3. Схематичное представление комбинированного ДТМ – МД-метода для моделирования взаимодействия лазерного излучения с металлами, где эволюция температуры электронов описывается нелинейным уравнением теплопроводности, а движение атомов описывается методом МД, при этом уравнения движения атомов содержат дополнительный член  $\xi m_i \mathbf{v}_i^T$ , учитывающий электрон-фононную релаксацию. Размер ячеек расчетной сетки, которая используется для решения уравнения электронной теплопроводности, составляет порядка 1 нм. Эта расчетная сетка также применяется для расчета локальных макроскопических параметров в МД-части комбинированной модели, в частности, локальной температуры решетки  $T_l^{\text{cell}}$ , которая вычисляется на основе средней кинетической энергии теплового движения атомов. Тепловая скорость атомов определяется как  $\mathbf{v}_i^T = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_i^C$ , где  $\mathbf{v}_i$  – реальная скорость  $i$ -го атома,  $\mathbf{v}_i^C$  – скорость центра масс ячейки, которой он принадлежит. Для описания лазерного возбуждения электронов проводимости в источниковом члене  $S(z, t)$  используется гауссова временная форма лазерного импульса. Расширение материала, изменение его плотности и, при высоких интенсивностях излучения, разрушение и абляция, предсказанные в МД-части модели, также учитываются в континуальной части комбинированного метода. Подробное описание ДТМ – МД-метода дано в работе [120].

Метод МД используется только для тонких поверхностных слоев мишени, где протекают процессы плавления и абляции, а уравнение для температуры электронов решается для значительно большей области мишени, нагреваемой в результате теплопроводности. На “дне” той части расчетной области, в которой расчеты проводятся методом МД, ставятся специальные граничные условия на давление. В параллельных к поверхности направлениях используются периодические граничные условия (см. ниже раздел 7.1.4). В части мишени за пределами области МД-расчета (левая часть расчетной области на рис. 7.3) обмен энергией между электронами и решеткой описывается обычной ДТМ, в которой вклад фононов в теплопроводность не учитывается.

Описанный гибридный континуально-атомистический метод объединяет преимущества методов ДТМ и МД. Метод ДТМ обеспечивает адекватное описание поглощения энергии лазерного импульса электронной подсистемой материала, обмена энергией между электронами и решеткой и электронной теплопроводности в металлах, в то время как метод МД является предпочтительным для моделирования быстрых неравновесных фазовых превращений, повреждения и абляции облучаемого материала.

#### **7.1.4. Граничные условия: волны давления и теплопроводность**

Ограничения на размер расчетной области в методе МД делают невозможным прямое моделирование процессов, происходящих в пределах всего пятна облучения. Оценки показывают, что для пятен облучения размером 10 – 100 мкм и глубины абляции 10 – 100 нм число молекул (атомов), эжектируемых из облучаемой мишени, составляет величину от десятков миллиардов до триллионов. МД-расчеты для систем, содержащих столь большое число частиц, в настоящее время невозможны. В такой ситуации обычно предполагается, что область МД-расчета представляет собой небольшой объем внутри пятна облучения, как это схематично показано на рис. 7.4. Размер областей МД (десятки нанометров), как правило, намного меньше размеров пятна облучения (десятки и сотни микрометров), поэтому МД-расчеты позволяют исследовать отклик материала на локальное поглощение лазерного излучения, пренебрегая изменением интенсивности излучения в пределах поверхности области расчета. В этом случае для того, чтобы описать взаимодействие молекул или атомов в расчетной области с окружающим ее материалом в направлениях, параллельных поверхности мишени, используются периодические граничные условия. Этот подход применим для ситуаций, когда диаметр пятна облучения много больше глубины лазерного прогрева материала, в силу чего в процессе всего времени моделирования можно пренебречь эффектами, связанными с изменениями условий облучения и соответствующего нагрева вдоль радиуса пятна.



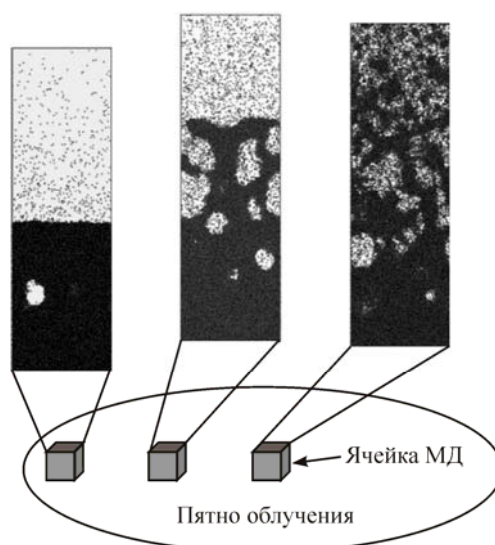


Рис. 7.4. Локальные области в пределах пятна облучения, используемые в МД-расчетах лазерной абляции; каждая из областей исследуется в отдельном МД-расчете; мгновенные изображения структуры образцов получены при моделировании взаимодействия лазерного излучения с молекулярной мишенью [83].

Информация об эжекции материала со всей поверхности пятна облучения может быть получена интегрированием результатов серии МД-расчетов, выполненных для некоторого диапазона “локальных плотностей” энергии лазерного излучения.

Вблизи свободной поверхности образца в направлении, перпендикулярном к облучаемой поверхности, обычно используются “свободные” граничные условия, позволяющие естественным образом описать расширение облучаемой мишени и эжекцию атомов, молекул и кластеров при лазерной абляции. На противоположной границе, в глубине расчетной области, следует ставить более сложные граничные условия, учитывающие теплопроводность и распространение волн давления из области поглощения излучения. Необходимость введения специальных граничных условий с передачей тепла и волн давления становится очевидной, если оценить характерные времена теплопроводности и распространения волн давления через расчетную область типичных размеров, например,  $L_{\text{МД}} \approx 100$  нм.

Характерное время распространения тепла посредством теплопроводности через расчетную область можно оценить как  $\tau_{th} \approx L_{\text{МД}}^2 / (2D_T)$ , где  $D_T$  – температуропроводность вещества мишени. Для молекулярных систем  $D_T \approx 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с и характерное время теплопроводности  $\tau_{th}$  составляет ~50 нс, т. е. намного больше типичного времени моделирования в МД-расчетах.

Однако в металлах вследствие присутствия свободных электронов температуропроводность значительно больше, чем в молекулярных системах, например, для золота  $D_T \approx 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ . Это дает  $\tau_{th} \approx 50 \text{ пс}$ , что значительно меньше времени, необходимого для адекватного моделирования лазерной абляции. Таким образом, если в расчетах молекулярных систем можно пренебречь эффектом теплопроводности через границу, расположенную на “дне” достаточно большой расчетной области, то при моделировании взаимодействия лазерного излучения с металлами граничные условия должны учитывать теплопроводность через удаленную от поверхности границу. Рассмотренный выше комбинированный ДТМ – МД-метод обеспечивает реалистичное описание электронной теплопроводности из поверхностной области мишени, где проводится МД-расчет, в более глубокие слои мишени, где распространение тепла описывается ДТМ (см. рис. 7.3). Поле температуры при переходе от расчетной области метода МД к области чисто континуального расчета является при этом непрерывным. Это видно, например, из цветного рис. 7.5, а, где показана эволюция распределения температуры решетки в никелевой мишени, облученной лазерным импульсом длительностью 1 пс.

Формирование волн давления является естественным результатом быстрого нагревания материала короткими импульсами лазерного излучения. Например, в расчетах, результаты которых представлены на цветном рис. 7.5, быстрый рост температуры в режиме локализации напряжения [47, 52, 56–59, 83] приводит к увеличению давления в приповерхностной области мишени и формированию волны давления, движущейся вглубь мишени. Релаксация сжимающих напряжений вблизи свободной поверхности вызывает формирование разгрузочной волны растяжения, следующей за волной сжатия (цветной рис. 7.5, б). Если интенсивность лазерного импульса превышает порог абляции, то давление отдачи (реактивная сила) продуктов абляции вносит значительный вклад в увеличение интенсивности волны сжатия, распространяющейся вглубь мишени.

Для прямого моделирования распространения волны давления методом МД размер необходимой расчетной области увеличивается прямопропорционально длительности моделируемого процесса. Если время процесса значительно превышает 100 пс, то размер расчетной области становится чрезмерно большим для МД-расчетов. Если же не увеличивать размер расчетной области, то результаты расчетов могут быть искажены вследствие взаимодействия волн давления с нижней границей расчетной области. И жесткие (при фиксированном положении атомов в приграничном слое), и свободные граничные условия приводят к полному отражению волны давления [56]. В частности, в случае жестких граничных условий отраженная волна сжатия может достигнуть поверхности мишени и вызвать дополнительные структурные изменения или внести вклад в эжекцию материала. Свободные граничные условия при-

водят к тому, что волна сжатия при ее отражении от границы трансформируется в волну растяжения. При взаимодействии отраженной волны растяжения с растягивающим компонентом первичной волны давления, распространяющейся от поверхности мишени, растягивающие напряжения могут превзойти динамический предел прочности на разрыв материала мишени и вызвать откол (спалляцию) на некоторой глубине вблизи обратной поверхности облучаемого образца. Свободные условия на дальней границе расчетной ячейки подходят для моделирования взаимодействия лазерного излучения со свободными пленками, не закрепленными на подложках [120–122, 124, 125], в то время как жесткие граничные условия могут быть использованы, например, для моделирования воздействия лазерного импульса на тонкие поглощающие органические пленки, напыленные на подложки. Однако в большинстве случаев представляют интерес системы большого размера, на которые подложка не оказывает влияния.

Чтобы избежать отражения волн давления от дальней границы расчетной области, были разработаны простые, но эффективные граничные условия, основанные на аналитической оценке сил, действующих со стороны внешней “бесконечной” среды на молекулы/атомы, находящиеся внутри области МД-расчета [128, 129]. В данном подходе граничные условия формулируются в виде дополнительных сил, действующих на молекулы/атомы в приграничной области. Эти силы, расчет которых выполняется на каждом шаге по времени, включают три составляющих: статические силы, которые воспроизводят взаимодействие с молекулами или атомами, находящимися за пределами расчетной ячейки, и препятствуют атомной реконструкции поверхности, силы, возникающие вследствие прямого поглощения лазерной энергии в приграничной области, и силы, являющиеся результатом распространения волны давления через приграничную зону расчетной области. Данные граничные условия позволяют отслеживать количество энергии, уносимой из расчетной области волной давления, и дают возможность контролировать сохранение энергии в процессе МД-расчетов.

Как показано на цветном рис. 7.5, б, разработанные граничные условия позволяют избежать отражения волны давления на границе области МД-расчета и ограничить размер последней той частью образца, где происходят активные процессы плавления, абляции и образования дефектов структуры материала. Данные “неотражающие” граничные условия успешно использовались при моделировании лазерной абляции и повреждения различных материалов, в которых возникали как плоские (см. например, [22, 46–48, 53–56, 68, 69, 83]), так и сферические [130] волны давления.

Альтернативный подход к проблеме отражения волн давления может заключаться в комбинации метода МД с континуальным расчетом методом конечных элементов [131, 132]. Преимущество этого подхода заключается в

возможности изучать распространение волн на большие расстояния, их взаимодействие с другими частями большой системы, где расчеты выполняются методом МД [131], и связанные с этим взаимодействием эффекты, такие как, например, откол на обратной стороне мишени [133–136].

#### ***7.1.5. Согласование временных и пространственных масштабов при многомасштабном моделировании***

В МД-расчетах можно моделировать расширение облака продуктов абляции только в течение нескольких наносекунд, в то время как в реальных условиях данный процесс занимает микросекунды и больше [137, 138]. В дополнение к этому пространственный масштаб расчетной области также должен быть увеличен для адекватного описания расширения материала, эжектированного со всего лазерного пятна. В течение нескольких первых наносекунд расширением облака в радиальных (параллельных поверхности мишени) направлениях можно пренебречь (см. раздел 7.1.3), что позволяет использовать периодические граничные условия при МД-моделировании начальной стадии лазерной абляции (см. рис. 7.4). На более поздних стадиях необходимо учитывать расширение облака продуктов абляции как в направлении по нормали к поверхности, так и в радиальных направлениях.

Среди ряда возможных методов моделирования расширения облака продуктов абляции на больших временах наиболее подходящим для течений нейтрального и слабоионизованного газа является метод прямого статистического моделирования (ПСМ) Монте-Карло [139–141]. Континуальное описание, основанное на уравнениях Навье – Стокса для нейтрального сжимаемого газа, хорошо описывает околоравновесные плотные течения с большим числом столкновений между молекулами или атомами, но не подходит для сильно неравновесных течений разреженного газа, реализующихся при быстром расширении облака продуктов абляции в вакууме или фоновом газе низкой плотности. В традиционных методах частиц в ячейках (particle-in-cell), используемых для решения задач магнитной гидродинамики сильно ионизованных сред, обычно не учитываются столкновения между частицами и химические реакции. Вместо этого предполагается, что частицы среды взаимодействуют между собой посредством общего электромагнитного поля, описываемого уравнениями Максвелла. Хотя столкновения и могут быть учтены в методе частиц в ячейках путем его комбинации с методом ПСМ [142] или использования уравнения Ланжевена для расчета кулоновских столкновений [55, 143], тем не менее в традиционной формулировке этот метод не подходит для исследований неравновесных течений разреженного слабоионизованного газа, в которых важную роль играет взаимодействие ионов с нейтральными частицами и нейтральных частиц друг с другом.

Метод ПСМ широко применяется в расчетах течений разреженного газа [139]. При использовании этого метода область течения (возникающего, например, при расширении облака продуктов лазерной абляции) разбивается на ячейки, размер которых определяется локальной длиной свободного пробега молекул. Поле течения воспроизводится большим количеством модельных частиц (обычно  $10^6 - 10^7$ ), которые характеризуются координатами, скоростями, внутренней энергией, типом частицы (радикалы, ионы, кластеры различного размера и т. д.) и весовым фактором. Весовой фактор равен числу частиц в реальном течении, которые в расчетах представлены данной модельной частицей. Эволюция системы частиц расщепляется на две стадии: бесстолкновительного смещения и столкновений. На стадии бесстолкновительного смещения координаты и скорости модельных частиц изменяются в результате решения уравнений их движения, где учитываются только внешние силы (силы тяжести или силы со стороны электрического поля, действующего на ионизованные частицы), но не учитывается взаимодействие частиц друг с другом. После этого на стадии столкновений скорости частиц изменяются в результате их столкновений отдельно в каждой из расчетных ячеек. Обычно учитываются только парные столкновения, а количество столкновений и сами сталкивающиеся пары частиц выбираются случайным образом вне зависимости от расположения частиц в ячейке. Алгоритм розыгрыша столкновений между частицами представляет собой случайный процесс, статистические свойства которого согласованы со структурой интеграла столкновений в кинетическом уравнении Больцмана, описывающем течение разреженного газа. Вероятность столкновения пары частиц в методе ПСМ зависит от их относительной скорости и сечения столкновения.

Метод ПСМ широко используется для моделирования расширения облака испаренного материала при лазерном испарении/десорбции [144–152]. В большинстве расчетов, выполненных методом ПСМ, граничные условия на поверхности мишени соответствуют условиям поверхностного испарения, при которых поток атомов или молекул с поверхности определяется поглощенной энергией лазерного излучения и кинетикой процесса испарения. В то же время имеются убедительные экспериментальные [13–17, 23–40] и численные [20–22, 46–48, 53–56, 62–87] результаты, свидетельствующие о том, что в режиме развитой абляции значительная доля продуктов абляции представляет собой атомные или молекулярные кластеры и капли. Как коротко обсуждалось во введении, эмиссия малых кластеров, капель, а также, при определенных условиях, и фрагментация твердого вещества являются неизбежным результатом коллективной эжекции материала при абляции короткими импульсами лазерного излучения. Кластеры, напрямую эжектируемые из мишени на начальной стадии процесса абляции, а также образующиеся в расширяющемся облаке, могут оказывать значительное влияние на газодинамику течения и должны учитываться при моделировании методом ПСМ.

Возможности ПСМ в изучении процесса роста кластеров продемонстрированы в ряде работ [153–159] с использованием нескольких подходов к рассмотрению различных типов частиц и описанию разнообразных процессов, происходящих в облаке продуктов абляции (столкновений между кластерами, их испарения и конденсации). Сравнительно недавно для многомасштабного моделирования лазерной абляции была разработана двухстадийная численная модель, комбинирующая метод МД при моделировании начальной стадии процесса абляции с методом ПСМ для исследования процессов, происходящих при дальнейшем расширении облака продуктов абляции [83, 155, 156, 160, 161]. В этой комбинированной модели (см. выше цветной рис. 7.6) начальные условия для метода ПСМ задаются на основе МД-моделирования. С целью согласования МД-расчета лазерной абляции и последующего расчета расширения облака продуктов абляции методом ПСМ разработан специальный метод описания многокомпонентного (содержащего большое число различных по размеру кластеров) облака, получаемого методом МД [22, 155, 161]. Необходимость разработки такого специального метода вызвана тем, что число кластеров любого заданного размера, полученных в МД-расчете, недостаточно для статистически адекватного представления пространственного распределения кластеров в облаке на этапе расчета методом ПСМ (за исключением малых кластеров, содержащих до шести-семи атомов или молекул). Для преодоления данной проблемы кластеры, полученные в МД-расчете, разбиваются на группы в зависимости от размеров так, чтобы, с одной стороны, число кластеров в каждой группе было достаточным для расчета их распределения по скоростям и координатам в облаке, а с другой, – чтобы функции распределения различных кластеров в одной группе незначительно отличались друг от друга. Далее рассчитываются осредненные функции распределения для каждой группы кластеров, которые затем используются для задания начального распределения кластеров по размерам, скоростям и координатам в расчете методом ПСМ.

Первые применения комбинированного метода МД – ПСМ для описания взаимодействия лазерного излучения с молекулярными системами продемонстрировали его способность выявлять взаимосвязи между процессами, происходящими на различных временных и пространственных масштабах и ответственными за эволюцию характеристик облака продуктов лазерной абляции [26, 155, 156, 162]. В частности, обнаружено, что начальная эжекция кластеров с поверхности мишени, рассчитанная методом МД, создает достаточное число центров нуклеации для процесса конденсации при дальнейшем расширении облака, поэтому сравнительно редкие трехчастичные столкновения, необходимые для образования димеров, перестают быть фактором, ограничивающим скорость образования кластеров в облаке. Присутствие кластеров способствует дальнейшему протеканию столкновительной конденсации и испарению, влияя как на эволюцию распределения кластеров по размерам, так и на общую дина-

мику расширения продуктов абляции [26, 155, 156, 162]. Разделение облака продуктов абляции на две компоненты, наблюдаемое в ходе МД – ПСМ-расчетов, хорошо согласуется с результатами измерений свечения облака [25, 26, 162].

Помимо использования метода МД для собственно моделирования взаимодействия лазерного излучения с материалами, этот метод может быть полезен для получения детальной информации о структурных и фазовых превращениях в веществе, используемой в дальнейшем для построения моделей лазерной абляции на основе уравнений механики сплошной среды. В частности, гидродинамические модели, включающие многофазные уравнения состояния, могут применяться для описания фазовых превращений в материале мишени, в том числе абляции и испарения [163–167]. Однако гидродинамические модели основываются на ряде предположений, в частности, о кинетике фазовых превращений в сильно неравновесных условиях, о механизмах фотомеханического разрушения в результате действия напряжений, вызванных лазерным нагревом, о характеристиках облака продуктов абляции, возникающего вследствие взрывного распада перегретой поверхностной области мишени, и т. д. Информация, полученная методом МД о кинетике и механизмах плавления, откола и абляции [22, 49, 56, 121, 168, 169], может быть использована для адекватного описания быстропротекающих неравновесных процессов в рамках механики сплошных сред [72, 167, 170, 171].

## **7.2. Механизмы лазерной абляции и формирования частиц**

Метод МД, в котором термодинамические параметры системы можно соотнести с микроскопической динамикой на молекулярном уровне, позволяет выполнить детальный анализ процесса лазерной абляции и понять механизмы эжекции материала. Этот метод все более активно используется в исследованиях, направленных на изучение различных аспектов лазерной абляции разнообразных материалов. В данном разделе дан обзор результатов исследований лазерной абляции, полученных для однокомпонентных молекулярных систем и металлических мишеней. Различия в структуре и термодинамических свойствах этих двух видов материалов позволяет выявить как общие, так и специфические для данного материала черты процесса абляции. Анализируется зависимость механизмов эжекции материала от интенсивности лазерного импульса, и обсуждаются характеристики частиц, получаемых в результате абляции мишени.

### **7.2.1. Десорбция и абляция, пороговое поведение**

На рис. 7.7 приведены графики полного выхода эжектированных молекул (числа молекул, удаленных с поверхности материала) от плотности поглощенной энергии лазерного импульса для двух серий моделирования молекулярных

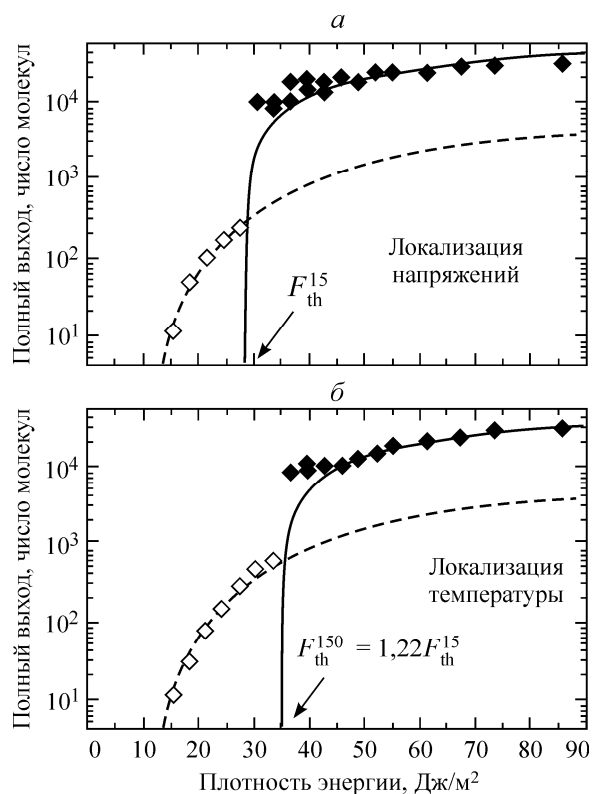


Рис. 7.7. Полный выход вещества (число молекул, эжектированных с поверхности образца) в зависимости от плотности поглощенной энергии лазерного излучения, воздействующего на твердую молекулярную мишень при длительностях импульса 15 пс (а) и 150 пс (б); светлые и темные символы соответствуют данным выше и ниже порога абляции; сплошные линии – аппроксимации расчетных результатов с помощью уравнения (7.6) (см. ниже) при  $E_v^* = 0,49$  эВ (а) и  $E_v^* = 0,6$  эВ (б); пунктир – результаты, полученные с помощью модели термоактивированной десорбции (уравнение (7.5)) при одинаковой энергии активации  $E_s^* = 0,46$  эВ для обеих длительностей импульса. Данные взяты из работы [47].

систем, облучаемых импульсами длительностью 150 и 15 пс. Зависимости демонстрируют существование двух режимов эмиссии молекул с четко выраженной пороговой плотностью поглощенной энергии излучения, разделяющей эти режимы [46, 47, 53, 82, 83]. Ниже пороговой плотности происходит эжекция главным образом мономеров (рис. 7.8, а). Это позволяет предположить, что адекватное описание процесса эмиссии молекул в данных условиях может быть получено на основе модели термоактивированной десорбции. Действительно, при низких интенсивностях лазерного излучения



зависимость числа эжектированных молекул  $N$  от плотности энергии излучения  $F$  хорошо описывается аррениусовским выражением

$$N = A \exp \left[ -\frac{E_s^*}{k_B (T_0 + BF)} \right] \quad \text{при } F < F_{th}, \quad (7.5)$$

где  $E_s^*$  – энергия активации;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $B$  – фактор, описывающий рост температуры поверхности вследствие воздействия лазерного излучения [46];  $T_0$  – начальная температура поверхности [54];  $k_B$  – постоянная Больцмана. Из рис. 7.7 видно, что уравнение (7.5) с одной и той же энергией активации  $E_s^* = 0,46$  эВ хорошо описывает количество десорбированных молекул для обеих длительностей импульса. Найдено, что предэкспоненциальный фактор, деленный на время моделирования после окончания лазерного импульса и число молекул на поверхности рассматриваемого образца, имеет такой же порядок величины, что и частота колебаний молекул  $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Таким образом, модель термоактивированной десорбции адекватно описывает эмиссию молекул при низких плотностях энергии лазерного излучения вне зависимости от длительности импульса.

При превышении пороговой плотности энергии излучения полное количество эжектированного материала увеличивается более чем на порядок, что свидетельствует об изменении механизма эжекции от теплового испарения (десорбции) индивидуальных молекул при низких плотностях энергии излучения к коллективной эжекции (абляции) значительного объема материала. Выше порога абляции основной вклад в общую массу удаленного материала вносят большие молекулярные кластеры (рис. 7.8, б, в). Количество материала, эжектируемого в режиме абляции, может быть относительно хорошо описано простой моделью, в соответствии с которой глубина абляции определяется из условия удаления всего материала, поглотившего энергию выше пороговой величины  $E_v^*$  [46, 47, 54]. Согласно экспоненциальной зависимости поглощения энергии лазерного излучения по закону Бэра – Ламберта, полное количество молекул, эжектируемых с единицы облучаемой поверхности, можно оценить как

$$N = n_m L_p \ln \left[ \frac{F}{L_p (E_v^* - E_v^0)} \right] \quad \text{при } F < F_{th}, \quad (7.6)$$

где  $L_p$  – характерная глубина поглощения,  $n_m$  – концентрация молекул и  $E_v^0$  – объемная плотность тепловой энергии в образце при начальной температуре (до облучения). Выражение (7.6) предсказывает существование пороговой

плотности энергии излучения  $F_{th} = L_p(E_v^* - E_v^0)$ , при которой в поверхностном слое достигается критическая объемная плотность энергии  $E_v^*$ . В расчетах, выполненных для импульса длительностью 150 пс, величина  $E_v^*$ , соответствующая данным моделирования (см. рис. 7.7), равна средней энергии связи молекул в образце (0,6 эВ в пересчете на одну молекулу). Пороговая плотность энергии излучения, как и критическая объемная плотность энергии в образце  $E_v^*$ , примерно на 20% меньше для импульса длительностью 15 пс по сравнению с таковыми для импульса длительностью 150 пс. Количество эжектированных

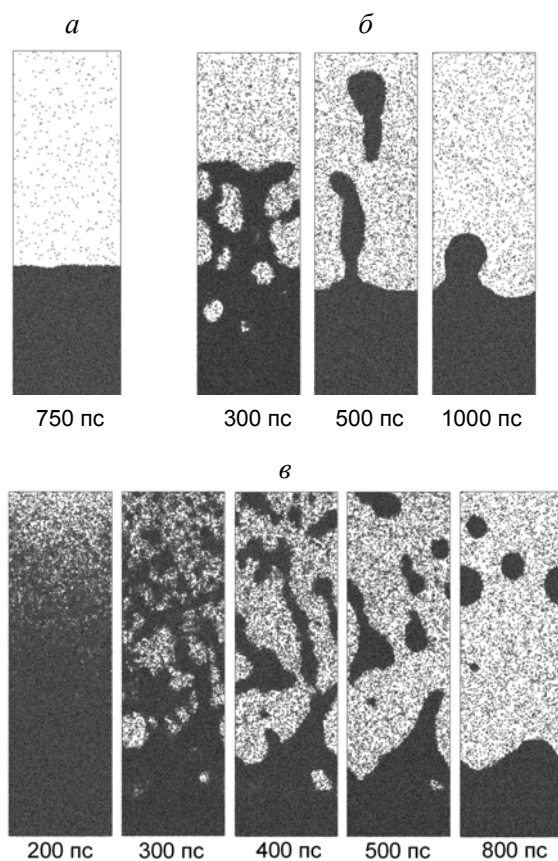


Рис. 7.8. Мгновенные изображения, полученные МД-моделированием десорбции (*a*) и абляции (*б*, *в*) при облучении молекулярной мишени с характерной глубиной поглощения 50 нм лазерным импульсом длительностью 150 пс и плотностью поглощенной энергии  $F$ , Дж/м<sup>2</sup>: *a* –  $F = 34$  (ниже порога абляции), *б* –  $F = 39$  (несколько выше порога абляции), *в* –  $F = 61$  (в 1,75 раз выше порога абляции).

молекул для импульса длительностью 15 пс соответственно больше, чем в случае 150 пс, для всех плотностей энергии излучения выше порога абляции. Большое количество эжектированного материала и более низкая величина пороговой плотности энергии излучения, полученные для импульса длительностью 15 пс, связаны с дополнительным вкладом фотомеханических эффектов (см. ниже раздел 7.2.3).

### **7.2.2. Абляция в режиме локализации температуры: перегрев и фазовый взрыв**

Существование пороговой плотности энергии излучения, разделяющей режимы десорбции и абляции, можно соотнести с резким увеличением скорости перехода от состояния метастабильного перегретого расплава к двухфазной смеси жидких капель и пара (взрывному вскипанию, или фазовому взрыву) при температуре, составляющей примерно 90% от термодинамической критической температуры. Такой резкий переход к взрывному вскипанию был предсказан в рамках классической теории нуклеации [41–45] и подтвержден результатами моделирования [49]. Используя метод, примененный в работе [49] для исследования системы атомов аргона, было найдено, что для молекулярной системы, описываемой моделью МДС, пороговая температура для перехода к взрывному вскипанию  $T^* = 1060$  К. Эта температура определена при МД-моделировании медленного нагрева метастабильной жидкости при постоянном давлении [106]. При достижении пороговой температуры  $T^*$  наблюдается начало фазового распада на жидкие области и пар, проявляющееся в резком увеличении объема системы.

Результаты расчетов показали, что начало лазерной абляции приблизительно соответствуют нагреву поверхностного слоя мишени до температуры  $T^*$ , определенной из компьютерных экспериментов по медленному нагреву метастабильной жидкости. Это видно, например, из данных рис. 7.9, где приведена средняя температура поверхностного слоя мишени толщиной 18 нм. При расчете температуры в процессе абляции учитывались только радиальные (параллельные облучаемой поверхности) компоненты скорости эжектированных молекул. Это позволило исключить кинетическую энергию направленного течения в облаке продуктов абляции. Было установлено, что радиальные скорости хорошо описываются распределением Максвелла [47, 76, 172]. Следовательно, разброс радиальных скоростей эжектированных частиц связан с тепловым движением в облаке. Средние температуры поверхностного слоя мишени, приведенные на рис. 7.9, получены для лазерного импульса длительностью 150 пс и плотность поглощенной энергии 39 Дж/м<sup>2</sup> (несколько выше порога абляции) и 61 Дж/м<sup>2</sup> (в 1,75 раз выше пороговой плотности энергии лазерного импульса). В обоих случаях наблюдается почти

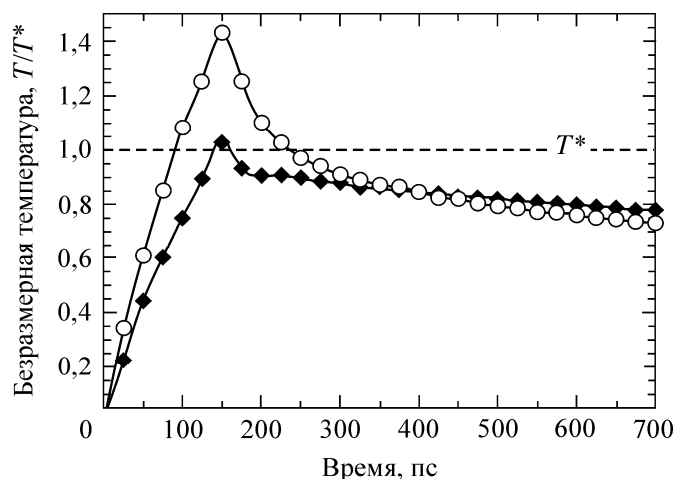


Рис. 7.9. Температура (рассчитанная по компонентам скоростей молекул в направлениях, параллельных поверхности мишени) поверхностного слоя мишени толщиной 18 нм, полученная в расчетах лазерной абляции для длительности импульса 150 пс и плотности поглощенной энергии 39 Дж/м<sup>2</sup> (несколько выше порога абляции – темные точки) и 61 Дж/м<sup>2</sup> (в 1,75 раз выше порога абляции – светлые точки). Данные взяты из работы [47].

линейный рост температуры в течение лазерного импульса. При плотности энергии 61 Дж/м<sup>2</sup> к концу процесса нагрева температура поверхностного слоя значительно превышает пороговую температуру  $T^*$  для фазового взрыва. Как только температура превышает  $T^*$ , происходит быстрая гомогенная нуклеация газовой фазы, приводящая к расширению перегретого материала и его распаду на пар и жидкие капли. В результате взрывного распада материала на парокапельную смесь температура падает, причем особенно быстро на начальном этапе фазового взрыва (в течение  $\sim 100$  пс после окончания лазерного импульса). Далее следует более медленное охлаждение, продолжающееся до окончания моделирования. Быстрое охлаждение поверхностной области можно объяснить взрывным распадом и выбросом с поверхности перегретого материала, что приводит к быстрому преобразованию кинетической энергии теплового движения молекул в потенциальную энергию распада материала и энергию направленного движения образовавшегося облака продуктов абляции.

В расчетах, выполненных для 39 Дж/м<sup>2</sup>, температура поверхностной области достигает  $T^*$  только к концу процесса нагрева (см. рис. 7.9), в результате чего имеет место значительно менее интенсивный процесс распада перегретого вещества мишени. Как следствие, температура на стадии фазового взрыва падает не так быстро, как в случае более высокой плотности энергии лазерного импульса, и последующее остывание также происходит медленней.

К моменту времени 500 пс средняя температура двухфазной области становится даже выше, чем при  $61 \text{ Дж/м}^2$ . Это может быть объяснено тем, что более интенсивный распад вещества и быстрое расширение пара и малых жидких фрагментов при  $61 \text{ Дж/м}^2$  по сравнению с испарением крупных капель при  $39 \text{ Дж/м}^2$  приводят к более быстрому охлаждению.

Мгновенные изображения распределения частиц, полученные в МД-расчетах для плотностей энергии излучения  $39$  и  $61 \text{ Дж/м}^2$ , дают наглядное представление о процессах, происходящих вблизи облучаемой поверхности в течение первой наносекунды после окончания лазерного импульса и приводящих к абляции материала (см. рис. 7.8, б, в). При плотности энергии  $39 \text{ Дж/м}^2$ , что незначительно выше порога абляции, распад поверхностного слоя мишени происходит относительно медленно и приводит к эжекции нескольких крупных жидких капель, которые вносят доминирующий вклад в общее количество испаренного материала. При более высокой плотности энергии, равной  $61 \text{ Дж/м}^2$ , процесс эжекции происходит значительно интенсивней и распад поверхностного слоя мишени происходит взрывным образом. Изображение на рис. 7.8, в, полученное в момент времени 200 пс (через 50 пс после окончания лазерного импульса), демонстрирует гомогенное расширение значительной части поверхностного слоя. За гомогенным расширением следует появление флуктуаций плотности и постепенный распад расширяющегося материала на отдельные молекулы и области жидкой фазы, что приводит к формированию промежуточной “пенистой” структуры, представляющей собой множество взаимосвязанных областей жидкой фазы (см. рис. 7.8, в для 300 пс). Эта промежуточная пенистая структура со временем распадается на отдельные области жидкой фазы, которые постепенно превращаются в сферические жидкие капли [22, 173].

Описанная картина гомогенного расширения перегретого материала и его последующего спонтанного распада на отдельные молекулы и жидкие капли согласуется с приведенным выше анализом изменения температуры поверхностного слоя (см. рис. 7.9). Доля молекул в облаке, находящихся в газовой фазе (т. е. не связанных в кластеры и капли), определяется степенью перегрева и является движущей силой расширения облака. Действительно, в расчетах, выполненных для длительности импульса 150 пс, доля отдельных молекул в эжектированном материале уменьшается с 25% при плотности энергии излучения  $86 \text{ Дж/м}^2$  (максимальная плотность энергии, для которой были выполнены расчеты) до 9% при плотности энергии, соответствующей порогу абляции, около  $37 \text{ Дж/м}^2$ . В расчетах, выполненных для плотностей энергии вблизи порога абляции, расширение газовой фазы облака, составляющей лишь малую долю всей его массы, обеспечивает импульс для эжекции только нескольких больших кластеров (капель), которые движутся от мишени с относительно низкими скоростями, не превышающими 200 м/с [22].

Результаты моделирования показали, что именно начало эжекции кластеров приводит к резкому увеличению общего количества эжектированного материала при переходе от режима десорбции к режиму абляции (см. рис. 7.7) и что эмиссия кластеров является характерной и неотъемлемой чертой режима абляции. Динамика формирования кластеров в различных режимах лазерной абляции и их параметры рассматриваются ниже в разделе 7.2.5.

### **7.2.3. Абляция в режиме локализации напряжений: фотомеханические эффекты**

Результаты расчетов эжекции материала, рассмотренные в предыдущих разделах, могут быть объяснены в предположении, что процессы десорбции и абляции являются чисто тепловыми (тепловая десорбция, плавление, перегрев, взрывное вскипание) и зависят прежде всего от величины плотности энергии импульса, поглощенной в поверхностном слое мишени. В частности, переход от десорбции к абляции и количество эжектированного материала полностью определяются плотностью энергии излучения, начальной температурой мишени и коэффициентом поглощения в соответствии с уравнениями (7.5) и (7.6). Однако результаты МД-расчетов, выполненных для более коротких лазерных импульсов, свидетельствуют о том, что кроме количества энергии, полученной материалом в результате воздействия лазерного импульса, и распределения этой энергии в облучаемом образце скорость поглощения энергии также является важным фактором, влияющим на механизмы абляции и параметры эжектированного материала [22, 47, 54–56, 124, 126]. В частности, быстрый лазерный нагрев приводит к возникновению сильных термоупругих напряжений, которые могут играть важную роль в эжекции материала.

Максимальные величины напряжений, вызванных лазерным облучением, и вклад фотомеханических эффектов в лазерное повреждение материала и его откол определяются степенью локализации напряжений [56–59]. В системах с относительно низкой теплопроводностью и быстрой термализацией поглощенной лазерной энергии условие осуществления режима локализации напряжений определяется главным образом глубиной поглощения  $L_p$  и длительностью лазерного импульса  $\tau_p$ . Это условие может быть выражено в виде  $\tau_p \leq \tau_s \sim L_p/C_s$ , где  $C_s$  – скорость звука в материале мишени. В металлах эффективность электрон-фононной релаксации и высокая электронная теплопроводность являются дополнительными факторами, влияющими на максимальную величину термоупругих напряжений, вызванных короткоимпульсным лазерным облучением. Характерное время передачи энергии от возбужденных электронов к решетке  $\tau_{e-ph}$  и диффузионная/баллистическая глубина

проникновения возбужденных электронов к моменту достижения электрон-фононного равновесия  $L_c$  влияют на условие реализации режима локализации напряжений, которое в данном случае может быть записано в виде  $\max(\tau_p, \tau_{e-ph}) \leq \tau_s \sim L_c/C_s$  [56].

Взаимодействие термоупругих напряжений сжатия, вызванных лазерным нагревом, со свободной поверхностью облучаемого образца может привести к появлению достаточно больших растягивающих напряжений, которые могут вызвать механическое разрушение хрупкого материала или стимулировать кавитацию и фрагментацию в метастабильном расплаве, сформированном вблизи облучаемой поверхности. По аналогии с термином “спалляция” (spallation, откол), обычно используемом для описания динамического разрушения в результате отражения ударной волны от обратной стороны образца [133–136], эжекцию материала вследствие воздействия фотомеханических напряжений можно назвать “лазерной спалляцией”, или отколом передней поверхности материала. Процессы фотомеханического откола передней и задней поверхностей облучаемого образца показаны схематично на рис. 7.10. Облучение материала коротким импульсом лазерного излучения, при котором реализуется режим локализации напряжений, приводит к формированию больших напряжений сжатия в поверхностном слое материала (рис. 7.10, а).

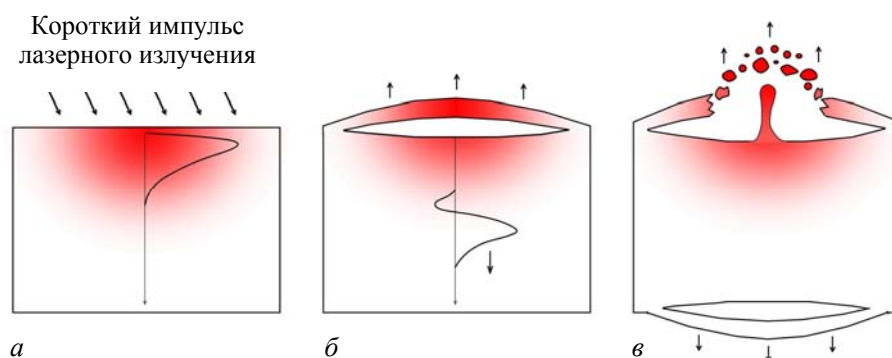


Рис. 7.10. Схематичное изображение процессов, происходящих при отколе передней и задней поверхностей облучаемой лазером мишени: а – формирование высоких напряжений сжатия в поверхностном слое облучаемого материала; б – распространение волны давления вглубь мишени, формирование волны растяжения, отделение и эжекция слоя с передней поверхности образца (лазерный откол передней поверхности); толщина отколовшегося слоя соответствует глубине, при которой растягивающие напряжения превышают динамический предел прочности материала (обычно расплавленного в результате лазерного нагрева); в – взаимодействие волны давления с обратной поверхностью мишени, приводящее к отколу с обратной стороны мишени; распад отколовшегося с передней поверхности слоя на отдельные капли.

Взаимодействие начальной волны сжатия со свободной поверхностью мишени вызывает развитие волны растяжения, распространяющейся вглубь материала за волной сжатия. Напряжение растяжения нарастает с глубиной и может превысить динамический предел прочности материала, что вызовет механическое отделение и эжекцию переднего слоя мишени (рис. 7.10, б). С течением времени отколотый от передней поверхности слой может распасться на фрагменты/капли, а волна давления – достичь обратной стороны мишени и вызвать откол слоя на задней поверхности образца (рис. 7.10, в).

Микроскопические механизмы лазерного откола передней поверхности облучаемых мишеней изучались в ряде МД-исследований, выполненных для молекулярных систем [47, 54–56, 83, 174, 175] и металлов [56, 120, 124, 126]. Было показано, что основными процессами, отвечающими за лазерный откол в обоих случаях, являются формирование, рост, слияние и перколяция пор. Изменение структуры образца в процессе развития откола в молекулярной системе, облучаемой лазерным импульсом длительностью 15 пс с поглощенной плотностью энергии  $31 \text{ Дж/м}^2$ , показано на рис. 7.11. Условия облучения в этих расчетах соответствуют режиму локализации напряжений при плотности энергии лазера, несколько превышающей порог, соответствующий началу откола. На верхних кадрах, где каждая молекула представлена точкой, появление и рост нескольких областей с пониженной плотностью наблюдается на временах 70, 90 и 130 пс. Чтобы получить более ясную картину эволюции распределения пор в мишени, на нижних изображениях (см. рис. 7.11) дано другое представление процесса, где каждая пора показана отдельной сферой того же объема, что и сама пора [56]. Наличие большого числа маленьких пор в моменты времени 30 и 50 пс соответствует расширению поверхностного слоя облучаемой мишени и совпадает по времени с распространением в приповерхностной области растягивающей компоненты волны термоупругих напряжений, сформированной вследствие быстрого поглощения лазерной энергии. К моменту времени 50 пс на некоторой глубине под поверхностью мишени наблюдается появление пор большего размера. Далее количество малых пор постепенно уменьшается, в то время как число больших пор продолжает расти и они начинают сливаться друг с другом. К моменту времени 130 пс наибольшая часть пустого объема в приповерхностной области мишени состоит из нескольких больших пор. Кроме того в этот момент наблюдается значительное отклонение формы реальных пор от сферической. Дальнейшее развитие системы приводит к перколяции пор и эжекции больших жидких капель из мишени.

На рис. 7.12 показаны распределения числа пор по объемам в различные моменты времени, полученные в ходе моделирования процесса, изображенного на рис. 7.11. Все распределения на рис. 7.12 могут быть относительно



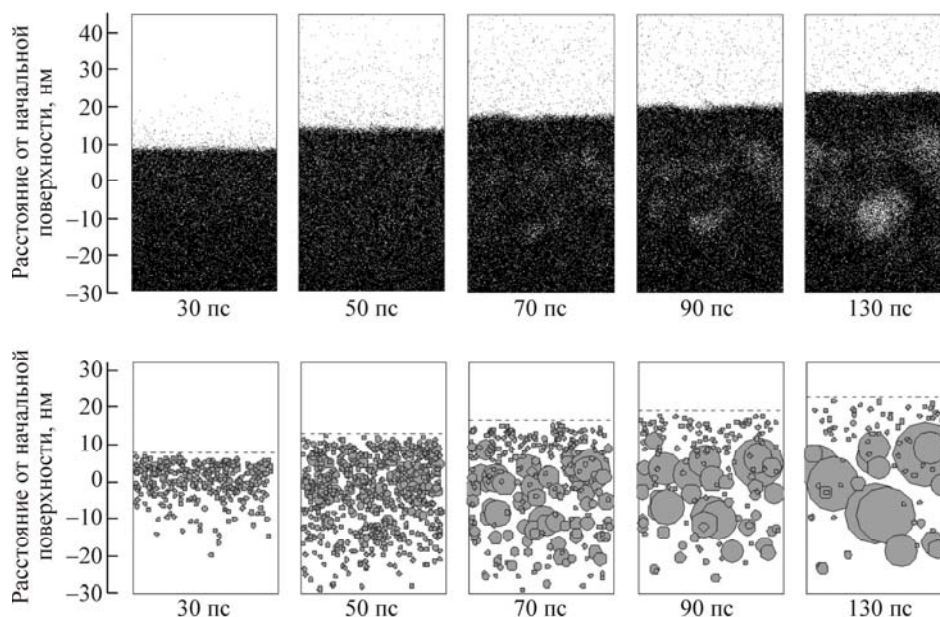


Рис. 7.11. Мгновенные изображения расположения молекул и пор в различные моменты времени в процессе откола передней поверхности мишени, полученные в МД-расчетах молекулярной системы, облученной лазерным импульсом длительностью 15 пс с поглощенной плотностью энергии 31 Дж/м<sup>2</sup>; глубина поглощения излучения 50 нм; на верхних кадрах молекулы представлены точками, на нижних – образующиеся поры изображены сферами, объемы которых равны объемам реальных пор; текущее положение свободной поверхности показано горизонтальными штриховыми линиями; время  $t = 0$  соответствует началу лазерного импульса. Результаты взяты из работы [56].

хорошо описаны степенным законом  $N(V) \sim V^{-\tau}$ , где показатель степени  $-\tau$  является возрастающей функцией времени. Анализируя изменение распределений пор по объемам с течением времени, можно выделить две стадии процесса лазерного откола. Начальная стадия нуклеации и роста пор характеризуется увеличением числа пор и диапазона их размеров (рис. 7.12, *a*). Вторая стадия лазерного откола соответствует укрупнению и слиянию пор, когда число больших пор продолжает расти за счет уменьшения количества малых (рис. 7.12, *b*). Вторая стадия эволюции пор приводит к перколяции больших пор, отделению/отколу поверхностного слоя мишени и последующему распаду отделившегося слоя на отдельные капли. Изменение показателя степени  $-\tau$  в процессе развития лазерного откола показано на рис. 7.12, *b*, где штриховой линией отмечен переход от первой стадии нуклеации и роста пор ко второй стадии их укрупнения и слияния.

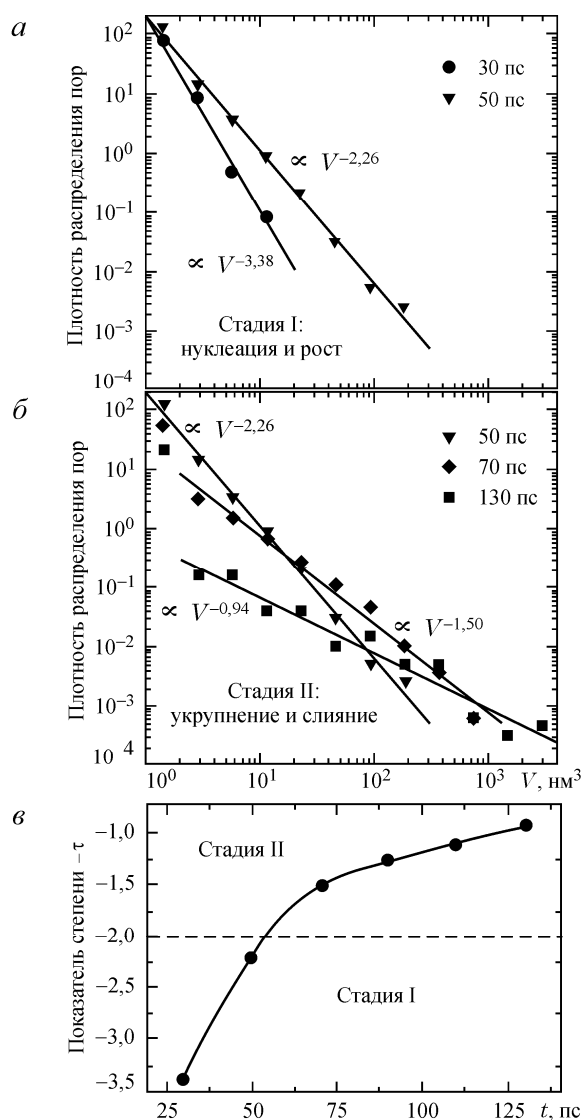


Рис. 7.12. Распределения числа пор по их объемам  $V$  в молекулярной мишени, облученной лазерным импульсом длительностью 15 пс с плотностью энергии излучения 31 Дж/м<sup>2</sup> (а, б); распределения построены для моментов времени 30 и 50 пс (а) и 50, 70 и 130 пс (б) после начала лазерного импульса; соответствующие мгновенные изображения расположения молекул и пор показаны на рис. 7.11. Линии на рис. а и б соответствуют аппроксимации данных МД-расчета степенными функциями  $N(V) \sim V^{-\tau}$ , указанными на графиках. Зависимость показателя  $-\tau$  от времени показана на рис. в. Штриховая линия на рис. в показывает величину показателя степени, приблизительно соответствующего переходу от первой стадии нуклеации и роста пор ко второй стадии их укрупнения и слияния. Данные взяты из работы [56].

Результаты МД-расчетов, выполненных для металлических мишеней [56, 120, 124, 126], показали, что характерные черты лазерного откола в металлах подобны наблюдаемым в молекулярных системах. В качестве примера рассмотрим серию мгновенных изображений расположения атомов и пор в металлическом образце на цветном рис. 7.13. Данные получены для никелевой пленки толщиной 100 нм, облученной лазерным импульсом длительностью 1 пс. Интенсивный рост пор начинается в области между 10 и 40 нм на временах  $\sim 32 - 35$  пс. Эти глубина и время соответствуют концентрации растягивающих напряжений, связанных со взаимодействием волны разгрузки, распространяющейся от облучаемой поверхности вглубь мишени, и второй волны растяжения, возникшей при отражении первичной волны сжатия от обратной стороны свободной пленки [124]. Подверженная порообразованию область повреждения быстро увеличивается в размерах, и к моменту времени 40 пс наблюдается множество пор в области между  $\sim 30$  и 50 нм. Область интенсивного развития пор сдвигается к облучаемой поверхности пленки по отношению к глубине, где реализуются максимальные растягивающие напряжения. Положение области интенсивного развития пор определяется балансом между растягивающими напряжениями, увеличивающимися с глубиной, и динамической устойчивостью расплава к образованию пор [56], которая с понижением температуры образца также растет с глубиной.

Подобно рассмотренному выше лазерному отколу в молекулярных мишенях, распределения пор по размерам в металлах можно описать степенными зависимостями (рис. 7.14). Продолжая аналогию с молекулярными системами, процесс развития пор в металлах можно разделить на две стадии. До момента времени 30 – 34 пс количество пор всех размеров увеличивается (рис. 7.14, а), в то время как после 34 пс число малых пор уменьшается, и в результате слияния малых пор возникают и растут поры большого размера (рис. 7.14, б). Зависимость показателя степени в степенном законе от времени (рис. 7.14, в) хорошо согласуется с данными, полученными для лазерного откола молекулярных мишеней (см. рис. 7.12, в).

Вероятно, степенной закон распределения для задач лазерной абляции имеет достаточно универсальный характер. Так, в численных расчетах было обнаружено, что распределения кластеров по размерам также подчиняются степенному закону [22]. Степенной закон хорошо описывает и распределения пор по объемам, полученные в МД-расчетах ударно-волнового откола обратной стороны металлических мишеней [176]. Критический показатель степени распределения пор по объемам  $-t \sim -2,2$ , полученный в МД-расчетах ударно-волнового откола обратной стороны мишени, близок по величине к показателю степени, разделяющему два режима эволюции пор, наблюдаемых при моделировании лазерного откола передней поверхности для таких абсолютно разных материалов, как аморфная молекулярная система и металл

(см. рис. 7.12, в и 7.14, в). Наблюдаемое количественное совпадение является подтверждением того, что механизмы откола, выявленные в работах [56, 124] и кратко описанные выше, отражают общие характерные черты динамического разрушения при высоких температурах и скоростях деформации.

Хотя процессы откола передней и задней поверхностей мишени подобны по своему происхождению, между ними имеется ряд важных различий. На механические свойства материала вблизи передней поверхности мишени существенно влияет лазерный нагрев, поэтому сценарий динамического разрушения на передней нагретой поверхности мишени может значительно отличаться от сценария откола на обратной холодной ее поверхности. В частности, во всех расчетах, проведенных для кристаллической металлической мишени, нуклеации пор и отколу на передней поверхности предшествует быстрое плавление поверхностной области [56, 120, 124, 126]. Заметим, что разрушение твердой пленки под действием быстрого нагрева, наблюдаемое в МД-расчетах [177], скорее всего связано с тем, что в этих расчетах взаимодействие между атомами описывалось при помощи парного потенциала Леннарда – Джонса, который дает значительно более низкое (до 2-3 раз) по сравнению с характеристиками реальных металлов отношение энергии связи к плотности энергии, необходимой для плавления материала. Для материалов с плотноупакованной кристаллической структурой, расширяющихся при плавлении, процесс плавления в условиях локализации напряжений вносит дополнительный вклад в формирование начальной волны напряжений в мишени. Влияние плавления на максимальный уровень напряжений, вызванных лазерным облучением, может оказаться противоположным влиянию термоупругих напряжений в материалах, объем которых уменьшается при плавлении, например, в кремнии. Плавление также изменяет динамическую прочность материала и влияет на механизмы нуклеации и роста пор. Динамическая прочность жидкости на растяжение уменьшается с ростом температуры, сдвигая глубину области, в которой происходят нуклеации пор и откол, ближе к поверхности по сравнению с областью, где достигаются максимальные напряжения растяжения [55, 56, 83, 124, 126] (см., например, цветной рис. 7.15, б в разделе 7.2.4).

Таким образом, результаты МД-расчетов показывают, что анализ микроскопических механизмов и параметров лазерного откола передней поверхности мишени нельзя основывать только на прямом применении макроскопических уравнений термоупругости [57, 58, 174, 178] или на данных, которые могут быть получены в экспериментах по отколу обратной поверхности мишени [133–136]. Такой анализ должен включать адекватное описание взаимосвязи между релаксацией термоупругих напряжений, плавлением и зависимостью процессов нуклеации, роста и слияния пор от температуры.

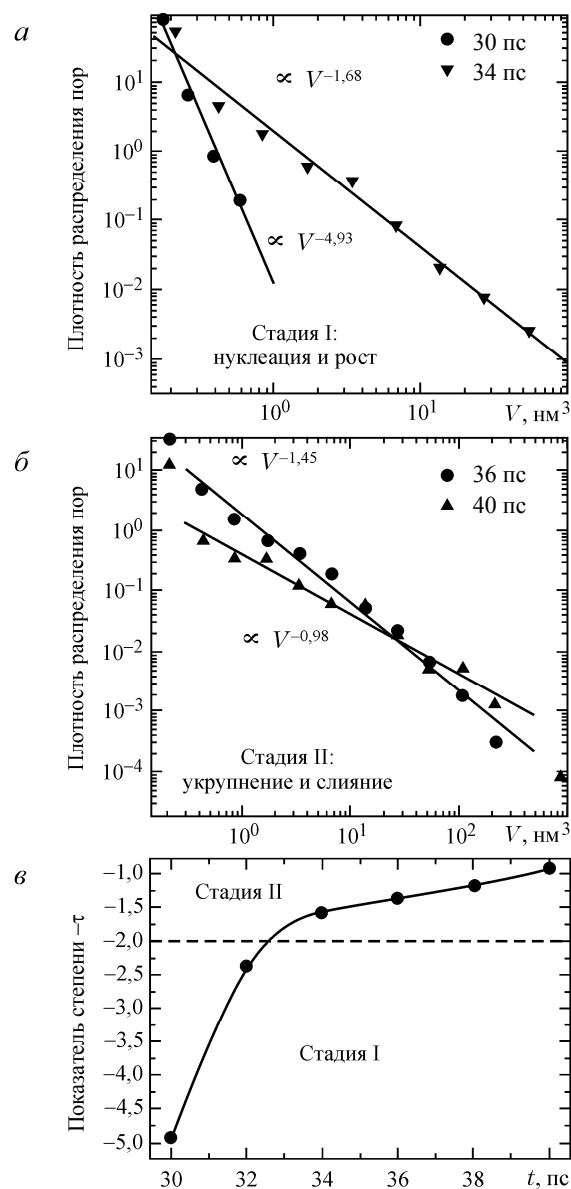


Рис. 7.14. Распределения числа пор по их объемам  $V$  в никелевой мишени, облученной лазерным импульсом длительностью 1 пс с плотностью энергии излучения 1623 Дж/м<sup>2</sup> (а, б); распределения построены для моментов времени 30 и 34 пс (а) и 36 и 40 пс (б) после начала лазерного импульса; соответствующие мгновенные изображения расположения атомов и пор показаны выше на цветном рис. 7.13; линии на рис. а, б – аппроксимации данных МД-расчета степенными функциями  $N(V) \sim V^{-\tau}$ , указанными на графиках; зависимость показателя  $-\tau$  от времени показана на рис. в. Данные взяты из работы [124].

В зависимости от условий облучения, а также от термодинамических, механических и электронных свойств материала мишени фотомеханические напряжения могут вносить вклад в абляцию и повреждение материала наряду с другими процессами, такими как взрывное вскипание, фотохимические реакции в органических материалах или оптический пробой в диэлектриках. Быстрая нуклеация и рост пузырьков пара при взрывном вскипании [41–45] и/или высвобождение продуктов фотохимических реакций [79, 83, 179] могут создавать значительное давление в поверхностном слое и приводить к направленной эжекции материала. Эти процессы возможны как на фоне развития термоупругих напряжений, вносящих вклад в эжекцию материала в условиях локализации напряжения, так и без их участия. В частности, при моделировании молекулярных систем в режиме локализации напряжений взрывное вскипание приводит к выбросу большего количества кластеров больших размеров, имеющих более высокую скорость, по сравнению с режимом локализации температуры при той же плотности энергии излучения [47, 83]. Кроме того, напряжения растяжения, возникающие в режиме локализации напряжений, могут привести систему в более “глубокое” метастабильное состояние и вызвать нуклеацию и рост пузырьков пара при меньших плотностях энергии излучения, когда гомогенное вскипание в отсутствие термоупругих напряжений еще не происходит [52, 178].

Таким образом, режимы абляции и повреждения мишени следует различать в зависимости от того, какой из механизмов абляции в них является основным, и использовать для обозначения этих режимов соответствующие термины. В ситуации, когда терминология в области лазерной абляции окончательно не сложилась и различные термины часто используются для обозначения одного и того же процесса или явления, мы здесь следуем терминологии, предложенной в обзоре Палтауфа и Дайера [57], согласно которой “фотомеханическая абляция”, или “лазерный откол передней поверхности”, используются для описания такого режима абляции, в котором динамические термоупругие напряжения играют доминирующую роль, а процессы, связанные с образованием пара, либо отсутствуют, либо являются второстепенными. Взрывное вскипание при содействии фотомеханических процессов, когда интенсивное парообразование является основным фактором, отвечающим за эжекцию материала, не попадает в категорию лазерного откола, даже если оно реализуется в режиме локализации напряжений и начальные термоупругие напряжения вносят вклад в эжекцию материала и влияют на параметры облака продуктов абляции. Следуя этой логике, для описания фотомеханической абляции и откола мы используем термины “кавитация” и “формирование пор” в отличие от “формирования пузырьков” при взрывном или нормальном вскипании.

#### 7.2.4. Переход от откола к взрывному вскипанию в режиме локализации напряжений

Рассмотренные выше различия между режимами фотомеханического откола и взрывного вскипания могут быть проиллюстрированы результатами моделирования, выполненного для полубесконечных (объемных) никелевых мишеней, облучаемых лазерными импульсами длительностью 1 пс в диапазоне плотностей энергии излучения от порога откола до взрывного вскипания поверхностного слоя, перегретого до температур, близких к критической температуре модельного материала [126].

На цветном рис. 7.15 показана эволюция температуры и давления по данным моделирования при плотности энергии излучения  $193,5 \text{ мДж/см}^2$ , значительно превышающей пороговую плотность для лазерного откола. Быстрая передача энергии от горячих электронов, возбужденных лазерным импульсом, к решетке приводит к росту температуры в приповерхностной области мишени (рис. 7.15, а). В результате сильного электрон-фононного взаимодействия в никеле большая часть поглощенной лазерной энергии выделяется в виде тепла в верхнем слое мишени толщиной  $\sim 100 \text{ нм}$ . Как следствие, в течение первых 60 пс после окончания лазерного импульса происходит быстрое плавление поверхностного слоя толщиной  $\sim 70 \text{ нм}$ . Температура растет в режиме локализации напряжений (для никеля  $\tau_{e-ph} \approx 5 \text{ пс}$  [120],  $L_c \approx 50 \text{ нм}$  [122]) и для лазерных импульсов длительностью  $\tau_p = 1 \text{ пс}$  удовлетворяется условие реализации режима локализации напряжений  $\max(\tau_p, \tau_{e-ph}) \leq \tau_s \sim L_c/C_s$ , см. раздел 7.2.3). Это приводит к формированию сжимающего компонента волны давления, распространяющегося вглубь мишени (красная зона на рис. 7.15, б). За ней следует растягивающий компонент (синяя зона). Волна давления распространяется без какого-либо заметного отражения от находящейся на глубине 200 нм границы, отделяющей область МД-расчета от континуальной области, где решаются уравнения ДТМ. Это говорит о том, что неотражающие граничные условия, описанные выше в разделе 7.1.4, действительно позволяют удовлетворительно описывать прохождение волны давления через внутреннюю границу, ограничивающую область МД-расчетов.

Растягивающие напряжения, связанные с развитием волны разгрузки, в определенный момент времени превышают динамический предел прочности расплавленной области, что вызывает нуклеацию, рост и слияние многочисленных пор в приповерхностном слое мишени. В итоге перколяция пор приводит к отделению от мишени и эжекции жидкого слоя толщиной  $\sim 25 \text{ нм}$ . Как подчеркивалось выше, лазерный нагрев сильно влияет на механические свойства материала, в котором происходит формирование пор, поэтому глубина откола оказывается намного ближе к поверхности по сравнению с глубиной, на которой достигаются максимальные растягивающие напряжения

(см. рис. 7.15, б). В данном расчете реализуется тот же механизм откола, что и в описанных выше, выполненных для молекулярных систем и металлических пленок.

Увеличение плотности энергии лазерного импульса выше порога откола приводит к отколу нескольких слоев и жидких капель. Пример такого процесса показан на цветном рис. 7.16. Эти результаты получены для лазерного импульса с плотностью энергии излучения  $279,5 \text{ мДж/см}^2$ . В данном случае приповерхностный слой оказывается сильно перегретым и легко распадается при умеренной величине растягивающих напряжений. Заметим, что температура приповерхностной области остается все еще заметно ниже критической, поэтому коллективная эжекция материала не может быть объяснена взрывным вскипанием. Если бы в данном случае материал не подвергался воздействию волны разгрузки, то при достижении максимальной температуры эжекция материала ограничивалась бы только поверхностным испарением, т.е. количество удаленного материала было бы относительно малым. Таким образом, несмотря на относительно высокие плотность энергии излучения и температуру поверхности, процесс, приводящий к эмиссии жидких капель в этих расчетах, мы считаем лазерным отколом.

Дальнейший рост плотности энергии лазерного импульса приводит к резкому изменению динамики процесса абляции. При плотностях энергии выше  $\sim 320 \text{ мДж/см}^2$  поверхностная область облучаемой мишени достигает предела термодинамической стабильности, и основным процессом, отвечающим за эмиссию материала, становится взрывной распад перегретого расплава на смесь пара и жидких капель. Этот механизм абляции иллюстрируется результатами расчетов на цветном рис. 7.17, которые были получены при поглощенной плотности энергии излучения  $408,5 \text{ мДж/см}^2$ . Поверхностный слой, где температура превышает критическую или приближается к ней, становится нестабильным и распадается взрывным образом [126].

Характерным признаком перехода к данному режиму является взрывное высвобождение большого количества пара, расширение которого создает движущую силу для коллективного выброса (абляции) перегретого слоя мишени. Резкое увеличение доли отдельных атомов (пара) в облаке продуктов абляции при переходе от фотомеханического откола к “тепловой” абляции хорошо видно из рис. 7.18. Следует отметить, что переход к режиму тепловой абляции не связан с увеличением полной массы материала, эжектированного из мишени. Некоторые капли, эжектированные с малыми начальными скоростями, могут быть отброшены назад на мишень за счет давления расширяющейся паровой фазы облака (см., например, рис. 7.17). Таким образом, полный выход удаленного с мишени материала может оказаться даже меньше такового в режиме лазерного откола при меньшей плотности энергии излучения (см. рис. 7.18). Картина гомогенного расширения перегретого материала



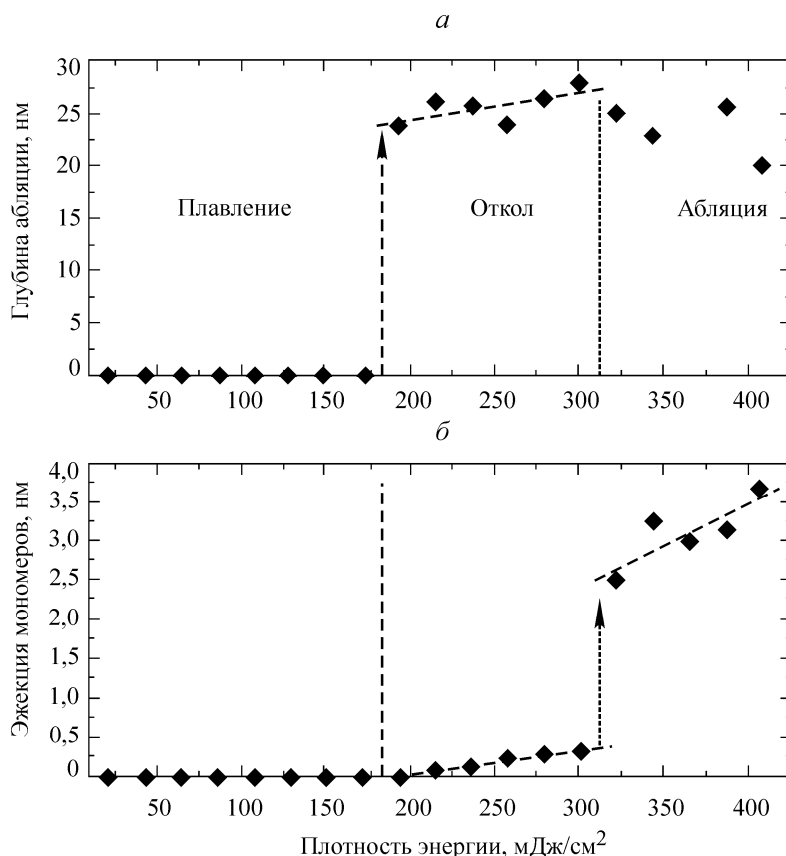


Рис 7.18. Полное количество удаленного с поверхности материала (а) и часть удаленного материала, эжектированная в виде индивидуальных атомов (мономеров) (б) в зависимости от плотности энергии излучения, полученные при моделировании воздействия лазерного импульса длительностью 1 пс на полубесконечную никелевую мишень; полный выход (а) и число мономеров (б) приведены в единицах толщины исходной (до облучения) мишени, имеющей такое же число атомов.

и спонтанного распада на отдельные молекулы и жидкие капли, полученная в данных расчетах, согласуется с механизмом взрывного вскипания, или фазового взрыва, который рассматривался в разделе 7.2.2 на примере молекулярных систем. Яркое выраженный скачок доли паровой фазы при переходе от фотомеханического откола к фазовому взрыву (см. рис. 7.18) ясно иллюстрирует отличие физических механизмов эжекции материала в этих двух режимах.

Резкое изменение состава облака продуктов абляции от относительно больших жидких капель нанометрового размера с пренебрежимо малой долей

пара (меньше 2% от полной массы эжектированного вещества) к смеси малых капель/кластеров со значительно большей долей индивидуальных атомов (более 10%) находится в согласии с данными экспериментов по визуализации облака продуктов лазерной абляции [180], в которых максимум эжекции наночастиц никеля наблюдается при низких плотностях энергии излучения, а с ростом плотности энергии лазерного импульса значительно увеличивается доля атомарного компонента. Однако эксперименты, выполненные для меди и серебра, демонстрируют обратную тенденцию [25, 181], когда при низких плотностях энергии излучения в продуктах абляции преобладает атомарный компонент, а рост плотности энергии излучения вызывает увеличение эффективности формирования наночастиц. Эти противоречивые экспериментальные результаты требуют дальнейших исследований зависимости процесса абляции от свойств материала и условий эксперимента.

### ***7.2.5. Параметры кластеров и капель, формируемых при лазерной абляции***

Результаты МД-расчетов дают детальную картину (на атомарном/молекулярном уровне) ранней стадии эволюции облака продуктов лазерной абляции и позволяют выявить взаимосвязи между физическими механизмами, ответственными за эжекцию материала, и параметрами образовавшихся капель и кластеров. Для молекулярных систем динамика формирования облака продуктов абляции и механизмы образования наночастиц были детально проанализированы в режимах локализации температуры [22] и напряжений [161]. Установлено, что кластерный состав сильно зависит от условий облучения и определяется взаимодействием ряда процессов, влияющих на эволюцию облака продуктов абляции.

При достаточно высоких плотностях энергии излучения доминирующим механизмом, ответственным за эжекцию, является фазовый взрыв материала мишени, перегретого до предела термодинамической стабильности (см. разделы 7.2.2 и 7.2.4). Фазовый взрыв приводит к быстрому распаду поверхностной области мишени на смесь жидких капель, отдельных молекул и малых молекулярных кластеров. Распад происходит через формирование промежуточной “пенистой” структуры взаимосвязанных жидких областей. Характеристики промежуточной пенистой структуры и процесс ее эволюции в значительной мере зависят от глубины, на которой происходит фазовый взрыв. С глубиной перегрев становится слабее, и в нижней (ближайшей к поверхности мишени) части облака продуктов абляции преобладают капли большого размера [22, 161].

Различия в процессе формирования кластеров в различных частях облака продуктов абляции приводят к стратификации распределения кластеров по размерам внутри облака. Представление об эффекте стратификации дают

приведенные на рис. 7.19 распределения индивидуальных молекул и кластеров среднего и большого размера вдоль облака (т. е. в направлении по нормали к поверхности мишени), полученные для одинаковой плотности энергии излучения в двух расчетах в режимах локализации напряжений (рис. 7.19, *a*) и температуры (рис. 7.19, *б*). В обоих случаях кластеры среднего размера сконцентрированы в середине расширяющегося облака, в то время как большие кластеры, формирующиеся на более поздних стадиях процесса, движутся с меньшей скоростью и находятся ближе к начальной поверхности мишени. Обнаруженный в расчетах эффект стратификации кластеров согласуется с результатами экспериментов по визуализации облака продуктов абляции [25, 26, 180–183], в которых наблюдалось расщепление облака на быструю компоненту со спектром излучения, характерным для нейтральных атомов, и медленную компоненту со спектром, характерным для излучения абсолютно черного тела, что свидетельствует о присутствии горячих кластеров [25, 184].

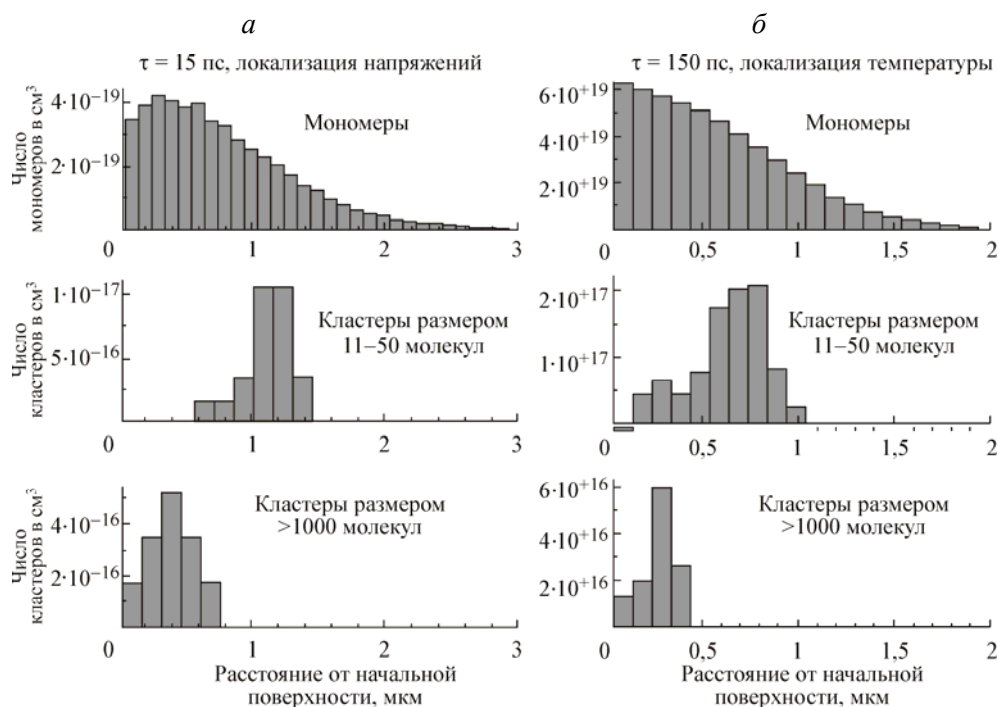


Рис. 7.19. Количество мономеров и кластеров различного размера в облаке продуктов абляции в зависимости от расстояния от начальной поверхности; распределения даны на момент времени 1 нс после облучения молекулярной мишени лазерными импульсами длительностью 15 пс (*a*) и 150 пс (*б*) с поглощенной плотностью энергии  $61 \text{ Дж/м}^2$ ; каждая гистограмма приведена для определенной группы кластеров с указанным диапазоном размеров. Данные взяты из работ [161] (*a*) и [22] (*б*).

Несмотря на то что большие кластеры образуются при распаде более глубоких слоев мишени, где плотность поглощенной энергии лазерного излучения и степень перегрева меньше, расчеты показывают, что крупные кластеры по сравнению с меньшими имеют значительно более высокую внутреннюю температуру. Это видно из представленных на рис. 7.20 данных о зависимости между внутренней температурой кластеров и их размером, которые получены при моделировании облучения молекулярной мишени лазерным импульсом длительностью 150 пс. Внутренняя температура кластера определялась как мера кинетической энергии движения молекул относительно центра масс кластера. Несмотря на большой разброс данных для отдельных кластеров, общая тенденция ясна: кластеры большего размера по сравнению с малыми в среднем имеют значительно большую температуру. Более низкая средняя температура малых кластеров объясняется более интенсивным фазовым взрывом (т.е. большей степенью перегрева, приводящей соответственно к выбросу большей доли индивидуальных молекул) и последующим быстрым расширением внешнего слоя облака. Эти процессы приводят к более эффективному охлаждению внешнего слоя облака по сравнению с медленным остыванием больших кластеров вследствие их испарения в нижней части облака.

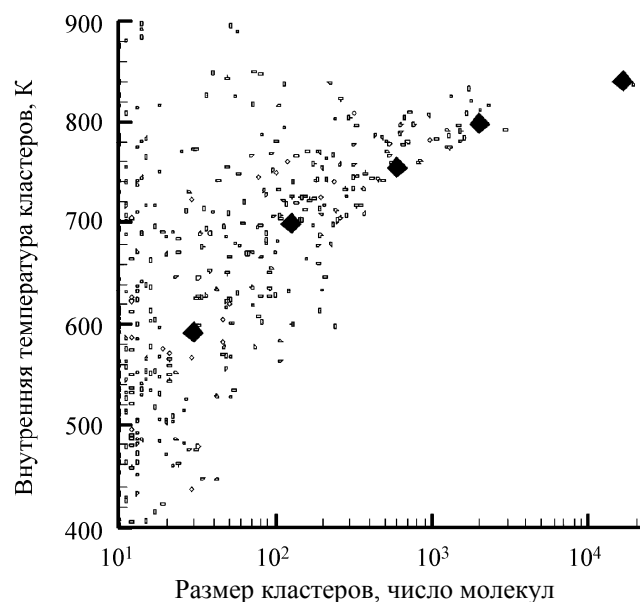


Рис. 7.20. Внутренняя температура индивидуальных кластеров (мелкие кружки), рассчитанная из кинетической энергии поступательного движения молекул в кластерах относительно их центров масс. Пять больших ромбов показывают среднюю температуру кластеров различного размера; данные получены в момент времени 1 нс после облучения молекулярной мишени лазерным импульсом длительностью 150 пс с плотностью энергии излучения  $61 \text{ Дж/м}^2$  [22].

На начальной стадии разлета облака продуктов абляции, исследуемой методом МД, течение в облаке можно считать одномерным, в силу чего макроскопическая скорость течения имеет только одну компоненту, направленную по нормали к поверхности. Из рис. 7.21, *a* видно, что скорость течения линейно зависит от расстояния от начальной поверхности для всех компонент факела, что характерно для модели одномерного плоского свободного расширения. Кластеры различного размера увлекаются расширяющимся облаком и движутся вместе с индивидуальными молекулами почти с одинаковыми скоростями. Данный эффект вовлечения молекулярных кластеров в течение, образуемое мономолекулярной компонентой облака, согласуется с результатами измерений скоростей больших биологических молекул, вовлеченных в образованное преимущественно малыми молекулами матрицы облака продуктов MALDI. Этот эффект наблюдался как в физических экспериментах [138, 185–189], так и в МД-расчетах [77, 80, 82, 106, 172].

Мерой разброса радиальных скоростей на данном расстоянии от поверхности мишени является локальная поступательная температура. Вследствие одномерного характера течения на начальной стадии разлета облака продуктов абляции, радиальные компоненты векторов скорости молекул и кластеров могут быть связаны только с тепловым движением. В расчетах установлено, что радиальные скорости эжектированных молекул хорошо описываются распределением Максвелла, т. е. молекулы в облаке находятся в состоянии локального статистического равновесия [47, 76, 172]. Анализ поступательной температуры мономеров и кластеров различного размера (рис. 7.21, *б*) показывает, что разброс радиальных скоростей эжектированных молекул, малых кластеров и кластеров среднего размера в плотной части облака описывается одной и той же локальной температурой. Эффект локального теплового равновесия различных компонент облака согласуется с полученными ранее результатами МД-расчетов процесса MALDI, в соответствии с которыми радиальные распределения скоростей и молекул матрицы и растворенных в матрице молекул аналита хорошо описываются распределением Максвелла с одинаковой температурой [172].

Одновременно радиальные скорости больших кластеров (на рис. 7.21, *б* не показаны) оказываются значительно больше тепловых скоростей окружающих молекул и малых кластеров. В частности, средняя поступательная температура, рассчитанная по радиальным компонентам кластеров с размером больше 1000 молекул (в варианте расчета, результаты которого представлены на рис. 7.21, имеется 18 таких кластеров), равна 3080 К. Скорость больших кластеров не характеризуется локальной температурой облака, а в значительной мере определяется той скоростью, которую они приобрели на начальной стадии абляции в процессе формирования и последующего распада промежуточной пенистой структуры.

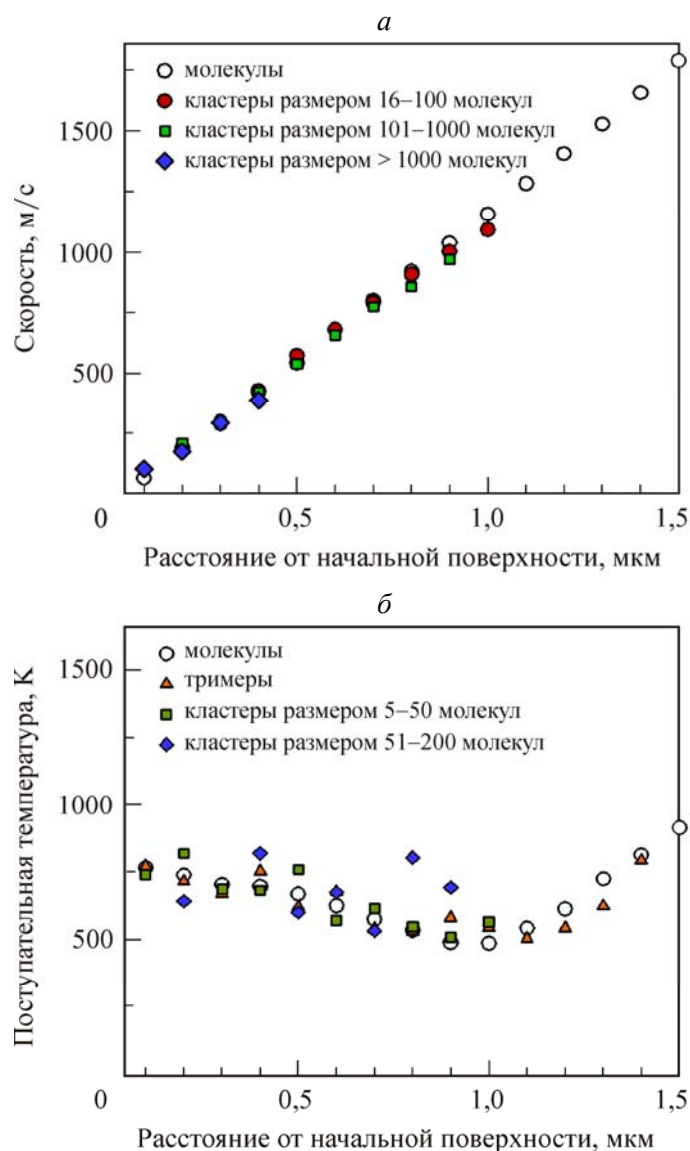


Рис. 7.21. Скорость течения в направлении, перпендикулярном поверхности (а), и поступательная температура (б) различных компонент облака продуктов абляции в зависимости от расстояния от начальной поверхности мишени; поступательная температура рассчитана на основе радиальных (параллельных поверхности) компонент скорости мономеров и кластеров различного размера; данные получены в момент времени 1 нс после начала лазерного импульса при моделировании облучения молекулярной мишени лазерным импульсом длительностью 150 пс с плотностью энергии излучения  $61 \text{ Дж/м}^2$ . Результаты расчетов взяты из [22].

Результаты расчетов, приведенные на рис. 7.21, получены для лазерного импульса длительностью 150 пс (реализуется режим локализации температуры) и плотности энергии излучения, превышающей в 1,75 раз порог абляции. На качественном уровне подобные зависимости наблюдались и в расчетах для более коротких (15 пс) лазерных импульсов, когда реализовывался режим локализации напряжений [161]. Однако в этих двух случаях в параметрах облака продуктов абляции наблюдается существенное количественное различие. В режиме локализации напряжений при той же плотности энергии излучения и в тот же момент времени после окончания лазерного импульса максимальные скорости течения оказываются на  $\sim 200$  м/с больше, а поступательные температуры на  $\sim 100$  К меньше на всех расстояниях от начальной поверхности по сравнению с аналогичными величинами режима локализации температуры.

Значительное изменение поступательной температуры с расстоянием от облучаемой поверхности (см. рис. 7.21, б) указывает на то, что охлаждение эжектированного материала внутри расширяющегося облака продуктов абляции происходит неоднородно. Взрывное охлаждение, при котором тепловая энергия преобразуется в потенциальную энергию распада перегретого материала и в кинетическую энергию направленного расширения облака, происходит более эффективно во фронте облака и приводит к уменьшению температуры в направлении течения. На некотором расстоянии от поверхности поступательная температура мономеров и малых кластеров достигает минимума и начинает расти. Этот рост, который имеет место и в расчетах интенсивной десорбции частиц с поверхности, выполненных методом ПСМ [190], можно объяснить отсутствием равновесия во фронте облака, где плотность эжектированных частиц слишком мала [191], а течение является свободномолекулярным.

Релаксация градиентов давления в облучаемом материале, взрывной характер формирования облака в режиме абляции и взаимодействие между мономерами и кластерами оказывают заметное влияние на скорости и пространственные распределения молекул и кластеров в облаке, которые в итоге значительно отличаются от распределений, полученных при помощи кинетических моделей для однокомпонентного пара. В частности, различие в параметрах облака продуктов абляции, формируемого в режимах локализации температуры и напряжений при одинаковой плотности энергии излучения [22, 47, 161] (и, следовательно, при одинаковой температуре поверхности), и очень высокая, до 3 км/с, максимальная скорость течения мономеров, эжектированных в режиме локализации напряжений, не могут быть объяснены на основе кинетических или газодинамических расчетов формирования и расширения облака продуктов абляции, в основе которых лежит модель нормального испарения с поверхности мишени.

На рис. 7.22, *а, б* показаны распределения кластеров по размерам, полученные в рассмотренных выше МД-расчетах. На графиках можно выделить две области, соответствующие малым (до ~15–20 молекул) и большим кластерам. Распределения кластеров по размерам хорошо описываются степенными законами вида  $Y(N) \sim N^{-\tau}$  с различными показателями степени для малых и больших кластеров. Наклон прямых оказывается значительно меньше в области больших кластеров: здесь абсолютное значение показателя степени в 2–3 раза меньше. Похожие распределения кластеров по размеру были получены в МД-расчетах лазерной абляции растворов полимерных молекул с концентрацией полимера до 6 мас. % (см., например, рис. 7.22, *в, а* также следующий раздел 7.3).

Бимодальные степенные распределения кластеров по размерам, подобные представленным на рис. 7.22, *а – в*, наблюдались во всех расчетах, выполненных для молекулярных систем при плотностях энергии излучения выше порога абляции. Величины показателя степени для раствора полимеров (рис. 7.22, *з*) слабо зависят от плотности энергии излучения, при этом также не наблюдается явной корреляции между показателями степени и концентрацией полимера. Подобие распределений кластеров по размерам, наблюдаемое для различных по составу мишеней в широком диапазоне условий облучения, указывает на то, что формирование бимодального степенного распределения кластеров по размерам, вероятно, является общей характеристикой процесса лазерной абляции, вызванной взрывным распадом области мишени, перегретой выше предела термодинамической стабильности.

Наблюдаемые в расчетах степенные распределения кластеров по размерам с различными показателями степени для малых и больших кластеров согласуются с результатами, полученными в экспериментах по ионному распылению. Обычно в таких экспериментах степенной закон для малых кластеров, измеренный с помощью масс-спектрометрии, имеет показатели степени от  $-9$  до  $-3$  [192–194], а для кластеров значительно большего размера (больше 500 атомов), осажденных на сетку просвечивающего электронного микроскопа, типичные показатели степени имеют величины около  $-2$  [195]. Кроме того, в масс-спектрометрических исследованиях по распылению индиевой мишени ионами  $\text{Xe}^+$  с энергией 15 кэВ установлено, что распределение по размерам кластеров, состоящих менее чем из 20 атомов, аппроксимируется степенным законом с показателем степени  $-3,9$ , в то время как распределение по размерам больших кластеров описывается степенным законом с показателем степени  $-2,1$  [196].

Хорошее количественное согласие между распределениями кластеров по размерам, наблюдаемое в экспериментах по ионному распылению и при моделировании лазерной абляции, указывает на возможное подобие процессов, отвечающих за эмиссию материала в этих двух процессах [197–199]. Однако из-за сложности процессов абляции и распыления, происходящих в существенно



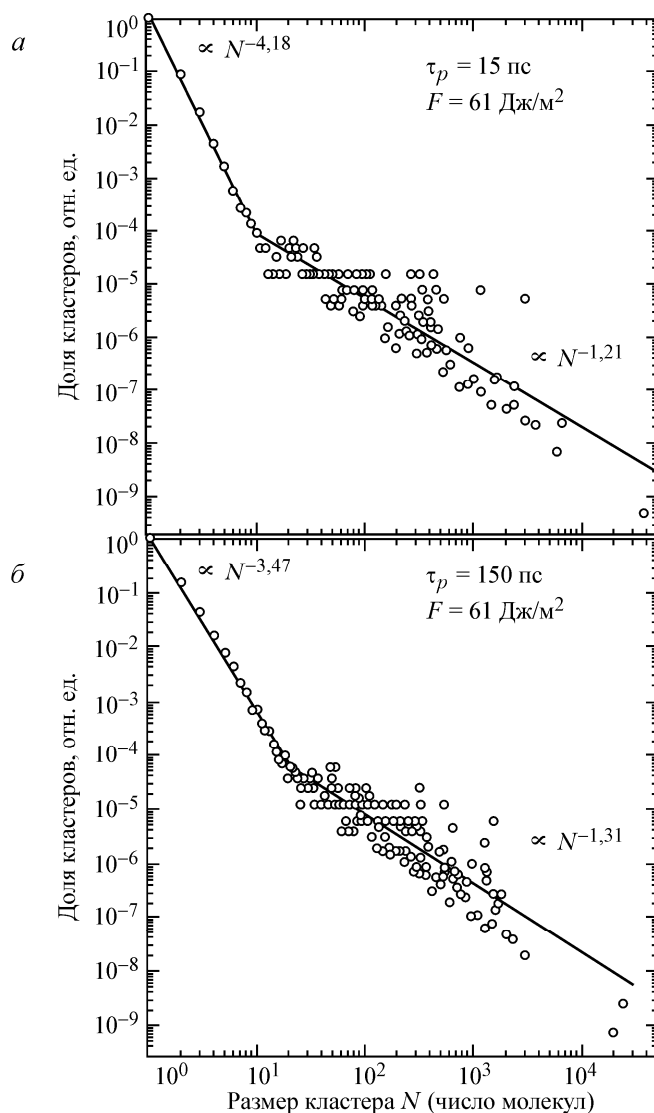
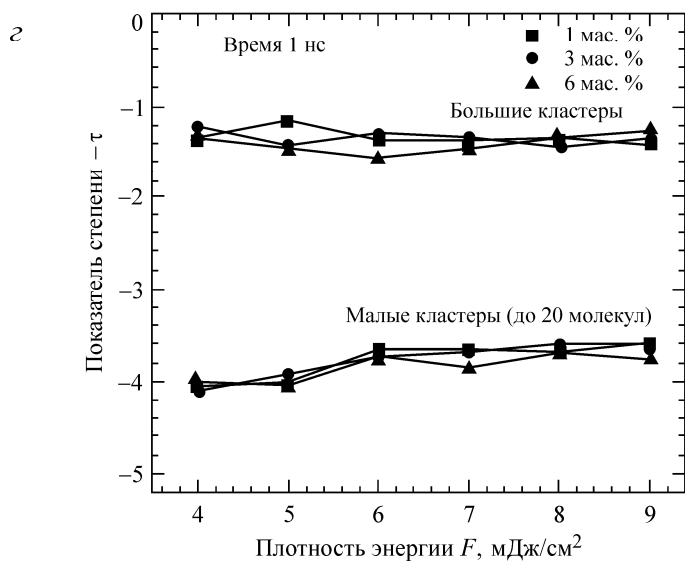
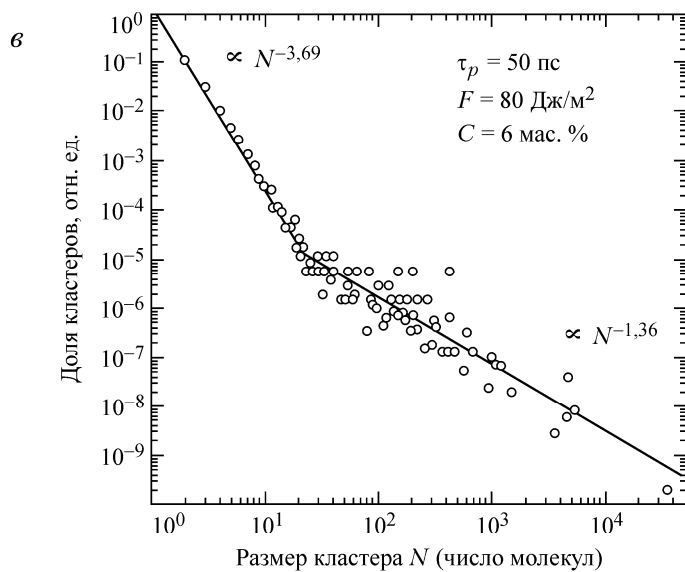


Рис. 7.22. Распределения кластеров по размерам в облаке продуктов абляции в момент времени 1 нс после облучения однокомпонентной молекулярной мишени (*а, б*) и замороженного раствора (6 мас. %) полимерных молекул (параметры материала соответствуют системе толуол – полиметилметакрилат (ПММА)) (*в*); данные на рис. *а* получены для лазерного импульса длительностью 15 пс и поглощенной энергией излучения 61 Дж/м<sup>2</sup>, *б* – соответственно 150 пс и 61 Дж/м<sup>2</sup>, *в* – соответственно 50 пс и 80 Дж/м<sup>2</sup>; зависимости показателя степени в бимодальных аппроксимациях распределений кластеров по размерам от плотности энергии лазера приведены на рис. *г*; показатели степени для малых (до 20 молекул) и больших (более 20 молекул) кластеров найдены по результатам расчетов, проведенных для растворов с концентрацией полимера 1, 3 и 6 мас. %. Данные для однокомпонентной молекулярной системы взяты из [22] и для раствора полимера из [174].



Окончание рис. 7.22, в, г.

неравновесных условиях, трудно установить прямые связи с существующими теоретическими моделями, предсказывающими степенные зависимости для распределений кластеров по размерам при фазовых переходах вблизи критической точки [200], автомодельных процессах фрагментации [201] и эжекции частиц в результате взаимодействия ударной волны с поверхностью [202, 203]. Тем не менее существование двух диапазонов в распределениях кластеров по размерам указывает на то, что малые и большие кластеры, получаемые в результате лазерной абляции или ионного распыления, имеют различное происхождение. Как отмечалось в разделе 7.2.2 при обсуждении процессов, приводящих к формированию лазерного облака продуктов абляции, подавляющая часть мономеров и малых кластеров образуется на начальной стадии взрывного распада перегретого материала на жидкие капли и пар, в то время как кластеры и жидкие капли большого размера образуются в результате распада и укрупнения промежуточной пенистой структуры, образующейся в результате фазового взрыва [22]. Подобным же образом эжекцию малых кластеров в экспериментах по ионному распылению можно отнести к быстрым столкновительным процессам, следующим сразу за ионным ударом, в то время как возникновение кластеров большого размера связано с коллективным движением атомов на более поздних стадиях процесса [196].

### **7.3. Эжекция частиц при лазерной абляции растворов полимеров**

В предыдущем разделе рассматривались механизмы лазерной абляции однокомпонентных металлов и молекулярных мишеней. Однако многие практически важные системы имеют более сложную композитную структуру и/или состоят из нескольких компонентов. Метод МД описывает материал на атомарном или молекулярном уровне, и, следовательно, обобщение этого метода для исследований взаимодействия лазерного излучения с многокомпонентными мишенями произвольной структуры не представляет значительных трудностей. В данном разделе обсуждаются результаты МД-расчетов лазерной абляции замороженных слабых растворов полимеров [103–107]. Эти расчеты проводились с целью изучения механизмов молекулярного переноса в методе MAPLE (matrix-assisted pulsed laser evaporation, матрично-активированное импульсное лазерное испарение), используемом при напылении полимерных и нанокompозитных тонких пленок, а также выявления взаимосвязей между процессами, отвечающими за эжекцию молекул в MAPLE, и качеством осажденных пленок.

Метод MAPLE разработан с целью минимизации химической модификации материала мишени и реализации “мягкого”, молекула за молекулой, режима осаждения ультратонких органических, биоорганических и композит-

ных пленок высокого качества [204–208]. В этом методе мишень готовится путем растворения материала, который необходимо напылять, в легкоиспаряющемся растворителе с последующим замораживанием гомогенного слабого раствора (0,1–5 мас. %) и помещением его в вакуумную камеру для напыления. В результате облучения мишени короткими импульсами лазерного излучения происходит коллективная эжекция (абляция) матрицы, которая увлекает за собой молекулы полимера. Эжктированные молекулы полимера осаждаются на подложку, а летучие молекулы растворителя откачиваются из камеры, в которой осуществляется напыление. Основная доля лазерной энергии поглощается не молекулами полимера, а легкоиспаряющейся матрицей. Это позволяет минимизировать или даже полностью исключить фотохимический распад полимера. Более того, поскольку порог абляции в методе MAPLE определяется термодинамическими параметрами летучего растворителя, а не полимерного материала, напыление можно осуществлять при значительно более низкой в сравнении с обычной техникой PLD (pulsed laser deposition, импульсное лазерное напыление) плотностью энергии излучения, минимизируя таким образом термоактивированный распад молекул полимера.

При разработке метода MAPLE ожидалось, что в процессе его реализации кластеры не формируются, поскольку концентрация полимера низка, молекулы полимера растворены в мишени до молекулярного уровня и перенос молекул полимера в расширяющемся облаке легкоиспаряющейся матрицы не создает условий для конденсации кластеров полимера. Тем не менее на сделанных с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и атомной силовой микроскопии (AFM) снимках осажденных в методе MAPLE пленок ясно видна значительная шероховатость поверхности с агрегатами или кластерами, имеющими характерный размер в диапазоне от десятков нанометров до десятков микрометров [209–216]. Например, на SEM-изображениях пленок ПММА (полиметилметакрилата), напыленных методом MAPLE с использованием толуола в качестве матрицы, выявляется сложная морфология поверхностных структур с отчетливыми особенностями в виде “провалившихся труб”, “сдутых шаров” и вытянутых нановолокон [105, 107, 215, 216].

Для объяснения экспериментальных данных и выявления процессов, ответственных за формирование больших полимерных агрегатов со сложной морфологией, была выполнена серия крупномасштабных МД-расчетов начальной стадии лазерной абляции замороженных растворов полимера [106]. Расчеты проводились в широком диапазоне плотностей энергии излучения для мишеней с концентрацией полимера от 1 до 6 мас. %. В расчетах использовалась огрубленная модель, комбинирующая модель молекул – “дышащих сфер” для молекул матрицы с моделью “шариков на пружинках” для молекул полимера. Эта модель кратко обсуждалась в разделе 7.1.2. При моделирова-

нии использовалась расчетная область размером  $40 \times 40 \times 60$  нм, содержащая  $\sim 650\,000$  молекул с полимерными цепочками, однородно распределенными в образце и ориентированными случайным образом (цветной рис. 7.23). Все мономеры в полимерной цепочке имеют одинаковую молекулярную массу, равную 100 а. е. м., – такую же, как у индивидуальных молекул матрицы. Эта масса равна массе мономера ПММА и близка к массе молекул, обычно используемых в методе MAPLE в качестве матрицы, например, толуола (92 а. е. м.), хлороформа (118 а. е. м.) или глицерина (92 а. е. м.). Каждая полимерная цепочка состоит из 100 мономеров и имеет общую молекулярную массу  $10^4$  а. е. м. На дальней границе расчетной области используются неотражающие граничные условия (см. раздел 7.1.4), позволяющие избежать отражения волны давления, вызванной лазерным излучением, от этой границы.

Для воспроизведения режима локализации температуры (см. раздел 7.2.2), характерного для экспериментов по испарению системы толуол/ПММА [105–107, 215, 216], расчеты выполнялись для лазерного импульса длительностью 50 пс, а глубина поглощения в чистом материале матрицы была выбрана равной 50 нм. Линейный и временной масштабы процесса MAPLE в реальных экспериментах [105, 107, 215, 216] (длительность лазерного импульса 25 нс, глубина поглощения  $\sim 4$  мкм) существенно отличаются от масштабов, принятых в расчетах. Однако тот факт, что процесс MAPLE происходит при подобных физических условиях (в обоих случаях реализуется режим локализации температуры), позволяет полагать, что механизмы эжекции материала мишени в расчетах и экспериментах также являются одинаковыми.

В расчетах эмиссия молекул полимера наблюдалась только при плотности энергии излучения выше порога для коллективной эжекции материала (абляции). Типичная динамика процесса абляции показана на цветном рис. 7.24, где приведены мгновенные картины расположений молекул матрицы и полимера внутри расчетной области, полученные для мишеней, содержащих 1 и 6 мас. % (рис. 7.24, а, б) молекул полимера. Подобно абляции однокомпонентной молекулярной системы, обсуждавшейся в разделе 7.2.2 (см. рис. 7.8, в), абляция мишени в методе MAPLE начинается с равномерного расширения значительной части поверхностной области, нагретой выше предела термодинамической стабильности. Далее наблюдается формирование промежуточной пенистой структуры связанных между собой жидких областей, которая позже распадается на смесь жидких капель и отдельных молекул матрицы. Молекулы полимера (на рис. 7.24 показаны голубым цветом) вытягиваются вдоль направления течения в облаке продуктов абляции и пронизывают жидкие области, противодействуя тем самым распаду промежуточной пенистой жидкой структуры, сформированной на начальной стадии абляции.

При низкой концентрации полимера (см. рис. 7.24, *a*) полимерные цепи не сильно перепутаны, и их присутствие в расширяющейся перегретой матрице относительно слабо влияет на общую динамику формирования облака продуктов абляции. При увеличении концентрации полимера цепочки становятся более перепутанными, что приводит к формированию сложных вытянутых структур, которые хорошо видны на рис. 7.24, *б*. Когда расширяющиеся жидкие структуры распадаются на отдельные жидкие области, характерная для этих областей вытянутая форма (см., например, капли в верхней части изображения, соответствующего моменту времени 800 пс на рис. 7.24, *б*) сильно отличается от сферической формы капель, наблюдаемой при моделировании лазерной абляции однокомпонентной молекулярной мишени (см., например, изображение, соответствующее моменту времени 800 пс на рис. 7.8, *в*).

Вытянутые жидкие структуры могут стабилизироваться за счет охлаждения в процессе их испарения в расширяющемся облаке продуктов абляции и в результате – достичь подложки, используемой в MAPLE для напыления пленки, увеличивая тем самым шероховатость последней. Влияние процесса испарения на параметры жидких капель, состоящих из молекул матрицы и полимерных цепочек, иллюстрируется данными рис. 7.25. На этом рисунке показано, как с течением времени изменяется размер двух больших кластеров в ходе расчета, результаты которого представлены на рис. 7.24, *б*. Рассматриваемые кластеры сформировались в процессе фазового взрыва, и в момент времени 500 пс их температуры составляют 92 и 93% от пороговой температуры фазового взрыва  $T^*$  (см. раздел 7.2.2). Однако к моменту времени 2,5 нс они охлаждаются до температуры  $0,7T^*$  и  $0,72T^*$  соответственно. Скорость охлаждения в процессе испарения существенно зависит от температуры, поэтому наиболее интенсивное охлаждение происходит в течение первой наносекунды после окончания лазерного импульса. Важно отметить, что быстро уменьшающаяся скорость испарения эжектированных кластеров указывает на то, что размер и состав кластеров, наблюдаемых в момент времени 2,5 нс, не должны значительно измениться в течение последующего времени, необходимого для достижения ими подложки при напылении полимерных пленок методом MAPLE.

Во всех расчетах эжекция полимерных цепочек наблюдается только в составе больших матрично-полимерных кластеров, не имеющих достаточно энергии для испарения в течение времени пролета до подложки. Поэтому можно ожидать, что рост полимерной пленки в процессе MAPLE происходит через напыление кластеров, содержащих помимо полимерных цепочек и молекулы матрицы. Это противоречит первоначальным представлениям об эжекции и переносе индивидуальных молекул полимера в методе MAPLE [204–206], но согласуется с фактом формирования поверхностных шероховатостей,

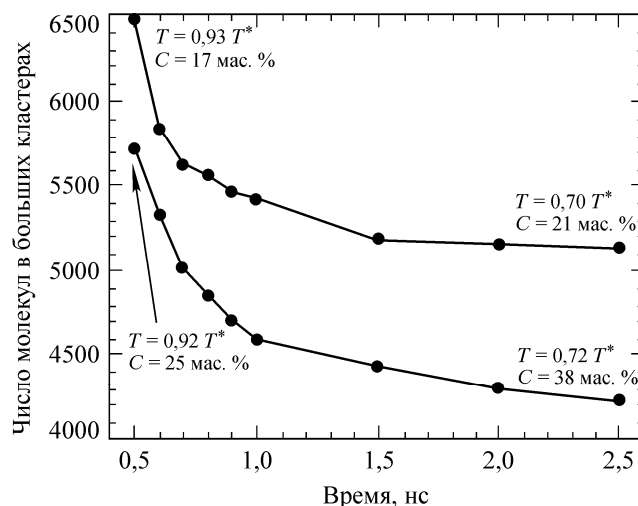


Рис. 7.25. Эволюция размеров двух больших кластеров, наблюдаемых при моделировании процесса MAPLE при плотности энергии лазерного излучения  $8 \text{ мДж/см}^2$  и концентрации полимера  $6 \text{ мас. \%}$ ; на графиках указаны внутренние температуры и концентрации полимера  $C$  в кластерах в момент времени  $500 \text{ пс}$  и на конец расчетов ( $2,5 \text{ нс}$ ); величины температур выражены в долях пороговой температуры фазового взрыва  $T^*$ . Данные взяты из работы [106].

наблюдаемых на экспериментально полученных пленках с помощью AFM и SEM [209–216]. Действительно, формирование вытянутых жидких структур в расчетах (см. рис. 7.24, б) можно связать с поверхностными структурами в виде “нановолокон”, наблюдаемыми на SEM-изображениях пленок ПММА, напыленных с помощью MAPLE [103, 215, 216], а также на пленках, полученных при абляции поливинилхлорида инфракрасным лазером, сопровождающейся частичным тепловым распадом материала мишени на летучие компоненты [217]. Часть вытянутых жидких структур не отделяется от мишени и может осесть обратно на мишень внутри или за пределами пятна облучения, что приводит к формированию сложной поверхностной морфологии мишени. Образование вытянутых “нановолокон” [218–220], а также разбухание поверхности и формирование ее пористой структуры [221–224] под воздействием коротких импульсов лазерного излучения также выявлено в экспериментах на полимерных и биополимерных материалах.

Данные моделирования, показывающие, что в процессе MAPLE матрично-полимерные кластеры/капли на момент осаждения на подложку удерживают значительное количество легкоиспаряющихся молекул матрицы (см. рис. 7.25), можно связать с формированием “морщинистых” поверхностных структур, наблюдаемых в ряде экспериментальных исследований методом MAPLE [105, 215, 216]. Такие поверхностные структуры, иногда напоми-

нающие провалившиеся трубы или сдутые шары, могут сформироваться в результате испарения молекул матрицы, захваченных полимерным материалом. Однако существенное количественное различие пространственных и временных масштабов модельного и экспериментального процесса MAPLE (длительность лазерного импульса 50 пс и глубина поглощения 50 нм в расчетах и соответственно 25 нс и  $\sim 4$  мкм в эксперименте) не позволяет напрямую соотнести эжекцию относительно малых матрично-полимерных кластеров, полученных в расчетах, с формированием сложной поверхностной морфологии субмикронного и микронного масштаба, наблюдаемой в экспериментах.

Для исследования коллективного перераспределения молекул, ответственных за формирование поверхностных структур типа “сдутых шаров”, которые наблюдаются в экспериментах, была выполнена серия МД-расчетов, направленных на изучение эволюции отдельных больших матрично-полимерных капель, нагретых до состояний, подобных тем, что реализуются при моделировании процесса MAPLE [105, 107]. В этих расчетах изучена эволюция капель с начальным диаметром 60 нм, начальной концентрацией полимера 16 мас. % и количеством тепловой энергии, составляющей 60–80% от энергии связи материала матрицы  $E_c$ . Начальная концентрация полимера и количество поглощенной энергии в этих расчетах типичны для капель, сформированных в различных частях облака продуктов абляции при моделировании процесса MAPLE. Временной масштаб поглощения энергии в работе [105] был выбран так, чтобы капли успевали расширяться в процессе нагрева. Поэтому в модельных расчетах капель, как и в расчетах MAPLE и в описанных выше экспериментах, локализация напряжений не имела места. Влияние скорости нагрева на поведение матрично-полимерных капель было дополнительно исследовано в расчетах при более высоких скоростях нагрева, когда реализовывался режим локализации напряжений [107].

Мгновенные изображения распределения материала в матрично-полимерных каплях, полученные в расчетах при поглощенной плотности энергии  $0,7E_c$ , приведены на цветном рис. 7.26. Температура, соответствующая этому уровню внутренней энергии материала, превышает пороговую температуру  $T^*$  фазового взрыва (рис. 7.27). При превышении в процессе нагрева температуры  $T^*$  внутри капли происходит быстрая гомогенная нуклеация паровой фазы, что приводит к появлению многочисленных областей пара внутри перегретой жидкости. Быстрое испарение с поверхности капли летучих молекул матрицы происходит одновременно с расширением капли вследствие увеличения давления пара молекул матрицы внутри капли. Размер капли увеличивается в течение первых 150 пс моделирования, остается почти постоянным до момента времени  $\sim 500$  пс и затем уменьшается, достигая своего начального значения приблизительно к моменту времени 900 пс и стабилизируясь к  $\sim 1,5$  нс. При



расширении капли перепутанные полимерные цепочки формируют непрерывную сетку в виде сферической оболочки с паром молекул матрицы внутри, создавая временную структуру в виде надутого шара. Когда к моменту времени 1,5 нс паровая область внутри капли схлопывается, распределение молекул полимера и матрицы в объеме капли сильно отличается от начального. Молекулы полимера располагаются преимущественно на границе капли, образуя обогащенную полимером оболочку вокруг летучей матрицы, захваченной в центральной части капли. Средняя концентрация полимера в капле к моменту времени 1 нс возрастает до 25 мас. %. При этом в полимерной оболочке максимальная концентрация полимера в этот момент достигает 42 мас. %, что более чем в два раза превышает ее начальное значение.

Условие начала внутреннего вскипания и формирования “молекулярных шаров”, выявленное при моделировании матрично-полимерных капель, соответствует условию начала лазерной абляции в режиме локализации температуры, обсуждаемому в разделе 7.2.2. Как только материал перегревается выше определенной пороговой температуры  $T^*$ , происходит гомогенное зарождение паровой фазы, приводящее к расширению капли (см. рис. 7.26) или эжекции материала (см. рис. 7.8). В результате взрывного распада на жидкие области и пар температура среды быстро падает ниже  $T^*$  (см. рис. 7.9 и 7.27).

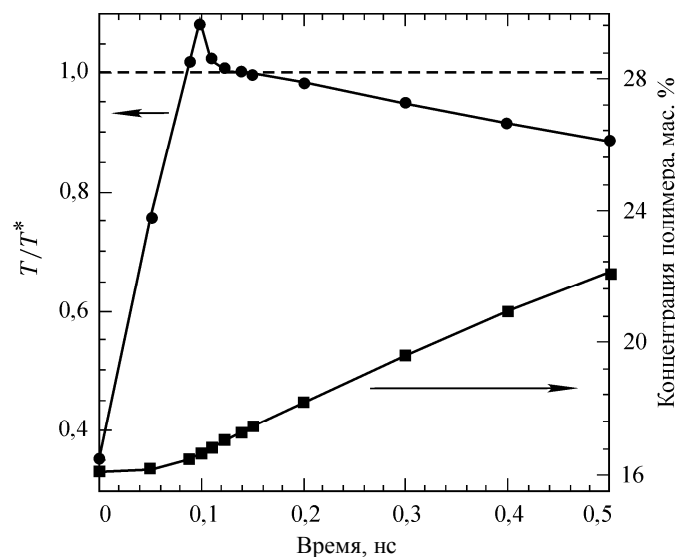


Рис. 7.27. Температура и концентрация полимера в капле в зависимости от времени в течение первых 500 пс моделирования, результаты которого показаны на цветном рис. 7.26; при расчете средней температуры и концентрации полимера молекулы, испарившиеся с поверхности капли, не учитывались; величина температуры отнесена к пороговой температуре фазового взрыва  $T^*$ . Данные взяты из работы [105].

Вторая, более медленная стадия уменьшения температуры на рис. 7.27 определяется главным образом продолжающимся испарением молекул матрицы с поверхности капли. Испарение приводит к росту концентрации полимера в капле (см. рис. 7.27) и замедляется с постепенным уменьшением температуры капли, поэтому к концу расчетов (1,5 нс) зависимость концентрации полимера в капле от времени демонстрирует признаки насыщения.

Таким образом, описанные выше результаты МД-моделирования процесса MAPLE и больших матрично-полимерных капель предполагают следующий сценарий формирования наблюдаемых в экспериментах поверхностных структур в виде “сдутых” шаров (цветной рис. 7.28). Короткий импульс лазерного излучения вызывает взрывной распад перегретого поверхностного слоя мишени на смесь жидких полимерно-матричных капель и пара молекул матрицы. Режим нагрева капель, получаемых в экспериментах MAPLE при наносекундном облучении, пока до конца не изучен. Однако можно предполагать, что капли, возникающие в перегретом состоянии вследствие взрывного вскипания облучаемой мишени при плотностях энергии излучения, существенно превышающих порог абляции, могут в дальнейшем нагреваться излучением в “хвосте” лазерного импульса. Выделение пара молекул матрицы внутри достаточно больших капель способно выталкивать молекулы полимера к поверхности капли, формируя временный “молекулярный шар”, расширяющийся под действием давления находящегося внутри пара. Активное испарение молекул матрицы с поверхности капли вносит вклад в формирование обогащенного полимером поверхностного слоя, который препятствует улетучиванию оставшихся молекул матрицы. После осаждения капли на подложку, имеющую комнатную температуру, легкоиспаряющийся материал матрицы, заключенный в обогащенную полимером оболочку, расширится, создаст отверстия в слое полимера и улетучивается через них, оставляя на подложке характерные полимерные структуры в виде “сдутых шаров” и “провалившихся труб” [105, 107, 215, 216].

### **Заключение**

В теоретических исследованиях лазерной абляции метод молекулярной динамики играет все возрастающую роль. Модель молекул – “дышащих сфер” для молекулярных систем и комбинированная континуально-атомистическая ДТМ – МД-модель для металлов представляют собой эффективные средства, дающие возможность соединить описание поглощения лазерной энергии и ее релаксацию с классическим методом МД. Специальные граничные условия позволяют моделировать распространение тепла и волн давления через границу расчетной области внутри материала мишени и тем самым исключают необходимость моделировать те части системы, где не происхо-

дит структурных изменений. Это значительно увеличивает вычислительную эффективность метода МД в задачах взаимодействия лазерного излучения с веществом. Комбинация методов МД и ПСМ представляет собой перспективный метод моделирования расширения облака продуктов абляции на больших пространственных и временных масштабах, характерных для экспериментальных исследований, – вплоть до миллиметров и сотен микросекунд.

МД-расчеты лазерной абляции позволяют получить важную информацию о сложных процессах, происходящих на ранней стадии развития облака продуктов абляции, которые во многом определяют параметры эжектируемых частиц. В частности, МД-расчеты лазерной абляции различных материалов (от металлов до многокомпонентных молекулярных систем) позволяют сделать вывод о том, что капли и малые атомные и молекулярные кластеры являются неизбежными продуктами процессов, протекающих при эжекции материала в режиме абляции. Фазовый взрыв перегретого материала, являющийся основным механизмом лазерной абляции в режиме локализации температуры, происходит посредством формирования промежуточной пенистой структуры связанных между собой жидких областей, которые впоследствии распадаются на смесь жидких капель, малых кластеров и индивидуальных молекул.

Характер распада материала существенно меняется с глубиной, с которой эжектируется материал. С увеличением глубины перегрев вещества мишени уменьшается, доля жидкой фазы возрастает, что приводит к увеличению размеров капель в “хвосте” облака продуктов абляции. В расчетах также наблюдается эффект стратификации кластеров различного размера в облаке. В областях, прилегающих к поверхности, где формируются большие кластеры, фактически нет малых кластеров. Кластеры среднего размера являются наиболее многочисленными в средней части облака. На фронте расширяющегося облака наблюдаются только малые кластеры. Несмотря на то что большие кластеры эжектируются из более глубоких слоев мишени, где плотность поглощенной энергии лазерного излучения меньше, они обладают значительно более высокой внутренней температурой, чем кластеры меньшего размера. Меньшую температуру более мелких кластеров можно объяснить более эффективным охлаждением вследствие фазового взрыва и быстрым расширением внешней части облака по сравнению с медленным остыванием больших кластеров, обусловленным в основном испарением.

При моделировании абляции более короткими лазерными импульсами в режиме локализации напряжений релаксация термоупругих напряжений, вызванных быстрым лазерным нагревом, приводит к более активному направленному гидродинамическому движению расплава вблизи поверхности. Это вызывает эжекцию более многочисленных капель по сравнению с режимом локализации температуры. Если плотность энергии излучения не превышает

уровень, необходимый для взрывного вскипания поверхностной области мишени, релаксация высоких термоупругих напряжений может вызывать механический откол и эжекцию больших частиц/капель из мишени. Механизмы фотомеханического откола для молекулярных и металлических мишеней оказываются подобными. В обоих случаях релаксация напряжений, вызванных лазерным нагревом, приводит к нуклеации, росту и слиянию пор в поверхностной области облучаемой мишени. Лазерный нагрев и особенно плавление в области, где происходит нуклеация пор, сильно влияют на динамический предел прочности материала, поэтому глубина области откола в полубесконечной мишени оказывается гораздо меньше глубины, на которой достигаются максимальные растягивающие напряжения. Можно выделить две стадии эволюции пор при лазерном отколе: 1 – начальная стадия нуклеации пор и их роста, когда количество пор всех размеров увеличивается, 2 – стадия укрупнения и слияния пор, когда количество больших пор растет за счет быстрого уменьшения числа малых пор. Найдено, что распределение пор по их объемам относительно хорошо описывается степенным законом с показателем, постепенно возрастающим со временем.

МД-расчеты абляции молекулярных систем, которые состоят из молекул полимера, растворенных в легкоиспаряющейся молекулярной матрице, показали значительное влияние молекул полимера на процесс абляции даже при относительно низкой их концентрации в несколько массовых процентов. Найдено, что молекулы полимера эжектируются в режиме абляции только в виде полимерно-матричных кластеров или капель, формирующихся в процессе взрывного распада перегретой матрицы. Спутанность полимерных молекул способствует формированию вытянутых жидких структур, которые можно связать со сложной морфологией поверхности полимерных пленок, наблюдаемой в экспериментах по осаждению методом MAPLE. Более того, МД-расчеты выявили эффект динамического перераспределения молекул матрицы и полимерных цепочек в эжектированных матрично-полимерных каплях, приводящий к формированию в облаке “молекулярных шаров”, в которых обогащенные полимерными молекулами поверхностные слои окружают легкоиспаряющийся материал матрицы. Результаты моделирования позволяют предположить, что этот эффект отвечает за формирование характерных “морщинистых” полимерных структур, наблюдаемых на пленках, напыляемых методом MAPLE.

Коротко рассмотренные в данном обзоре примеры применения метода МД демонстрируют его уникальные возможности. Моделирование отклика материала на лазерный нагрев на атомарном/молекулярном уровне позволяет достичь детального понимания сложных неравновесных процессов, отвечающих за эжекцию материала при лазерной абляции. В условиях усовершенствования техники расчетов и быстрого роста компьютерных ресурсов

можно ожидать, что метод МД будет продолжать играть важную роль в исследованиях взаимодействия лазерного излучения с веществом. Дальнейшее использование метода МД может включать анализ процессов, происходящих при лазерной обработке и абляции сложных многокомпонентных/многофазных материалов (например, многофазных сплавов или биологических тканей), развитие и применение гибридного МД – ПСМ-метода, а также разработку многомасштабных континуально-атомистических моделей для исследований процессов, происходящих на масштабе всего пятна облучения.

Исследования, представленные в настоящей главе, выполнены при финансовой поддержке Национального научного фонда (США) в рамках грантов CTS-0348503, DMI-0422632, CMMI-0800786 и DMR-0907247 и Управления военно-морских исследований (США) по субконтракту с Электрооптическим центром университета Пенн Стейт, США. Авторы благодарят Барбару Дж. Гаррисон (университет Пенн Стейт, США), Аарона Т. Селлингера и Джеймса М. Фитц-Жеральда (университет штата Вирджиния, США), Татьяну Итину и Йорга Хермана (Лаборатория лазеров, плазмы и фотонных процессов CNRS, Франция), Надежду Булгакову (Институт теплофизики СО РАН, Россия) и Антонио Миотелло (университет Тренто, Италия) за глубокие и плодотворные обсуждения представленных результатов работы, а также выражают особую благодарность Надежде Булгаковой и сотрудникам редакционно-издательского отдела Института теплофизики СО РАН за значительную помощь, оказанную ими на конечной стадии подготовки данной главы.

### Список литературы

1. *Bäuerle D.* Laser Processing and Chemistry. –Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. – 788 p.
2. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films / Eds. D.B. Chrisey, G.K. Hubler.* – New-York: Wiley-Interscience, 1994. – 654 p.
3. *Niemz M.H.* Laser-tissue Interactions: Fundamentals and Applications. –Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1996. – 305 p.
4. *Zafropulos V.* Laser ablation in cleaning of artworks // *Laser Cleaning / Ed. B.S. Luk'yanchuk.* – Singapore: World Scientific, 2002. – P. 343–392.
5. *Senkan S., Kahn M., Duan S., Ly A., Leidholm C.* High-throughput metal nanoparticle catalysis by pulsed laser ablation // *Catalysis Today.* – 2006. – V. 117. – P. 291–296.
6. *Sylvestre J.P., Kabashin A.V., Sacher E., Meunier M., Luong J.H.T.* Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 7176–7177.
7. *Ayyub P., Chandra R., Taneja P., Sharma A.K., Pinto R.* Synthesis of nanocrystalline material by sputtering and laser ablation at low temperature // *Appl. Phys. A.* – 2001. – V. 73. – P. 67–73.

8. Borsella E., Botti S., Giorgi R., Martelli S., Turtù S., Zappa G. Laser-driven synthesis of nanocrystalline alumina powders from gas-phase precursors // *Appl. Phys. Lett.* – 1993. – V. 63. – P. 1345–1347.
9. Karas M., Bahr U., Hillenkamp F. UV laser matrix desorption/ionization mass spectrometry of proteins in the 100000 Dalton range // *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* – 1989. – V. 92. – P. 231–242.
10. Karbach V., Knochenmuss R. Do single matrix molecules generate primary ions in ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionization? // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 1998. – V. 12. – P. 968–974.
11. Karas M., Glückmann M., Schäfer J. Ionization in matrix-assisted laser desorption/ionization: singly charged molecular ions are the lucky survivors // *J. Mass Spectrom.* – 2000. – V. 35. – P. 1–20.
12. Fournier I., Brunot A., Tabet J.C., Bolbach G. Delayed extraction experiments using a repulsive potential before ion extraction: evidence of clusters as ion precursors in UV-MALDI. Part I: Dynamical effects with the matrix 2,5-dihydroxybenzoic acid // *Intern. J. Mass Spectrom.* – 2002. – V. 213. – P. 203–215.
13. Handschuh M., Nettesheim S., Zenobi R. Laser-induced molecular desorption and particle ejection from organic films // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. – V. 137. – P. 125–135.
14. Jackson S.N., Kim J.K., Laboy J.L., Murray K.K. Particle formation by infrared laser ablation of glycerol: implications for ion formation // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2006. – V. 20. – P. 1299–1304.
15. Козлов Б.Н., Мамырин Б.А. Масс-спектрометрический анализ кластеров, образующихся при лазерном распылении образца // *Журн. техн. физики.* – 1999. – Т. 69, № 9. – С. 81–84.
16. Heitz J., Dickinson J.T. Characterization of particulates accompanying laser ablation of pressed polytetrafluorethylene (PTFE) targets // *Appl. Phys. A.* – 1999. – V. 68. – P. 515–523.
17. Webb R.L., Dickinson J.T., Exarhos G.J. Characterization of particulates accompanying laser ablation of  $\text{NaNO}_3$  // *Appl. Spectrosc.* – 1997. – V. 51. – P. 707–717.
18. Brailovsky A.B., Gaponov S.V., Luchin V.I. Mechanisms of melt droplets and solid-particle ejection from a target surface by pulsed laser action // *Appl. Phys. A.* – 1995. – V. 61. – P. 81–86.
19. Mizuseki H., Jin Y., Kawazoe Y., Wille L.T. Cluster growth processes by direct simulation Monte Carlo method // *Ibid.* – 2001. – V. 73. – P. 731–735.
20. Callies G., Schüttenhelm H., Berger P., Hügel H. Modeling of the expansion of laser evaporated matter in argon, helium and nitrogen and the condensation of clusters // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – V. 127–129. – P. 134–141.
21. Kuwata M., Luk'yanchuk B., Yabe T. Nanoclusters formation within the vapor plume, produced by ns-laser ablation: effects of the initial density and pressure distributions // *Proc. SPIE.* – 2000. – V. 4065. – P. 441–451.
22. Zhigilei L.V. Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation // *Appl. Phys. A.* – 2003. – V. 76. – P. 339–350.
23. Hergenröder R. Laser-generated aerosols in laser ablation for inductively coupled plasma spectrometry // *Spectrochem. Acta. Part B.* – 2006. – V. 61. – P. 284–300.

24. *Barcikowski S., Hahn A., Kabashin A.V., Chichkov B.N.* Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water // *Appl. Phys. A.* – 2007. – V. 87. – P. 47–55.
25. *Noël S., Hermann J., Itina T.* Investigation of nanoparticle generation during femtosecond laser ablation of metals // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 6310–6315.
26. *Itina T.E., Gouriet K., Zhigilei L.V., Noël S., Hermann J., Sentis M.* Mechanisms of small clusters production by short and ultra-short pulse laser ablation // *Ibid.* – 2007. – V. 253. – P. 7656–7661.
27. *Yang G.W.* Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals // *Progress in Materials Sci.* – 2007. – V. 52. – P. 648–698.
28. *Liu B., Hu Z.D., Che Y., Chen Y.B., Pan X.Q.* Nanoparticle generation in ultrafast pulsed laser ablation of nickel // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V. 90. – Pap. 044103.
29. *Ausanio G., Amoroso S., Barone A.C., Bruzzese R., Iannotti V., Lanotte L., Vitiello M.* Production of nanoparticles of different materials by means of ultrashort laser pulses // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252. – P. 4678–4684.
30. *Bulgakov A.V., Ozerov I., Marine W.* Silicon clusters produced by femtosecond laser ablation: non-thermal emission and gas-phase condensation // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 79. – P. 1591–1594.
31. *Marine W., Patrone L., Luk'yanchuk B., Sentis M.* Strategy of nanoclusters and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – V. 154–155. – P. 345–352.
32. *Hankin S.M., John P.* Microscopic cluster formation during the laser desorption of chrysene- $d_{12}$  // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 4566–4569.
33. *Song K. H., Xu X.* Explosive phase transformation in excimer laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – V. 127–129. – P. 111–116.
34. *Bennett T.D., Grigoropoulos C.P., Krajnovich D.J.* Near-threshold laser sputtering of gold // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 77. – P. 849–864.
35. *Zhang X., Chu S.S., Ho J.R., Grigoropoulos C.P.* Excimer laser ablation of thin gold films on a quartz crystal microbalance at various argon background pressures // *Appl. Phys. A.* – 1997. – V. 64. – P. 545–552.
36. *Porneala C., Willis D.A.* Observation of nanosecond laser-induced phase explosion in aluminum // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 89. – Pap. 211121.
37. *Yoo J.H., Jeong S.H., Mao X.L., Greif R., Russo R.E.* Evidence for phase-explosion and generation of large particles during high power nanosecond laser ablation of silicon // *Ibid.* – 2000. – V. 76. – P. 783–785.
38. *Yoo J.H., Jeong S.H., Greif R., Russo R.E.* Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88. – P. 1638–1649.
39. *Okano A., Takayanagi K.* Neutral silicon clusters produced by laser ablation in vacuum // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – V. 127–129. – P. 362–367.
40. *Tull B.R., Carey J.E., Sheehy M.A., Friend C., Mazur E.* Formation of silicon nanoparticles and web-like aggregates by femtosecond laser ablation in a background gas // *Appl. Phys. A.* – 2006. – V. 83. – P. 341–346.
41. *Мартынюк М.М.* Взрывной механизм разрушения металлов мощным потоком электромагнитного излучения // *Журн. техн. физики.* – 1976. – Т. 46, № 4. – С. 741–746.

42. *Miotello A., Kelly R.* Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature // *Appl. Phys. A.* – 1999. – V. 69. – P. S67–S73.
43. *Kelly R., Miotello A.* Does normal boiling exist due to laser-pulse or ion bombardment? // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87. – P. 3177–3179.
44. *Bulgakova N.M., Bulgakov A.V.* Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion // *Appl. Phys. A.* – 2001. – V. 73. – P. 199–208.
45. *Bulgakova N.M., Burakov I.M., Meshcheryakov Y.P., Stoian R., Rosenfeld A., Hertel I.V.* Theoretical models and qualitative interpretations of fs laser material processing // *J. Laser Micro/Nanoeng.* – 2007. – V. 2. – P. 76–86.
46. *Zhigilei L.V., Garrison B.J.* Molecular dynamics simulation study of the fluence dependence of particle yield and plume composition in laser desorption and ablation of organic solids // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 1341–1343.
47. *Zhigilei L.V., Garrison B.J.* Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 88. – P. 1281–1298.
48. *Cheng C., Xu X.* Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – Pap. 165415.
49. *Garrison B.J., Itina T.E., Zhigilei L.V.* The limit of overheating and the threshold behavior in laser ablation // *Phys. Rev. E.* – 2003. – V. 68. – Pap. 041501.
50. *Kelly R., Rothenberg J.E.* Laser Sputtering, Part III. The mechanisms of sputtering of metals at low energy densities // *Nucl. Instr. Meth. B.* – 1985. – V. 7/8. – P. 755–763.
51. *Hare D.E., Franken J., Dlott D.D.* Coherent Raman measurements of polymer thin-film pressure and temperature during picosecond laser ablation // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 77. – P. 5950–5960.
52. *Vogel A., Venugopalan V.* Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 577–644.
53. *Zhigilei L.V., Kodali P.B.S., Garrison B.J.* On the threshold behavior in the laser ablation of organic solids // *Chem. Phys. Lett.* – 1997. – V. 276. – P. 269–273.
54. *Zhigilei L.V., Garrison B.J.* Mechanisms of laser ablation from molecular dynamics simulations: dependence on the initial temperature and pulse duration // *Appl. Phys. A.* – 1999. – V. 69. – P. S75–S80.
55. *Zhidkov A.G., Zhigilei L.V., Sasaki A., Tajima T.* Short-laser-pulse driven emission of energetic ions into a solid target from a surface layer spalled by a laser prepulse // *Ibid.* – 2001. – V. 73. – P. 741–747.
56. *Leveugle E., Ivanov D.S., Zhigilei L.V.* Photomechanical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamics study // *Ibid.* – 2004. – V. 79. – P. 1643–1655.
57. *Paltauf G., Dyer P.E.* Photomechanical processes and effects in ablation // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 487–518.
58. *Itzkan I., Albagli D., Dark M.L., Perelman L.T., von Rosenberg C., Feld M.S.* The thermoelastic basis of short pulsed laser ablation of biological tissue // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA.* – 1995. – V. 92. – P. 1960–1964.
59. *Oraevsky A.A., Jacques S.L., Tittel F.K.* Mechanism of laser ablation for aqueous media irradiated under confined-stress conditions // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 78. – P. 1281–1290.



60. *Cramer R., Haglund Jr. R.F., Hillenkamp F.* Matrix-assisted laser desorption and ionization in the O-H and C-O absorption bands of aliphatic and aromatic matrices: dependence on laser wavelength and temporal beam profile // *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* – 1997. – V. 169–170. – P. 51–67.
61. *Райзер Ю.П.* О конденсации в облаке испаренного вещества, расширяющегося в пустоту // *Журн. эксперим. и теор. физики.* – 1959. – Т. 37, № 6. – С. 1741–1750.
62. *Kristyan S., Bensura A., Vertes A.* Modeling of cluster formation during infrared and ultraviolet matrix assisted laser desorption ionization of oligonucleotides in succinic acid matrix with molecular mechanics // *Theor. Chem. Acc.* – 2002. – V. 107. – P. 319–325.
63. *Herrmann R.F.W., Gerlach J., Campbell E.E.B.* Ultrashort pulse laser ablation of silicon: an MD simulation study // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 66. – P. 35–42.
64. *Ohmura E., Fukumoto I., Miyamoto I.* Molecular dynamics simulation of laser ablation of metal and silicon // *Intern. J. Japan Soc. Prec. Eng.* – 1998. – V. 32. – P. 248–253.
65. *Ohmura E., Fukumoto I.* Molecular dynamics simulation on laser ablation of fcc metal // *Ibid.* – 1996. – V. 30. – P. 128–133.
66. *Ohmura E., Fukumoto I.* Modified molecular dynamics simulation on laser ablation of metal // *Ibid.* – 1997. – V. 31. – P. 206–207.
67. *Wang X.W., Xu X.F.* Molecular dynamics simulation of heat transfer and phase change during laser material interaction // *J. Heat Transfer.* – 2002. – V. 124. – P. 265–274.
68. *Lorazo P., Lewis L.J., Meunier M.* Short-pulse laser ablation of solids: From phase explosion to fragmentation // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – Pap. 225502.
69. *Lorazo P., Lewis L.J., Meunier M.* Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – Pap. 134108.
70. *Nedialkov N.N., Atanasov P.A., Imamova S.E., Ruf A., Berger P., Dausinger F.* Dynamics of the ejected material in ultra-short laser ablation of metals // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 79. – P. 1121–1125.
71. *Nedialkov N.N., Atanasov P.A.* Molecular dynamics simulation study of deep hole drilling in iron by ultrashort laser pulses // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252. – P. 4411–4415.
72. *Анисимов С.И., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Нишихара К., Петров Ю.В., Хохлов В.А.* Разлет вещества и формирование кратера под действием ультракороткого лазерного импульса // *Журн. эксперим. и теор. физики.* – 2006. – Т. 130, № 2. – С. 212–227.
73. *Agranat M.B., Anisimov S.I., Ashitkov S.I., Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Nishihara K., Petrov Yu.V., Fortov V.E., Khokhlov V.A.* Dynamics of plume and crater formation after action of femtosecond laser pulse // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 6276–6282.
74. *Zhigilei L.V., Kodali P.B.S., Garrison B.J.* Molecular dynamics model for laser ablation of organic solids // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. – P. 2028–2037.
75. *Zhigilei L.V., Kodali P.B.S., Garrison B.J.* A microscopic view of laser ablation // *Ibid.* – 1998. – V. 102. – P. 2845–2853.
76. *Zhigilei L.V., Garrison B.J.* Velocity distributions of molecules ejected in laser ablation // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71. – С. 551–553.

77. *Itina T.E., Zhigilei L.V., Garrison B.J.* Matrix assisted pulsed laser evaporation of polymeric materials: Molecular dynamic simulation // *Nucl. Instr. Meth. B.* – 2001. – V. 180. – P. 238–244.
78. *Yingling Y.G., Zhigilei L.V., Garrison B.J., Koubenakis A., Labrakis J., Georgiou S.* Laser ablation of bi-component systems: A probe of molecular ejection mechanisms // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – P. 1631-1633.
79. *Yingling Y.G., Zhigilei L.V., Garrison B.J.* The role of photochemical fragmentation in laser ablation: A molecular dynamics study // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 2001. – V. 145. – P. 173–181.
80. *Itina T.E., Zhigilei L.V., Garrison B.J.* Microscopic mechanisms of matrix assisted laser desorption of analyte molecules: Insights from molecular dynamics simulation // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106. – P. 303–310.
81. *Schäfer C., Urbassek H.M., Zhigilei L.V.* Metal ablation by picosecond laser pulses: A hybrid simulation // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – Pap. 115404.
82. *Zhigilei L.V., Yingling Y.G., Itina T.E., Schoolcraft T.A., Garrison B.J.* Molecular dynamics simulations of matrix assisted laser desorption – connections to experiment // *Intern. J. Mass Spectrom.* – 2003. – V. 226. – P. 85–106.
83. *Zhigilei L.V., Leveugle E., Garrison B.J., Yingling Y.G., Zeifman M.I.* Computer simulations of laser ablation of molecular substrates // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 321–348.
84. *Knochenmuss R., Zhigilei L.V.* Molecular dynamics model of ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionization including ionization processes // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – V. 109. – P. 22947–22957.
85. *Yingling Y.G., Garrison B.J.* Coarse-grained model of interaction of light with polymeric material – onset of ablation // *Ibid.* – 2005. – V. 109. – P. 16482–16489.
86. *Prasad M., Conforti P., Garrison B.J.* On the role of chemical reactions in initiating ultraviolet ablation in poly (methyl methacrylate) // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 101. – Pap. 103113.
87. *Prasad M., Conforti P.F., Garrison B.J., Yingling Y.G.* Computational investigation into the mechanisms of UV ablation of poly (methyl methacrylate) // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 6382–6385.
88. *Allen M.P., Tildesley D.J.* *Computer Simulation of Liquids.* – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 385 p.
89. *Frenkel D., Smit B.* *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications,* 2<sup>nd</sup> edition. – San Diego: Acad. Press, 2001. – 638 p.
90. *Kadau K., Germann T.C., Lomdahl P.S.* Molecular dynamics comes of age: 320 billion atom simulation on BlueGene/L // *Intern. J. Modern Phys. C.* – 2006. – V. 17. – P. 1755–1761.
91. <http://folding.stanford.edu>
92. *Zare R.N., Levine R.D.* Mechanism for bond-selective processes in laser desorption // *Chem. Phys. Lett.* – 1987. – V. 136. – P. 593–599.
93. *Banerjee S., Johnson R.E., Cui S.-T., Cummins P.T.* Molecular-dynamics simulation of prompt sputtering of a molecular solid at high excitation densities // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – P. 12707–12714.

94. Hill J.R., Chronister E.L., Chang T.-C., Kim H., Postlewaite J.C., Dlott D.D. Vibrational relaxation of guest and host in mixed molecular crystals // *J. Chem. Phys.* – 1988. – V. 88. – P. 2361–2371.
95. Deàk J.C., Iwaki L.K., Rhea S.T., Dlott D.D. Ultrafast infrared-Raman studies of vibrational energy redistribution in polyatomic liquids // *J. Raman. Spectr.* – 2000. – V. 31. – P. 263–274.
96. Woutersen S., Bakker H.J. Resonant intermolecular transfer of vibrational energy in liquid water // *Nature.* – 1999. – V. 402. – P. 507–509.
97. Kim H., Dlott D.D. Molecular dynamics simulation of nanoscale thermal conduction and vibrational cooling in a crystalline naphthalene cluster // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94. – P. 8203–8209.
98. Kim H., Dlott D.D., Won Y. Molecular dynamics simulation of vibrational cooling and heating in isotopically substituted molecular clusters // *Ibid.* – 1995. – V. 102. – P. 5480–5485.
99. Wyatt R.E., Iung C., Leforestier C. Toward ab initio intramolecular dynamics // *Acc. Chem. Res.* – 1995. – V. 28. – P. 423–429.
100. Yingling Y.G., Zhigilei L.V., Garrison B.J. Photochemical fragmentation processes in laser ablation of organic solids // *Nucl. Instr. Meth. B.* – 2001. – V. 180. – P. 171–175.
101. Yingling Y.G., Garrison B.J. Coarse grained chemical reaction model // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108. – P. 1815–1821.
102. Yingling Y.G., Garrison B.J. Incorporation of chemical reactions into UV photochemical ablation of coarse-grained material // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 6377–6383.
103. Leveugle E., Zhigilei L.V., Sellinger A., Fitz-Gerald J.M. Ejection of matrix-polymer clusters in matrix-assisted laser evaporation: Coarse-grained molecular dynamics simulations // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2007. – V. 59. – P. 126–131.
104. Leveugle E., Zhigilei L.V., Sellinger A., Fitz-Gerald J.M. Computational and experimental study of the cluster size distribution in MAPLE // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 6456–6460.
105. Leveugle E., Sellinger A., Fitz-Gerald J.M., Zhigilei L.V. Making molecular balloons in laser-induced explosive boiling of polymer solutions // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 98. – Pap. 216101.
106. Leveugle E., Zhigilei L.V. Molecular dynamics simulation study of the ejection and transport of polymer molecules in Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation (MAPLE) // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 102. – Pap. 074914.
107. Sellinger A., Leveugle E., Fitz-Gerald J. M., Zhigilei L.V. Generation of surface features in films deposited by matrix-assisted pulsed laser evaporation: The effects of the stress confinement and droplet landing velocity // *Appl. Phys. A.* – 2008. – V. 92. – P. 821–829.
108. *Computer Simulation of Polymers* / Ed. E.A. Colbourn. – Harlow: Longman Scientific and Technical, 1994. – 343 p.
109. Анисимов С.И., Капелиович Б.Л., Перельман Т.Л. Электронная эмиссия с поверхности металлов под действием ультракоротких лазерных импульсов // *Журн. эксперим. и теор. физики.* – 1974. – Т. 66, № 2. – С. 776–781.

110. *Lin Z., Zhigilei L.V.* Temperature dependences of the electron-phonon coupling, electron heat capacity and thermal conductivity in Ni under femtosecond laser irradiation // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 6295–6300.
111. *Lin Z., Zhigilei L.V.* Thermal excitation of d band electrons in Au: implications for laser-induced phase transformations // *Proc. SPIE.* – 2006. – V. 6261. – Pap. 62610U.
112. *Lin Z., Zhigilei L.V., Celli V.* Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V. 77. – Pap. 075133.
113. <http://www.faculty.virginia.edu/CompMat/electron-phonon-coupling>
114. *Qiu T.Q., Tien C.L.* Size effects on nonequilibrium laser heating of metal films // *J. Heat Transfer.* – 1993. – V. 115. – P. 842–847.
115. *Hopkins P.E., Norris P.M.* Substrate influence in electron-phonon coupling measurements in thin Au films // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – V. 253. – P. 6289–6294.
116. *Hohlfeld J., Wellershoff S.-S., Güdde J., Conrad U., Jähnke V., Matthias E.* Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals // *Chem. Phys.* – 2000. – V. 251. – P. 237–258.
117. *Chen J.K., Beraun J.E.* Numerical study of ultrashort laser pulse interactions with metal films // *Numer. Heat Transfer. Part A.* – 2001. – V. 40. – P. 1–20.
118. *Chen J.K., Beraun J.E., Grimes L.E., Tzou D.Y.* Modeling of femtosecond laser-induced nonequilibrium deformation in metal films // *Intern. J. Solids Struct.* – 2002. – V. 39. – P. 3199–3216.
119. *Carpene E.* Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two-temperature model // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 74. – Pap. 024301.
120. *Ivanov D.S., Zhigilei L.V.* Combined atomistic-continuum modeling of short pulse laser melting and disintegration of metal films // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 68. – Pap. 064114.
121. *Ivanov D.S., Zhigilei L.V.* The effect of pressure relaxation on the mechanisms of short pulse laser melting // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – V. 91. – Pap. 105701.
122. *Ivanov D.S., Zhigilei L.V.* Combined atomistic – continuum model for simulation of laser interaction with metals: application to calculation of melting thresholds in Ni targets of varying thickness // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 79. – P. 977–981.
123. *Zhigilei L.V., Ivanov D.S.* Channels of energy redistribution in short-pulse laser interactions with metal targets // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 248. – P. 433–439.
124. *Zhigilei L.V., Ivanov D.S., Leveugle E., Sadigh B., Bringa E.M.* Computer modeling of laser melting and spallation of metal targets // *Proc. SPIE.* – 2004. – V. 5448. – P. 505–519.
125. *Lin Z., Zhigilei L.V.* Time-resolved diffraction profiles and atomic dynamics in short pulse laser induced structural transformations: Molecular dynamics study // *Phys. Rev. B.* – 2006. – V. 73. – Pap. 184113.
126. *Zhigilei L.V., Lin Z., Ivanov D.S.* Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: Connections between melting, spallation and phase explosion // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. – P. 11892–11906.
127. *Häkkinen H., Landman U.* Superheating, melting, and annealing of copper surfaces // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 71. – P. 1023–1026.

128. *Zhigilei L.V., Garrison B.J.* Pressure waves in microscopic simulations of laser ablation // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1999. – V. 538. – P. 491–496.
129. *Schäfer C., Urbassek H.M., Zhigilei L.V., Garrison B.J.* Pressure-transmitting boundary conditions for molecular dynamics simulations // *Comp. Mater. Sci.* – 2002. – V. 24. – P. 421–429.
130. *Zhigilei L.V., Garrison B.J.* Microscopic simulation of short pulse laser damage of melanin particles // *Proc. SPIE.* – 1998. – V. 3254. – P. 135–143.
131. *Smirnova J.A., Zhigilei L.V., Garrison B.J.* A combined molecular dynamics and finite element method technique applied to laser induced pressure wave propagation // *Comput. Phys. Commun.* – 1999. – V. 118. – P. 11–16.
132. *Rudd R.E., Broughton J.Q.* Concurrent coupling of length scales in solid state systems // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 58. – P. R5893–R5896.
133. *Tamura H., Kohama T., Kondo K., Yoshida M.* Femtosecond-laser-induced spallation in aluminum // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89. – P. 3520–3522.
134. *Fortov V.E., Kostin V.V., Eliezer S.* Spallation of metals under laser irradiation // *Ibid.* – 1991. – V. 70. – P. 4524–4531.
135. *Канель Г.И., Форттов В.Е., Разоренов С.В.* Ударные волны в физике конденсированного состояния // *Успехи физ. наук.* – 2007. – Т. 177, № 8. – С. 809–830.
136. *Dekel E., Eliezer S., Henis Z., Moshe E., Ludmirsky A., Goldberg I.B.* Spallation model for the high strain rates range // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 84. – P. 4851–4858.
137. *Kelly R., Miotello A., Braren B., Otis C.E.* On the debris phenomenon with laser-sputtered polymers // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – V. 60. – P. 2980–2982.
138. *Puretzky A.A., Geohegan D.B., Hurst G.B., Buchanan M.V., Luk'yanchuk B.S.* Imaging of vapor plumes produced by matrix assisted laser desorption: A plume sharpening effect // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 83. – P. 444–447.
139. *Bird G.A.* *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows.* – Oxford: Clarendon Press, 1994. – 458 p.
140. *Economou D.J., Bartel T.J., Wise R.S., Lymberopoulos D.P.* Two-dimensional direct simulation Monte Carlo (DSMC) of reactive neutral and ion flow in a high density plasma reactor // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 1995. – V. 23. – P. 581–590.
141. *Oran E.S., Oh C.K., Cybyk B.Z.* Direct simulation Monte Carlo: recent advances and applications // *Annu. Rev. Fluid Mech.* – 1998. – V. 30. – P. 403–441.
142. *Birdsall C.K.* Particle-in-cell charged-particle simulations, plus Monte Carlo collisions with neutral atoms, PIC-MCC // *IEEE Trans. Plasma Sci.* – 1991. – V. 19. – P. 65–85.
143. *Zhidkov A.G., Sasaki A.* Hybrid particle-in-cell (PIC) simulation of heat transfer and ionization balance in overdense plasmas irradiated by sub-picosecond pulse lasers / Res. 98-068 Report. Japan Atomic Energy Research Institute, 1998. – 50 p.
144. *NoorBatcha I., Lucchese R.R., Zeiri Y.* Monte Carlo simulations of gas-phase collisions in rapid desorption of molecules from surfaces // *J. Chem. Phys.* – 1987. – V. 86. – P. 5816–5824.
145. *Sibold D., Urbassek H.M.* Effect of gas-phase collisions in pulsed-laser desorption: A three-dimensional Monte Carlo simulation study // *J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 73. – P. 8544–8551.
146. *Urbassek H.M., Sibold D.* Gas-phase segregation effects in pulsed laser desorption from binary targets // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70. – P. 1886–1889.

147. *Ellegaard O., Schou J., Urbassek H.M.* Monte Carlo description of gas flow from laser-evaporated silver // *Appl. Phys. A.* – 1999. – V. 69. – P. S577–S582.
148. *Itina T.E.* Influence of particle adsorption probability on the stoichiometry of thin films grown by pulsed laser deposition // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89. – P. 740–746.
149. *Itina T.E., Marine W., Autric M.* Monte Carlo simulation of pulsed laser ablation from two-component target into diluted ambient gas // *Ibid.* – 1997. – V. 82. – P. 3536–3542.
150. *Itina T.E., Marine W., Autric M.* Nonstationary effects in pulsed laser ablation // *Ibid.* – 1999. – V. 85. – P. 7905–7908.
151. *Morozov A.A.* Thermal model of pulsed laser ablation: back flux contribution // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 79. – P. 997–999.
152. *Morozov A.A.* Dynamics of pulsed expansion of polyatomic gas cloud: Internal-translational energy transfer contribution // *Phys. Fluids.* – 2007. – V. 19. – Pap. 087101.
153. *Mizuseki H., Hongo K., Kawazoe Y., Wille L.T.* Multiscale simulation of cluster growth and deposition processes by direct simulation Monte Carlo method // *Scripta Mater.* – 2001. – V. 44. – P. 1911–1914.
154. *Mizuseki H., Hongo K., Kawazoe Y., Wille L.T.* Multiscale simulation of cluster growth and deposition processes by hybrid model based on direct simulation Monte Carlo method // *Comp. Mater. Sci.* – 2002. – V. 24. – P. 88–92.
155. *Zeifman M.I., Garrison B.J., Zhigilei L.V.* Combined molecular dynamics – direct simulation Monte Carlo computational study of laser ablation plume evolution // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 92. – P. 2181–2193.
156. *Zeifman M.I., Garrison B.J., Zhigilei L.V.* Multiscale simulation of laser ablation of organic solids: evolution of the plume // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – V. 197–198. – P. 27–34.
157. *Лукьянов Г.А., Симакова О.И., Быков Н.Ю.* Прямое статистическое моделирование процессов образования и роста кластеров при расширении пара от внезапно включенного сферического источника // *Журн. техн. физики.* – 2008. – Т. 78, № 1. – С. 27–39.
158. *Lukyanov G.A., Khang Y., Leshchev D.V., Kozyrev S.V., Volkov A.N., Bykov N.Y., Vakulova O.I.* Modeling of processes of cluster formation under pulsed laser ablation of carbon particles in an aerosol // *Fuller. Nanotub. Car. Nanostruct.* – 2006. – V. 14. – P. 507–512.
159. *Itina T.E., Sentis M. and Marine W.* Synthesis of nanoclusters by nanosecond laser ablation: Direct simulation Monte Carlo modeling // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252. – P. 4433–4438.
160. *Zhigilei L.V., Dongare A.M.* Multiscale modeling of laser ablation: Applications to nanotechnology // *Comp. Model. Eng. & Sci.* – 2002. – V. 3. – P. 539–555.
161. *Zhigilei L.V.* Computational model for multiscale simulation of laser ablation // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2001. – V. 677. – Pap. AA2.1.
162. *Itina T.E., Zhigilei L.V.* Generation of nanoparticles by laser ablation: Combined MD-DSMC computational study // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2007. – V. 59. – P. 44–49.
163. *Kondoh Y., Yabe T., Maehara J., Nakamura T., Ogata Y.* Microscopic and macroscopic simulations for femtosecond-laser-matter interaction by cubic interpolated propagation method // *Phys. Rev. E.* – 2003. – V. 68. – Pap. 066408.
164. *Vidal F., Johnston T. W., Kieffer J.-C., Martin F.* Spallation induced by ultrashort laser pulses at critical tension // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V. 70. – Pap. 184125.

165. *Eidmann K., Meyer-ter-Vehn J., Schlegel T., Huller S.* Hydrodynamic simulation of subpicosecond laser interaction with solid-density matter // *Phys. Rev. E.* – 2000. – V. 62. – P. 1202–1214.
166. *Colombier J.P., Combis P., Bonneau F., Le Harzic R., Audouard E.* Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – Pap. 165406.
167. *Povarnitsyn M.E., Itina T.E., Sentis M., Khishchenko K.V., Levashov P.R.* Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals // *Ibid.* – 2007. – V. 75. – Pap. 235414.
168. *Itina T.E.* Decomposition of rapidly expanding liquid: molecular dynamics study // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 452. – P. 129–132.
169. *Ivanov D.S., Zhigilei L.V.* Kinetic limit of heterogeneous melting in metals // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – V. 98. – Pap. 195701.
170. *Anisimov S.I., Inogamov N.A., Petrov Yu.V., Khokhlov V.A., Zhakhovskii V.V., Nishihara K., Agranat M.B., Ashitkov S.I., Komarov P.S.* Interaction of short laser pulses with metals at moderate intensities // *Appl. Phys. A.* – 2008. – V. 92. – P. 939–943.
171. *Volkov A.N., Zhigilei L.V.* Hydrodynamic multi-phase model for simulation of laser-induced non-equilibrium phase transformations // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2007. – V. 59. – P. 640–645.
172. *Zhigilei L.V., Garrison B.J.* Velocity distributions of analyte molecules in matrix-assisted laser desorption from computer simulations // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 1998. – V. 12. – P. 1273–1277.
173. *Анимированные* мгновенные изображения, полученные при моделировании лазерной абляции молекулярной мишени, находятся на интернет-странице <http://www.faculty.virginia.edu/CompMat/ablation/animations>
174. *Leveugle E., Zhigilei L.V.* Microscopic mechanisms of short pulse laser spallation of molecular solids // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 79. – P. 753–756.
175. *Анимированные* мгновенные изображения, полученные при моделировании лазерной спалляции молекулярной мишени, находятся на интернет-странице <http://www.faculty.virginia.edu/CompMat/spallation/animations>
176. *Strachan A., Cağın T., Goddard III W.A.* Critical behavior in spallation failure of metals // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – Pap. 060103.
177. *Анисимов С.И., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Нишихара К., Опарин А.М., Петров Ю.В.* Разрушение твердой пленки в результате действия ультракороткого лазерного импульса // *Письма в Журн. эксперим. и теор. физики.* – 2003. – Т. 77, № 11. – С. 731–736.
178. *Kim D., Ye M., Grigoropoulos C.P.* Pulsed laser-induced ablation of absorbing liquids and acoustic-transient generation // *Appl. Phys. A.* – 1998. – V. 67. – P. 169–181.
179. *Tsuboi Y., Hatanaka K., Fukumura H., Masuhara H.* The 248-nm excimer-laser-ablation mechanism of liquid benzene derivatives: Photochemical formation of benzyl radical leads to ablation // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – V. 102. – P. 1661–1665.
180. *Amoruso S., Bruzzese R., Pagano C., Wang X.* Features of plasma plume evolution and material removal efficiency during femtosecond laser ablation of nickel in high vacuum // *Appl. Phys. A.* – 2007. – V. 89. – P. 1017–1024.

181. *Hermann J., Noël S., Itina T.E., Axente E., Povarnitsyn M.E.* Correlation between ablation efficiency and nanoparticle generation during the short-pulse laser ablation of metals // *Laser Phys.* – 2008. – V. 18. – P. 374–379.
182. *Albert O., Roger S., Glinec Y., Loulergue J.C., Etchepare J., Boulmer-Leborgne C., Perriere J., Millon E.* Time-resolved spectroscopy measurements of a titanium plasma induced by nanosecond and femtosecond lasers // *Appl. Phys. A.* – 2003. – V. 76. – P. 319–323.
183. *Jegenyes N., Etchepare J., Reynier B., Scuderi D., Dos-Santos A., Tóth Z.* Time-resolved dynamics analysis of nanoparticles applying dual femtosecond laser pulses // *Ibid.* – 2008. – V. 91. – P. 385–392.
184. *Scuderi D., Benzerga R., Albert O., Reynier B., Etchepare J.* Spectral and temporal characteristics of metallic nanoparticles produced by femtosecond laser pulses // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252. – P. 4360–4363.
185. *Berkenkamp S., Menzel C., Hillenkamp F., Dreisewerd K.* Measurements of mean initial velocities of analyte and matrix ions in infrared matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry // *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* – 2002. – V. 13. – P. 209–220.
186. *Glückmann M., Karas M.* The initial ion velocity and its dependence on matrix, analyte and preparation method in ultraviolet matrix-assisted laser desorption/ionization // *J. Mass Spectrom.* – 1999. – V. 34. – P. 467–477.
187. *Huth-Fehre T., Becker C.H.* Energetics of gramicidin S after UV laser desorption from ferulic acid matrix // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 1991. – V. 5. – P. 378–382.
188. *Beavis R.C., Chait B.T.* Velocity distributions of intact high mass polypeptide molecule ions produced by matrix assisted laser desorption // *Chem. Phys. Lett.* – 1991. – V. 181. – P. 479–484.
189. *Pan Y., Cotter R.J.* Measurement of initial translational energies of peptide ions in laser desorption/ionization mass spectrometry // *Organ. Mass Spectrom.* – 2005. – V. 27. – P. 3–8.
190. *Sibold D., Urbassek H.M.* Kinetic study of pulsed desorption flows into vacuum // *Phys. Rev. A.* – 1991. – V. 43. – P. 6722–6734.
191. *Kelly R.* On the dual role of the Knudsen layer and unsteady, adiabatic expansion in pulse sputtering phenomena // *J. Chem. Phys.* – 1990. – V. 92. – P. 5047–5056.
192. *Staudt C., Heinrich R., Wucher A.* Formation of large clusters during sputtering of silver // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 2000. – V. 164. – P. 677–686.
193. *Coon S.R., Calaway W.F., Pellin M.J., White J.M.* New findings on the sputtering of neutral metal clusters // *Surf. Sci.* – 1993. – V. 298. – P. 161–172.
194. *Colla T.J., Urbassek H.M., Wucher A., Staudt C., Heinrich R., Garrison B. J., Dandachi C., Betz G.* Experiment and simulation of cluster emission from 5 keV Ar → Cu // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 1998. – V. 143. – P. 284–297.
195. *Rehn L.E., Birtcher R.C., Donnelly S.E., Baldo P.M., Funk L.* Origin of atomic clusters during ion sputtering // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 87. – Pap. 207601.
196. *Staudt C., Wucher A.* Generation of large indium clusters by sputtering // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – Pap. 075419.
197. *Kelly R., Miotello A.* On the role of thermal processes in sputtering and composition changes due to ions or laser pulses // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 1998. – V. 141. – P. 49–60.



198. Kelly R., Miotello A. A new approach to thermal-spike sputtering with ions and laser pulses // *Mat. Sci. Eng. A.* – 1998. – V. 253. – P. 178–193.
199. Kelly R., Miotello A. Contribution of vaporization and boiling to thermal-spike sputtering by ions or laser pulses // *Phys. Rev. E.* – 1999. – V. 60. – P. 2616–2625.
200. Urbassek H.M. Sputtered cluster mass distributions, thermodynamic equilibrium and critical phenomena // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 1988. – V. 31. – P. 541–550.
201. Bershanskii A. Multiscaling and localized instabilities in fracture, fragmentation, and growth processes // *Europ. Phys. J. B.* – 2000. – V. 14. – P. 323–327.
202. Bitensky I.S., Parilis E.S. Shock wave mechanism for cluster emission and organic molecule desorption under heavy ion bombardment // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 1987. – V. 21. – P. 26–36.
203. Rehn L.E., Birtcher R.C., Baldo P.M., McCormick A.W., Funk L. Shock-wave production of nanoparticles during high-energy ion sputtering // *Ibid.* – 2003. – V. 212. – P. 326–331.
204. Piqué A., McGill R.A., Chrisey D.B., Callahan J., Mlsna T.E. Matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) of polymeric materials: Methodology and mechanistic studies // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1998. – V. 526. – P. 375–383.
205. Piqué A., McGill R.A., Chrisey D.B., Leonhardt D., Mlsna T.E., Spargo B.J., Callahan J.H., Vachet R.W., Chung R., Bucaro M.A. Growth of organic thin films by the matrix assisted pulsed laser evaporation (MAPLE) technique // *Thin Solid Films.* – 1999. – V. 355–356. – P. 536–541.
206. Chrisey D.B., Piqué A., McGill R.A., Horwitz J.S., Ringeisen B.R., Bubb D.M., Wu P.K. Laser deposition of polymer and biomaterial films // *Chem. Rev.* – 2003. – V. 103. – P. 553–576.
207. Jelinek M., Kocourek T., Remsa J., Cristescu R., Mihailescu I.N., Chrisey D.B. MAPLE applications in studying organic thin films // *Laser Phys.* – 2007. – V. 17. – P. 66–70.
208. Patz T.M., Doraiswamy A., Narayan R.J., Menegazzo N., Kranz C., Mizaikoff B., Zhong Y., Bellamkonda R., Bumgardner J.D., Elder S.H., Walboomers X.F., Modi R., Chrisey D.B. Matrix assisted pulsed laser evaporation of biomaterial thin films // *Mat. Sci. Eng. C.* – 2007. – V. 27. – P. 514–522.
209. Fryček R., Jelinek M., Kocourek T., Fitl P., Vřnata M., Myslík V., Vrbová M. Thin organic layers prepared by MAPLE for gas sensor application // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 495. – P. 308–311.
210. Cristescu R., Mihailescu D., Socol G., Stamatina I., Mihailescu I.N., Chrisey D.B. Deposition of biopolymer thin films by matrix assisted pulsed laser evaporation // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 79. – P. 1023–1026.
211. Bubb D.M., Wu P.K., Horwitz J.S., Callahan J.H., Galicia M., Vertes A., McGill R.A., Houser E.J., Ringeisen B.R., Chrisey D.B. The effect of the matrix on film properties in matrix-assisted pulsed laser evaporation // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91. – P. 2055–2058.
212. Rodrigo K., Czuba P., Toftmann B., Schou J., Pedrys R. Surface morphology of polyethylene glycol films produced by matrix-assisted pulsed laser evaporation (MAPLE): Dependence on substrate temperature // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – V. 252. – P. 4824–4828.

213. *Gutierrez-Llorente A., Perez-Casero R., Pajot B., Roussel J., Defourneau R.M., Defourneau D., Fave J.L., Millon E., Perriere J.* Growth of anthracene thin films by matrix-assisted pulsed-laser evaporation // *Appl. Phys. A.* – 2003. – V. 77. – P. 785–788.
214. *Mercado A.L., Allmond C.E., Hoekstra J.G., Fitz-Gerald J.M.* Pulsed laser deposition vs. Matrix assisted pulsed laser evaporation for growth of biodegradable polymer thin films // *Ibid.* – 2005. – V. 81. – P. 591–599.
215. *Sellinger A.T., Leveugle E.M., Gogick K., Zhigilei L.V., Fitz-Gerald J.M.* Laser processing of polymer nanocomposite thin films // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2006. – V. 24. – P. 1618–1622.
216. *Sellinger A.T., Leveugle E., Gogick K., Peman G., Zhigilei L.V., Fitz-Gerald J.M.* Ejection of matrix-polymer clusters in matrix-assisted laser evaporation: Experimental observations // *J. Phys.: Conf. Ser.* – 2007. – V. 59. – P. 314–317.
217. *Blazevska-Gilev J., Kupčik J., Šubrt J., Bastl Z., Vorlíček V., Galíková A., Spaseska D., Pola J.* IR laser ablation of poly(vinyl chloride): Formation of monomer and deposition of nanofibres of chlorinated polyhydrocarbon // *Polymer Degradat. Stab.* – 2006. – V. 91. – P. 213–220.
218. *Weisbuch F., Tokarev V.N., Lazare S., Belin C., Bruneel J.L.* Millimeter-long nanofibers of PMMA spun at super-high speed by ablation with a single pulse of a KrF excimer laser // *Appl. Phys. A.* – 2002. – V. 75. – P. 677–680.
219. *Weisbuch F., Tokarev V.N., Lazare S., Belin C., Bruneel J.L.* Millimeter long PMMA nanofibers – a new form of material removal in laser ablation // *Thin Solid Films.* – 2004. – V. 453. – P. 394–398.
220. *Tokarev V.N.* Viscous liquid expulsion in nanosecond UV laser ablation: From "clean" ablation to nanostructures // *Laser Phys.* – 2006. – V. 16. – P. 1291–1307.
221. *Srinivasan R., Casey K.G., Braren B., Yeh M.* The significance of a fluence threshold for ultraviolet laser ablation and etching of polymers // *J. Appl. Phys.* – 1990. – V. 67. – P. 1604–1606.
222. *Lazare S., Tokarev V., Sionkowska A., Wiśniewski M.* Surface foaming of collagen, chitosan and other biopolymer films by KrF excimer laser ablation in the photomechanical regime // *Appl. Phys. A.* – 2005. – V. 81. – P. 465–470.
223. *Rebollar E., Bounos G., Ouja M., Georgiou S., Castillejo M.* Effect of molecular weight on the morphological modifications induced by UV laser ablation of doped polymers // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. – P. 16452–16458.
224. *Malyshev A., Bityurin N.* Laser swelling of soft biological tissue by IR pulses // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 79. – P. 1175–1179.

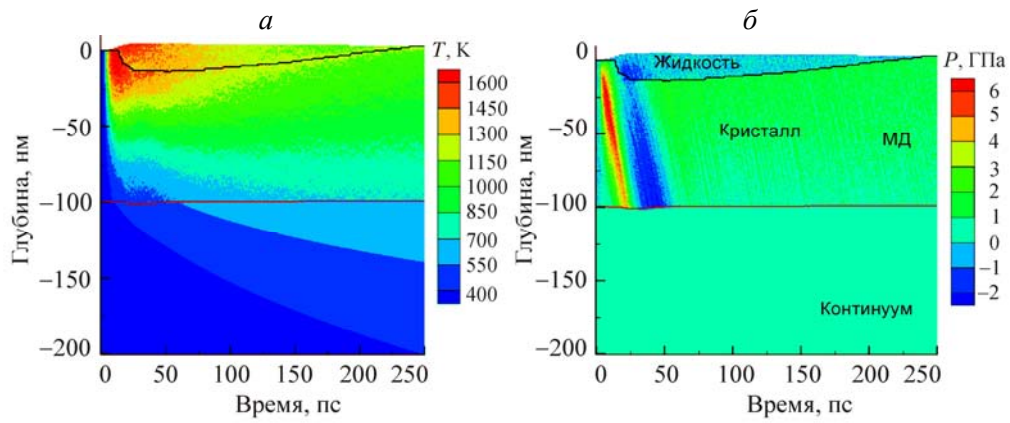


Рис. 7.5. Распределения температуры (а) и давления (б) в расчетах плавления и затвердевания поверхностного слоя полубесконечной никелевой мишени, облученной лазерным импульсом длительностью 1 пс при поглощенной плотности энергии излучения 43 мДж/см<sup>2</sup> (несколько выше порога поверхностного плавления); лазерный импульс направлен сверху вниз вдоль оси ординат; черная линия разделяет расплавленную и кристаллическую области мишени, красная – области комбинированного ДТМ – МД-расчета (вверху) и континуального ДТМ-расчета.

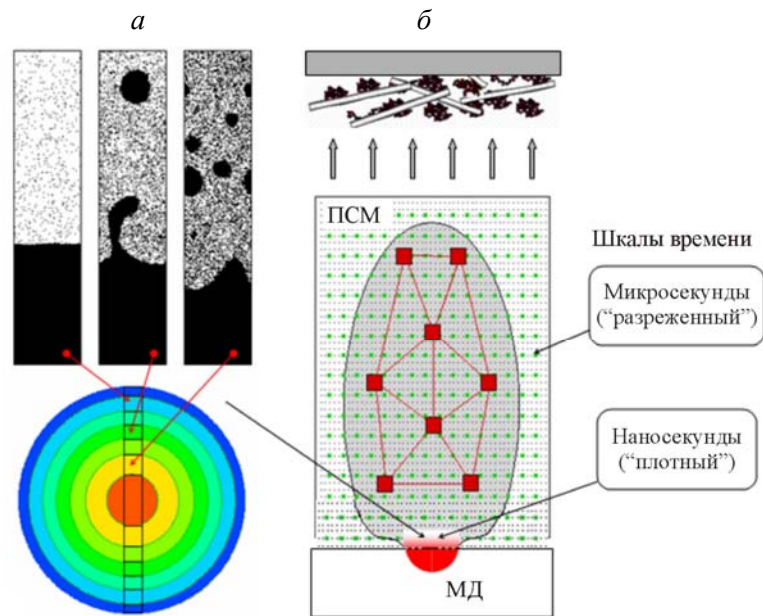


Рис. 7.6. Схематичное представление комбинированного МД – ПСМ-метода для многомасштабного моделирования лазерной абляции. МД-расчет используется для исследования начальной стадии процесса абляции (а), дальнейшее расширение облака продуктов абляции модулируется методом ПСМ (б).

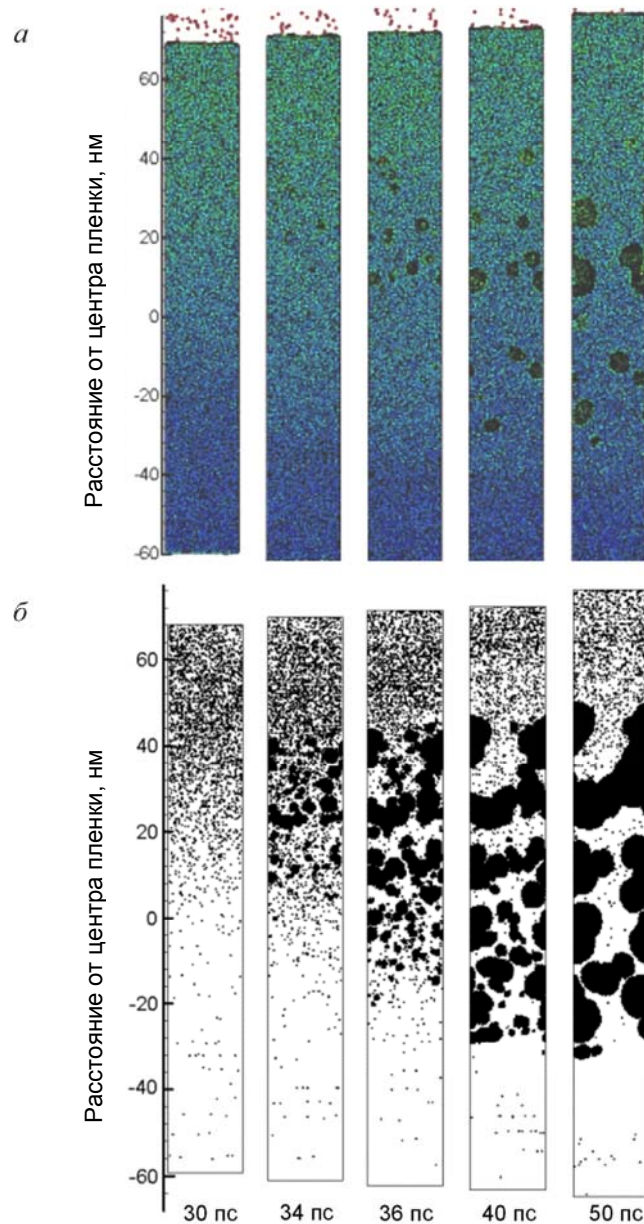


Рис. 7.13. Мгновенные изображения расположения атомов (а) и пор (б) в никелевой пленке толщиной 100 нм при ее облучении лазерным импульсом длительностью 1 пс с поглощенной плотностью энергии излучения  $1623 \text{ Дж/м}^2$ ; облучаемая поверхность пленки находится сверху. Данные взяты из работы [124].

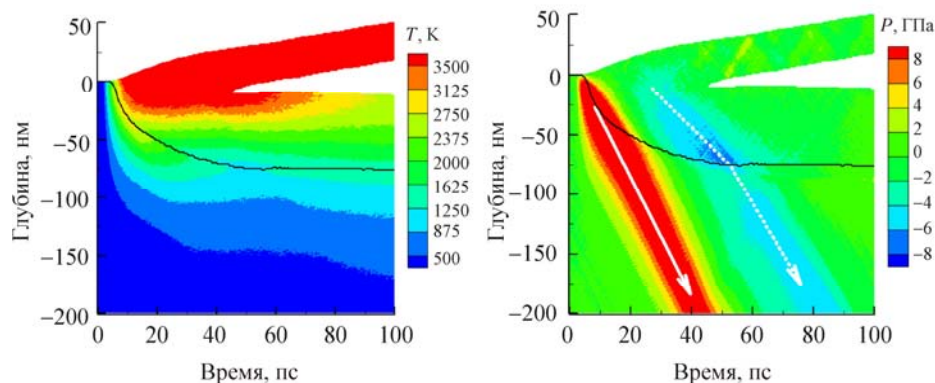


Рис. 7.15. Распределения температуры (а) и давления (б) по глубине образца и во времени при моделировании лазерного откола в полубесконечной никелевой мишени, облученной лазерным импульсом длительностью 1 пс с поглощенной плотностью энергии излучения  $193,5 \text{ мДж/см}^2$  (немного выше порога лазерного откола); в начальный момент времени облучаемая поверхность образца расположена в начале координат; черная линия разделяет расплав и кристаллическую часть мишени; в областях, где плотность облученного материала меньше его начальной плотности на 10% и более, температура и давление не показаны. Данные взяты из работы [126].

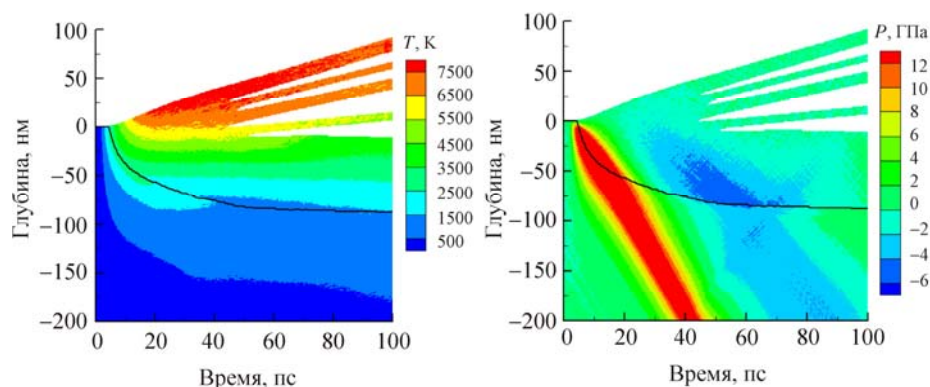


Рис. 7.16. Распределения температуры (а) и давления (б) по глубине образца и во времени при моделировании лазерного откола в полубесконечной никелевой мишени, облученной лазерным импульсом длительностью 1 пс с поглощенной плотностью энергии излучения  $279,5 \text{ мДж/см}^2$ , что примерно на 50% выше порога лазерного откола; в начальный момент времени облучаемая поверхность образца расположена в начале координат; черная линия разделяет расплав и кристаллическую часть мишени; в областях, где плотность материала меньше начальной плотности на 10% и более, температура и давление не показаны. Данные взяты из работы [126].

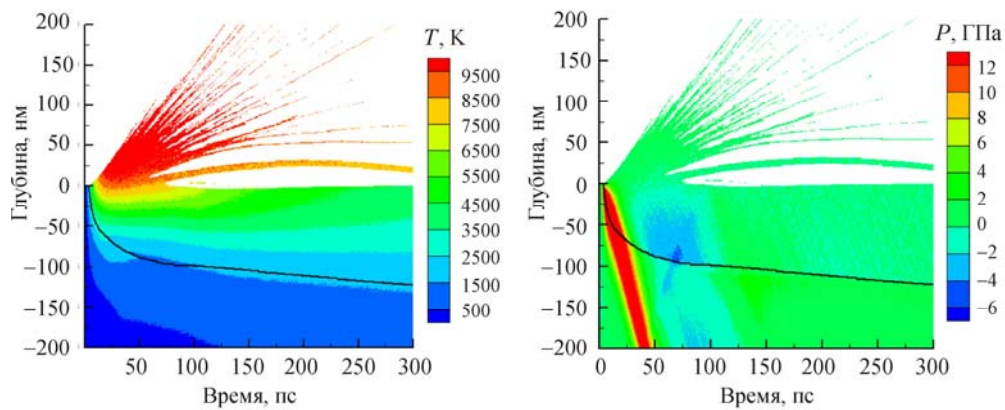


Рис. 7.17. Распределения температуры (а) и давления (б) по глубине образца и во времени при моделировании лазерного откола в полубесконечной никелевой мишени, облученной лазерным импульсом длительностью 1 пс с поглощенной плотностью энергии излучения  $408,5 \text{ мДж/см}^2$ ; в начальный момент времени облучаемая поверхность образца расположена в начале координат; черная линия разделяет расплав и кристаллическую часть мишени. В областях, где плотность материала меньше начальной на 10% и более, температура и давление не показаны. Данные взяты из работы [126].

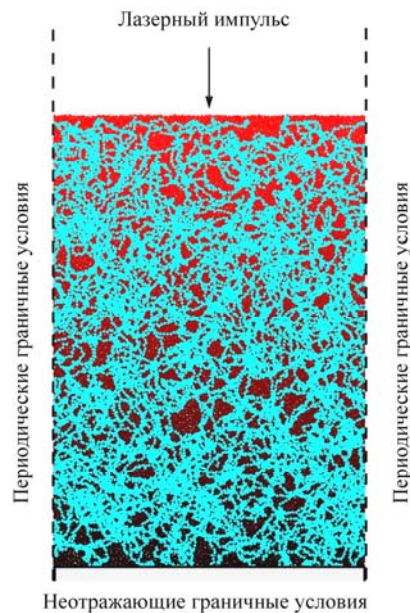


Рис. 7.23. Схематичное изображение расчетной области, используемой для моделирования эжекции молекул в методе MAPLE [106]; приведен пример распределения полимера в мишени в начальный момент времени, когда 3 мас. % полимерных цепочек распределены равномерно по объему и ориентированы случайным образом; полимерные цепочки, окрашенные голубым цветом, изображены на переднем плане на фоне молекул матрицы; цвет молекул матрицы схематично отражает долю энергии лазерного импульса, поглощенной мишенью на заданной глубине.

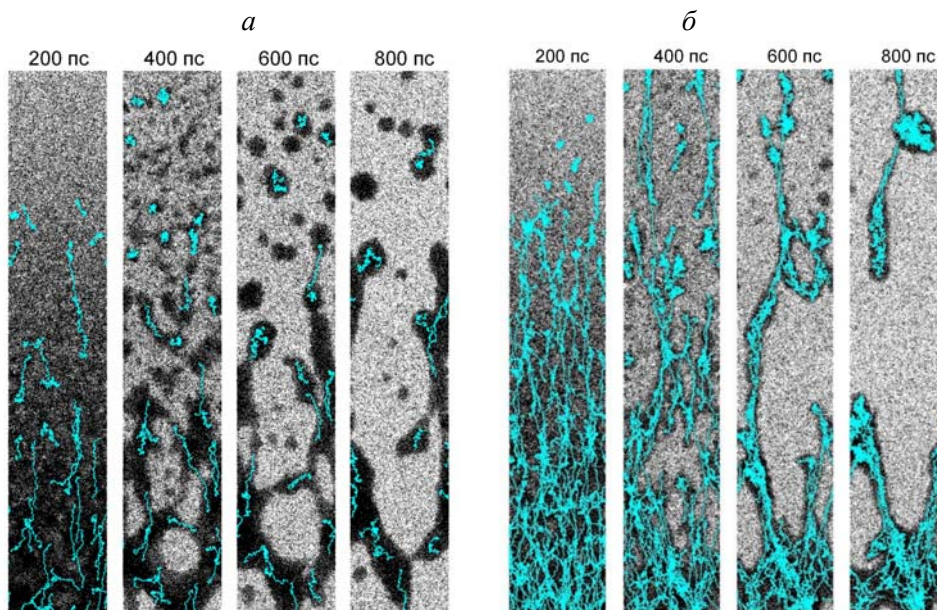


Рис. 7.24. Мгновенные изображения расположений молекул матрицы (черные точки) и полимера (голубые линии), полученные при моделировании лазерной абляции мишеней в методе MAPLE с концентрацией полимера 1 мас. % (а) и 6 мас. % (б); плотность энергии излучения в обоих случаях равна  $8 \text{ мДж/см}^2$ ; для наглядности полимерные цепочки показаны на переднем плане рисунка на фоне молекул матрицы. Данные взяты из работы [106].

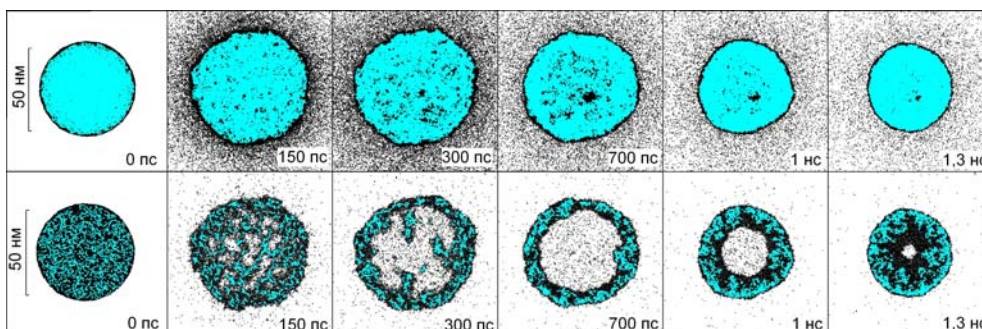
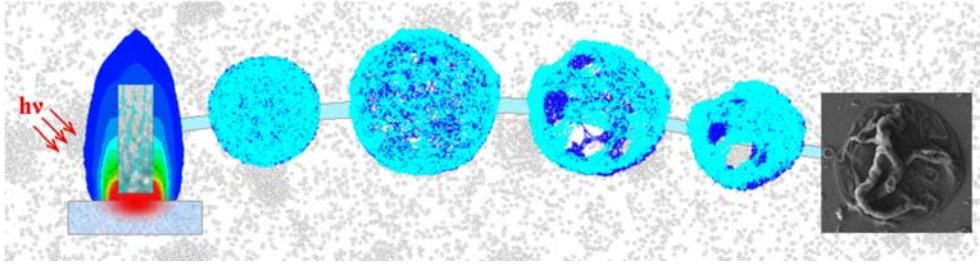


Рис. 7.26. Мгновенные изображения, полученные при моделировании капли диаметром 60 нм с начальной концентрацией полимера 16 мас. % и начальной тепловой энергией, равной 70% от энергии связи материала матрицы  $E_c$ ; молекулы матрицы и мономеры, составляющие полимерные цепочки, показаны черными и голубыми точками соответственно; для получения более ясного представления о распределении молекул полимера внутри матрицы полимерные цепочки показаны на переднем плане рисунка на фоне молекул мономера; в верхнем ряду приведены все молекулы в капле, в нижнем – тонкие срезы центральной части капли толщиной 2 нм. Часть данных взята из работы [105].



*Рис. 7.28.* Схематичное изображение сценария формирования наблюдаемых в экспериментах поверхностных структур в виде сдутых шаров, предложенного на основе результатов моделирования в работах [105, 107].