

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕПЛООБМЕНА МЕДИ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ

© 2022 г. *В.И. Мажукин, О.Н. Королева, М.М. Демин,
А.А. Алексахина*

Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН
koroleva.on@mail.ru

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 18-11-00318.

DOI: 10.20948/mm-2022-10-04

Методами математического моделирования получены характеристики неравновесного теплообмена меди, такие как теплопроводность и теплоемкость в широком температурном диапазоне ($300 \leq T \leq 5700$ К), включающем область фазовых трансформаций плавление-кристаллизация. Как известно, в твердом теле существуют два механизма переноса тепла: упругими колебаниями решетки и свободными электронами. При определении этих характеристик теплообмена меди учитывались решеточные и электронные составляющие. Моделирование характеристик теплообмена электронной подсистемы меди в данной работе основано на использовании квантовой статистики электронного газа с использованием интегралов Ферми-Дирака. Свойства фононной подсистемы определялись в рамках атомистического подхода. Для моделирования использовался потенциал взаимодействия частиц семейства “погруженного атома” ЕАМ. Результаты моделирования сравнивались с результатами альтернативных вычислений. Полные теплоемкость и теплопроводность меди, полученные суммированием электронной и фононной составляющих, сравниваются с данными эксперимента.

Ключевые слова: неравновесный теплообмен меди, квантовая статистика электронного газа, интегралы Ферми-Дирака, молекулярно-динамическое моделирование.

NON-EQUILIBRIUM CHARACTERISTICS OF HEAT TRANSFER OF COPPER IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

V.I. Mazhukin, O.N. Koroleva, M.M. Demin, A.A. Aleksashkina

Keldysh Institute of Applied Mathematics of RAS

The characteristics of nonequilibrium heat transfer of copper, such as thermal conductivity and heat capacity, are obtained in a wide temperature range ($300 \leq T \leq 5700$ K), including the region of melting-crystallization phase transformations by mathematical modeling. As is known, there are two mechanisms of heat transfer in a solid body: by

elastic vibrations of the lattice and by free electrons. When determining these characteristics of copper heat transfer, the lattice and electronic components were taken into account. Modeling of the characteristics of heat transfer of the copper electronic subsystem in this work is based on the use of quantum statistics of the electron gas using the Fermi-Dirac integrals. The properties of the phonon subsystem were determined within the framework of the atomistic approach. The interaction potential of particles of the “embedded atom” family EAM was used for modeling. The simulation results were compared with the results of alternative calculations. The total heat capacity and thermal conductivity of copper, obtained by summing the electronic and phonon components, are compared with the experimental data.

Key words: nonequilibrium copper heat transfer, electron gas quantum statistics, Fermi-Dirac integrals, molecular dynamics modeling.

1. Введение

Особенности ультракороткого лазерного воздействия на металлы и полупроводники выдвигают ряд проблем для решения средствами математического моделирования.

Одна из таких проблем состоит в количественной оценке теплофизических характеристик фоновой и электронной подсистем металлов. Интерес к этой проблеме стимулировался в первую очередь необходимостью более глубокого понимания механизмов термического переноса при неравновесной передаче энергии в ряде приложений [1-5].

Воздействие сверхмощного ультракороткого лазерного излучения на металлы и полупроводники происходит в очень коротких временных и пространственных масштабах, что приводит к нарушению в них общего локально-термодинамического равновесия. Облучаемые мишени в этих условиях представляются в виде двух подсистем – электронной и фоновой, каждая из которых находится в состоянии локального термодинамического равновесия и характеризуется своими температурами электронов T_e и фононов T_{ph} и уравнениями состояния. Как следствие, все процессы описываются в двухтемпературном приближении [6,7]. Мишень при пико-фемтосекундном воздействии может пребывать в состояниях с очень высокими значениями температуры и давления, в которых тепловые и механические свойства вещества вообще не известны. Поэтому проблема определения для каждой из подсистем теплофизических, оптических и термодинамических характеристик в широком (десятки и сотни электронвольт) температурном диапазоне стоит в ряду наиболее важных проблем для математического моделирования. Современное описание свойств в широком температурном диапазоне, включая фазовый переход твердое тело - жидкость в металлах, так

же, как и в полупроводниках, осуществляется в рамках двух классов моделей: континуальных [8-10] и атомистических [10-13].

В данной работе свойства электронной подсистемы меди моделируются с использованием квантовой статистики. Характеристики фононной подсистемы меди в системе твердое тело – жидкость исследуются в рамках атомистического подхода. В качестве потенциала межатомного взаимодействия использовался потенциал “погруженного атома” ЕАМ разработанный и протестированный в работе [14] для меди.

Целью данной работы является определение фононных, электронных и полных теплопроводности и теплоемкости меди в широком диапазоне температуры ($300 \leq T \leq 5700$ К), включая область фазового перехода плавление - кристаллизация. В статье представлены результаты моделирования, а также результаты сравнения полученных характеристик меди с экспериментальными данными и результатами альтернативных вычислений, показывающие приемлемое качественное и количественное совпадение.

2. Моделирование характеристик теплового переноса электронной подсистемы меди

Упомянутое моделирование в данной работе основано на использовании квантовой статистики электронного газа и интегралов Ферми-Дирака. При таком подходе базовым является знание закона распределения носителей по энергетическим состояниям. Электроны проводимости меди можно рассматривать как идеальный ферми-газ [15], который при температуре $T \ll T_F$ (T_F – температура Ферми) является вырожденным. Для вырожденного электронного газа металлов распределение носителей по энергетическим состояниям подчинено закону Ферми-Дирака

$$f_e = 1 / \exp((\epsilon_e - \mu(T_e)) / (k_B T_e)) + 1, \quad (1)$$

где T_e , ϵ_e , – температура и энергия электрона, $\mu(T_e)$ – химический потенциал, $\mu(0) = \epsilon_F$ – энергия Ферми. При $T > 0$ энергия Ферми имеет смысл наиболее вероятной или средней энергии электронов металла, могущих принять участие в проводимости при данной температуре. Эти электроны ответственны не только за создание электрической проводимости. Именно они определяют вклад электронной теплоемкости в общую теплоемкость кристалла и в значительной степени определяют теплопроводность кристалла. При $\epsilon_e - \epsilon_F \gg k_B T_e$ вырождение электронного газа снимается и носители заряда подчиняются статистике Максвелла-Больцмана

$$f_e \approx \exp((\epsilon_F - \epsilon_e) / (k_B T_e)). \quad (2)$$

2.1. Интегралы Ферми-Дирака. Для количественного описания электрических, термодинамических и теплофизических свойств вырожденного электронного газа используется функция распределения (1) и интегралы Ферми-Дирака

$$F_{k+1/2}(\eta(T_e)) = \int_0^{\infty} E_e^{k+1/2} dE_e / (\exp(E_e - \eta(T_e)) + 1), \quad (3)$$

где $E = \varepsilon_e / k_B T_e$, $\eta(T_e) = \mu(T_e) / k_B T_e$ – безразмерные энергия и химический потенциал электронов.

Интегралы Ферми удобно представлять как функции безразмерной температуры $\xi = k_B T_e / \varepsilon_F$. В [16] для интегралов вида (3) при постоянной плотности электронов $N_e = \text{const}$ была предложена удобная аппроксимация, позволяющая выражать интегралы $F_{k+1/2}(\xi)$ через трансцендентные гамма-функции $\Gamma(k+1/2)$ и безразмерную температуру ξ

$$F_{k+1/2}(\xi) = A \xi^{-3/2} [1 + (B/\xi)^2]^{k/2}, \quad (4)$$

где $A = 2/3 \cdot \Gamma(k+3/2)/\Gamma(3/2)$, $B = [A(k+3/2)]^{-1/k}$ – коэффициенты, выраженные через гамма-функции, имеющие правильную асимптотику при $\xi \rightarrow 0$ и $\xi \rightarrow \infty$

$$F_{k+1/2}(\eta) \approx 1/\xi^{k+3/2} (k+3/2), \quad \xi \rightarrow 0,$$

$$F_{k+1/2}(\eta) \approx \frac{2}{3} \frac{\Gamma(k+3/2)}{\Gamma(3/2)} \frac{1}{\xi^{3/2}} \quad \xi \rightarrow \infty.$$

В данной работе используются интегралы Ферми-Дирака со значениями $k = -1, 0, 1, 2$

$$F_{-1/2}(\xi) = 4/3 \cdot \xi^{-1/2} / (\xi^2 + 4/9)^{1/2}; \quad F_{1/2}(\xi) = 2/3 \cdot 1/\xi^{3/2}; \quad (5)$$

$$F_{3/2}(\xi) = (\xi^2 + (2/5)^2)^{1/2} / \xi^{5/2}; \quad F_{5/2}(\xi) = (5/2 \cdot \xi^{-3/2} + 2/7 \cdot \xi^{-7/2}).$$

2.2. Уравнения состояния для вырожденного электронного газа можно представить в виде простых аналитических выражений при произвольных температурах [8], воспользовавшись выражениями (5). Так средняя энергия электронов $\langle \varepsilon_e \rangle$ и их давление могут быть представлены в виде

$$\langle \varepsilon_e \rangle = T_e \frac{F_{3/2}}{F_{1/2}} = \frac{3}{2} \varepsilon_F (\xi^2 + 0.16)^{1/2}, \quad (6)$$

$$p = \frac{2}{3} N_e \langle \varepsilon_e \rangle = \frac{2}{3} N_e T_e \frac{F_{3/2}}{F_{1/2}} = N_e \varepsilon_F (\xi^2 + 0.16)^{1/2}. \quad (7)$$

2.3. Теплоемкость электронного газа можно представить так

$$C_e(T_e) = \frac{\partial}{\partial T} (N_e \langle \varepsilon_e \rangle). \quad (8)$$

Используя соотношения

$$\frac{\partial}{\partial \eta} F_{k+1/2} = (k+1/2) F_{k-1/2} \quad \text{и} \quad \frac{\partial \eta}{\partial T} = \frac{3}{T} \frac{F_{1/2}}{F_{-1/2}},$$

получаем из (8) выражение для теплоемкости электронного газа через интегралы Ферми

$$C_e(T_e) = N_e / F_{1/2} (5/2 F_{3/2} - 9/2 F_{-1/2}), \quad (9)$$

где m – масса электрона, \hbar – константа Планка.

2.4. Коэффициент теплопроводности электронного газа $\kappa_e(T_e, T_{ph})$, согласно элементарной кинетической теории [15], определялся через теплоемкость $C_e(T_e)$ и осредненную температуропроводность $\chi_{e,m}(T_e, T_{ph})$ электронного газа металлов

$$\begin{aligned} \left(\kappa_e(T_e, T_{ph}) \right)_k &= \left(1/3 \cdot C_e(T_e) \ell_e(T_e, T_{ph}) \langle v_e \rangle \right)_k = \\ &= \left(C_e(T_e) \chi_{e,m}(T_e, T_{ph}) \right)_{k=s, \ell}, \end{aligned} \quad (10)$$

где $\langle v_e \rangle$ – средняя тепловая скорость электрона, которая выражается через его среднюю энергию $\langle \varepsilon_e \rangle$ (6)

$$\langle v_e \rangle = \left(2 / m \cdot \langle \varepsilon_e \rangle \right)^{1/2}. \quad (11)$$

Таким образом, для получения коэффициента теплопроводности электронного газа $\kappa_e(T_e, T_{ph})$ необходимо определить температуропроводность электронного ферми-газа $\chi_{e,m}(T_e, T_{ph})$.

2.4.1. Температуропроводность электронного ферми-газа в общем случае пропорциональна произведению длины свободного пробега $\ell_e(T_e)$ на среднюю скорость электрона $\langle v_e \rangle$ (11)

$$\chi_e(T_e) = \frac{1}{3} \ell_e(T_e) \langle v_e \rangle, \text{ [cm}^2\text{/s]}.$$

В металлах длина свободного пробега электронов обусловлена несколькими механизмами: парными электрон-электронными столкновениями, электрон-фононными столкновениями и рассеянием на плазмонах. Парные электрон-электронные столкновения преобладают в области температур, срав-

нимых с энергией Ферми $T_e/\varepsilon_F \sim 1$. Электрон-фононное взаимодействие доминирует в области низких температур, $T_e/\varepsilon_F \ll 1$. Взаимодействие, связанное с возбуждением плазмонов, возникает при высоких температурах, превышающих энергию плазменной частоты $T_e > \hbar\omega_p$ ($\hbar\omega_p \cong 10 - 20$ eV). Учитывая высокотемпературную область возникновения и ограниченность экспериментальной информации об уменьшении длины пробега электронов за счет возбуждения плазмонов (она известна лишь для некоторых металлов), рассеяние электронов на плазмонах не рассматривается.

В неравновесном случае температуропроводность металла $\chi_{e,m}(T_e, T_{ph})$ учитывает электрон-электронный и электрон-фононный механизмы взаимодействия и может быть представлена в виде:

$$\left(\chi_{e,m}(T_e, T_{ph})\right)_k = \left(\chi_{ee}(T_e)\chi_{eph}(T_e, T_{ph}) / \left(\chi_{ee}(T_e) + \chi_{eph}(T_e, T_{ph})\right)\right)_{k=s,\ell}, \quad (12)$$

где $\chi_{ee}(T_e)$, $\chi_{eph}(T_e, T_{ph})$ – электрон-электронная и электрон-фононная температуропроводности соответственно.

2.4.2. Электрон-электронная температуропроводность температуропроводность пропорциональна произведению длины свободного пробега электрона при электрон-электронных столкновениях и скорости электрона

$$\chi_{ee}(T_e) = 1/3 \cdot \ell_{ee}(T_e) \langle v_e \rangle. \quad (13)$$

Согласно известной газодинамической формуле [17], длина свободного пробега электрона при парных электрон-электронных столкновениях $\ell_{ee}(T_e)$ определяется как $\ell_{ee}(T_e) = (1/N_e)\sigma_{ee}(T_e)$, где $\sigma_{ee}(T_e)$ – сечение рассеяния с передачей энергии $\Delta\varepsilon$ для электронов с энергиями $\varepsilon_1, \varepsilon_2$. Сечение $\sigma_{ee}(T_e)$ выражается через транспортное сечение столкновения двух изолированных электронов $\sigma_{ee}^{tr}(T_e)$ и интегралы Ферми $F_{-1/2}, F_{1/2}$. Сечения σ_{ee} и σ_{ee}^{tr} рассматриваются в виде

$$\sigma_{ee}^{tr} = 2\pi/9 \cdot (4/9\pi)^{4/3} z^{-4/3} \cdot r^4 / r_B^2 \cdot (\ln(t+1) - t/(t+1)) / (\xi^2 + 0.16),$$

$$\sigma_{ee} = \sigma_{ee}^{tr} (F_{-1/2}/2F_{1/2})^2,$$

где $t = 4 \langle k \rangle^2 d^2 = (9\pi/4)^{4/3} z^{1/3} \cdot r_B/r \cdot [(\xi^2 + 0.16) \cdot (\xi^2 + 4/9)]^{1/2}$,

$r_B = \hbar^2/m e^2 = 0.529 \times 10^{-8}$ см – боровский радиус, $r = (3/4\pi N_a)^{1/3}$ – среднее расстояние между атомами, e – заряд электрона, $\langle k \rangle$ – средний волновой вектор электрона, d – дебаевский радиус действия поля $U = e^2/r \cdot \exp(-r/d)$.

При низких температурах $T_e/\varepsilon_F \ll 1$ эффективное сечение $\sigma_{ee}(T_e)$ мало

и составляет $\sigma_{ee}(T_e) = \sigma_{ee}^{tr}(T_e) \xi^2 / (\xi^2 + 4/9) \approx \sigma_{ee}^{tr}(T_e) \cdot (T_e / \varepsilon_F)^2$. Максимум сечения достигается при $T_e / \varepsilon_F \geq 1$, когда снимается вырождение и становятся возможными электрон-электронные столкновения с большой передачей энергии. При очень высоких температурах $T_e / \varepsilon_F \gg 1$ сечение становится кулоновским и уменьшается по логарифмическому закону.

2.4.3. Электрон-фононная температуропроводность $\chi_{eph}(T_e, T_{ph})$, определяемая электрон-фононным взаимодействием, описывается в предположении упругого рассеяния электронов проводимости металла на колебаниях решетки

$$\left(\chi_{eph}(T_e, T_{ph}) \right)_{k=s,\ell} = \left(\frac{1}{3} \ell_{eph}(T_{ph}) < v_e(T_e) > \right)_{k=s,\ell}, \quad (14)$$

где $(\ell_{eph})_{k=s,\ell} = (E \cdot r / z N_a k_B T_{ph})_k$ [см] – длина свободного пробега, определяемая электрон-фононным взаимодействием, E – модуль Юнга, T_{ph} – температура решетки. Снизу величина ℓ_{eph} ограничивалась боровским диаметром d_B .

2.5. Результаты вычислений. Теплопроводность и теплоемкость электронного газа меди были получены в температурном диапазоне $300 \leq T \leq 5640$ К. Температурная зависимость теплоемкости электронного газа меди (9) представлена на рис.1. Температурная зависимость теплопроводности электронного газа меди (10)-(14) представлена на рис.2.

На рис.1, 2 вертикальными пунктирными линиями обозначена равновесная температура плавления $T_m = 1330$ К, которая получена из молекулярно-динамического моделирования в [12] с потенциалом [14], который использовался также в данной работе для определения свойств фононной подсистемы меди. От справочного [18], полученное из МДМ значение равновесной температуры плавления отличается на $\Delta T_m = 1.96\%$. Погрешность вполне приемлема для моделирования.

При равновесной температуре плавления T_m теплоемкость электронного газа меди в расплаве больше, чем в кристалле. Перепад теплоемкости на фазовом переходе (рис.1) незначителен и составляет $\Delta C_e = (C_{e,liq} - C_{e,sol}) / C_{e,sol} = 0.18\%$. В отличие от теплоемкости, теплопроводность электронного газа меди на фазовом переходе плавления–кристаллизации при $T = T_m$ уменьшается значительно (рис.2). Величина перепада составляет $\Delta \kappa_e = (\kappa_{e,sol} - \kappa_{e,liq}) / \kappa_{e,sol} = 66.5\%$. На рис.2 маркером отмечено значение электронной теплопроводности при $T = 300$ К из работы [19], которое получено из первых принципов, включая теорию функционала плотности (DFT) для получения теплового

переноса фононов и электронов с учетом электронно-фононного и фонон-фононного рассеяний. При $T=300$ К отличие результатов составляет $\sim 5.7\%$. Полученная температурная зависимость электронной теплопроводности в диапазоне температур $300 \leq T \leq T_m$ К, так же, как и в расплаве меди ($T_m \leq T \leq 5640$ К), практически не зависит от температуры.

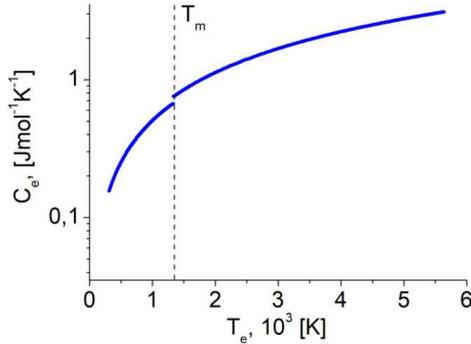


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости электронного газа меди.

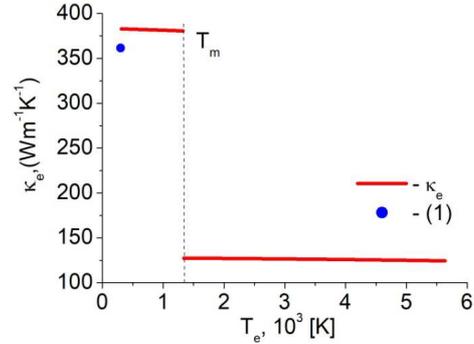


Рис.2. Температурная зависимость теплопроводности электронного газа меди. Маркеры (1) – результаты вычислений [19].

3. Моделирование характеристик теплового переноса фононной подсистемы меди

Моделирование этих величин в настоящей работе основано на атомистическом подходе. Атомистические модели опираются на метод молекулярной динамики (МД). В основе метода МД модельное представление о многоатомной молекулярной системе, в которой все атомы представлены материальными точками, а движение описывается в классическом случае уравнениями Ньютона. В силу этого атомистические модели представляют собой систему дифференциальных уравнений, для интегрирования которой требуется знание координат и скоростей в начальный момент времени $t=0$ всех частиц. Полученная система ОДУ решается с помощью конечно-разностной схемы Верле [20]. При МД моделировании свойств меди в качестве потенциала межчастичного взаимодействия использовался полуэмпирический потенциал “погруженного атома” ЕАМ, разработанный и протестированный для меди в [14]. Температура и давление регулируются термостатом и баростатом Берендсена [21]. Проведение экспериментов осуществлялось с помощью пакета LAMMPS [22], являющегося симулятором для атомно-молекулярного моделирования.

3.1. Теплопроводность фононной подсистемы меди определялась из МД моделирования прямым методом (ПМ) [23] в диапазоне $300 \leq T \leq 5700$ К.

Подробнее применение ПМ для определения теплопроводности представлено в [24, 25]. Начальные размеры области для получения фононной теплопроводности меди составляли $10 \times 10 \times 20$ элементарных ячеек (постоянная решетки 0.361 nm), что соответствует 8000 частицам. Задавались периодические граничные условия по трем осям. Образец по оси x разбивался на число ячеек, соответствующих количеству частиц. На каждом шаге по времени в область нагрева вкладывалось фиксированное количество тепла δQ_N и такое же количество забиралось из области стока. Тепловой поток W рассчитывался как

$$W = dQ / (SNdt) / 2, \quad (15)$$

где $dQ = N \times dt \times \delta Q_N$ – полная выделенная энергия, δQ_N – энергия, выделяющаяся за 1 шаг, N – число шагов, dt – размер шага по времени, S – площадь поперечного сечения области. Выбор шага по времени зависел от температуры и принимал значения от 3 fs при 300 К до 1 fs при 4000 К и выше. Деление на 2 используется из-за периодических граничных условий, т.е. распространение тепла идет в две стороны. Затем рассчитывается результирующий градиент температуры. Коэффициент теплопроводности κ_{ph} прямым неравновесным методом определялся по известному тепловому потоку из закона Фурье

$$W = -\kappa_{ph} \partial T / \partial x, \quad (16)$$

где W – тепловой поток, x – координата в направлении потока.

Согласно прямому неравновесному методу для получения постоянного теплового потока необходимо, чтобы размер ячейки моделирования был значительно больше, чем длина свободного пробега фононов, что приводит к рассмотрению образцов больших размеров. В этом заключается трудность применения прямого метода к твердым телам, так как при расчете с небольшим числом атомов коэффициент теплопроводности оказывается зависимым от длины области из-за рассеяния фононов на границе. Для преодоления эффектов конечного размера проводилась процедура масштабирования, которая заключается в следующем: для каждого значения температуры строилась обратная зависимость теплопроводности $1/\kappa_{ph}$ по отношению к обратной величине длины расчетной области L_n , $1/L_n$, из которой теплопроводность определялась путем экстраполяции данных $1/L_n \rightarrow 0$ [23].

Тепловой поток определялся по результатам серии расчетов. Количество расчетных областей и их размеры зависели от температуры, для которой вычислялась теплопроводность. Чем ниже температура, тем больше выбиралось областей. Для диапазона $300 \leq T \leq 900$ К расчеты проводились для

8 областей разных размеров L_n единичных ячеек, соответствующих числу частиц. Для диапазона $1200 \leq T \leq 2000$ К проводилось 3 расчета для трех размеров области L_n , а для $T \geq 4000$ К проводился только один расчет. Поперечное сечение области было постоянным: $S=10 \times 10$ ячеек. Тепловой поток определялся из разницы температур между областями нагрева и стока тепла, для чего мгновенная разница температур усреднялась по всему времени расчета после установления стационарного распределения. Для повышения точности расчетов разница температур рассчитывалась не на всем интервале между источником и стоком, а на его центральной части длиной 0.8 от полной длины (рис.3).

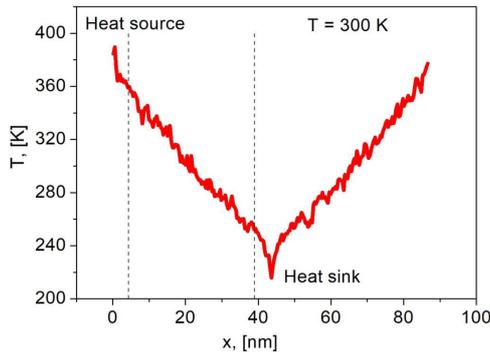


Рис.3. Пространственный профиль температуры на один момент времени. Пунктиром отмечен интервал измерения градиента температуры.

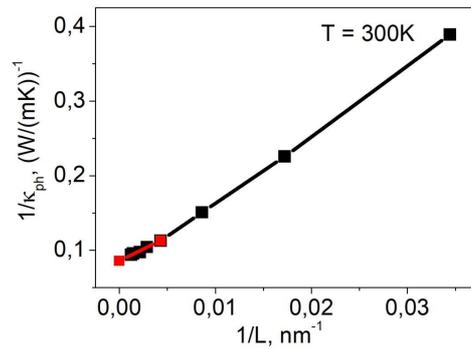


Рис.4. Зависимость обратной величины теплопроводности от обратной величины размера области для температуры $T=300$ К.

После серии расчетов для каждой температуры из диапазона $300 < T < 5700$ К проводилась процедура масштабирования и рассчитывалась теплопроводность. Например, определение теплопроводности для $T = 300$ К производилось по результатам расчетов для пяти наибольших длин расчетной области. Методом наименьших квадратов [26] соответствующие им пять значений обратной теплопроводности были аппроксимированы линейной зависимостью

$$P(z) = 0.081 + 8.988z, \quad (17)$$

где $z = 1/L_n$ ($n=1,2,3,4,5$).

Погрешность аппроксимации, согласно критерию наименьших квадратов [26], составила $\Delta=0.004$ (W/mK) $^{-1}$. При $z=1/L_n=0$, соответствующем бесконечной длине области L_n , получено $P(0)=0.081$. Коэффициент фоновой теплопроводности имеет значение, обратное величине $P(0)$, $\kappa_{ph}(T=300\text{K}) = [P(0)]^{-1} = 12.408$ (W/mK). На рис.4 линейная зависимость (17) показана ли-

нией с маркерами. Процедура повторялась для всех необходимых температур в диапазоне $300 \leq T \leq 5700$ К.

Результаты вычислений теплопроводности меди представлены на рис.5. На фрагменте рис.5 представлена температурная зависимость теплопроводности меди на фазовом переходе твердое тело-жидкость.

При равновесной температуре плавления $T_m = 1330$ К теплопроводность скачкообразно уменьшается. В твердой фазе при $T_m = 1330$ К значение теплопроводности составляет $\kappa_{ph} = 1.55$ W/mK, а в расплаве при той же температуре теплопроводность имеет значение $\kappa_{ph} = 1.29$ W/mK. Величина перепада между твердой и жидкой фазами, хорошо заметная на фрагменте рис.5, составляет 16.77%. Расчет проводился до температуры $T = 5700$ К, при которой значение теплопроводности составляет $\kappa_{ph} = 0.647$ W/mK. Маркерами на рис.5 показаны результаты вычислений фоновой теплопроводности в работе [27] в диапазоне $300 \leq T \leq 1000$ К, полученные посредством расчетов из первых принципов с учетом фонов-фононного и электрон-фононного рассеяния, использовалась теория функционала плотности (DFT) с обменно-корреляционным функционалом типа аппроксимации обобщенного градиента (GGA). Как видим, с результатами из [27] наблюдается хорошее совпадение.

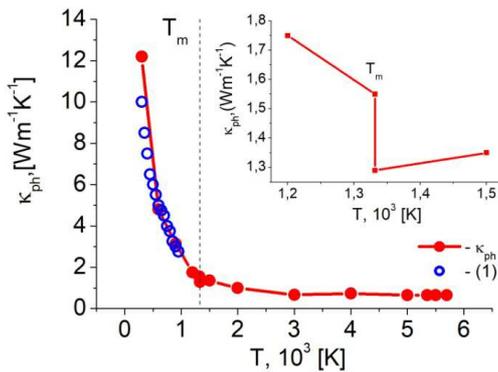


Рис.5. Температурная зависимость фоновой теплопроводности меди κ_{ph} . (1) – результаты вычислений из [27]. На фрагменте – κ_{ph} на фазовом переходе твердое тело – жидкость.

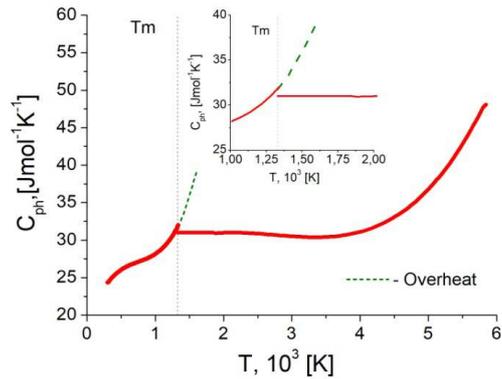


Рис.6. Температурная зависимость фоновой теплоемкости меди. Пунктиром показан перегрев твердой фазы меди в диапазоне температур $T_m < T < 1.2T_m$.

3.2. Теплоемкость фоновой подсистемы меди. Температурная зависимость теплоемкости решетки $C_{ph}(T)$ в температурном диапазоне $300 < T < 5800$ К при постоянном давлении P в данной работе определялась по значениям энтальпии $H(T)$, полученным в ходе вычислительного МД эксперимента.

Значения $H(T)$ были аппроксимированы для жидкой и твердой фаз по

линомами $\tilde{H}(T)$. Температурная зависимость теплоёмкости $C_{ph}(T)$ для каждой фазы определялась дифференцированием соответствующей зависимости $\tilde{H}(T)$

$$C_{ph}(T) = \left(\frac{\partial \tilde{H}(T)}{\partial T} \right)_P. \quad (17)$$

Температурная зависимость фоновой теплоёмкости $C_{ph}(T)$ меди представлена на рис.6. На фрагменте рис.6 в увеличенном виде показана температурная зависимость фоновой теплоёмкости в области фазового перехода твердое тело-жидкость.

При равновесной температуре плавления T_m (рис.6) происходит незначительное, составляющее $\sim 3.128\%$, скачкообразное уменьшение теплоёмкости меди, хорошо заметное на фрагменте рис.6. На фрагменте рис.6 также хорошо заметно увеличение теплоёмкости до $C_{ph}(T) \approx 39 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ при перегреве твердой фазы в диапазоне температур $T_m < T < 1.2T_m$, показанное пунктирной линией. С ростом температуры $T_m < T < 2.63T_m$ в расплаве значение теплоёмкости почти постоянно и составляет $C_{ph}(T) \approx 31.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. При температуре $T > 4000 \text{ K}$ теплоёмкость меди увеличивается. При $T = 5800 \text{ K}$ ее значение составляет $C_{ph}(T) = 47.698 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

4. Полные теплопроводность и теплоёмкость меди

Перенос тепловой энергии в твердом теле осуществляется свободными носителями заряда и фононами, поэтому полная теплоёмкость $C(T_e, T_{ph})$, как и теплопроводность $\kappa(T_e, T_{ph})$, определяются электронной и фоновыми составляющими. В условиях термодинамического равновесия $T = T_e = T_{ph}$ полные (общие) теплоёмкость и теплопроводность можно представить

$$C(T_e, T_{ph}) = C_e(T_e) + C_{ph}(T_{ph}). \quad \kappa(T_e, T_{ph}) = \kappa_e(T_e, T_{ph}) + \kappa_{ph}(T_{ph}).$$

Температурные зависимости полных теплоёмкости и теплопроводности представлены на рис.7,8. Маркерами на этих рисунках отмечены справочные значения полных теплоёмкости и теплопроводности [18,28,29]. На вкладках рис.7 и 8 представлены температурные зависимости теплопроводности κ_e , κ_{ph} и теплоёмкости C_e , C_{ph} электронного и фоновых газа.

На рис.9, 10 представлены температурные зависимости вклада фоновой теплопроводности (рис.9) и теплоёмкости (рис.10) меди в общие теплопроводность и теплоёмкость. На вкладках этих рисунков показаны вклады электронных составляющих в общие характеристики.

Видно, что определяющий вклад в общую теплопроводность меди (рис.7, 9) вносит электронная составляющая κ_e , в то время как вклад фоновой составляющей κ_{ph} невелик. При $T = T_{ph} = T_e = 300 \text{ K}$ вклад $\kappa_e(T_e, T_{ph})$ в об-

щую составляет $\approx 97\%$, в расплаве $>99\%$ (рис.9). По оценке [19] вклад электронной составляющей в полную теплопроводность составляет $\approx 95\%$. Полученный результат согласуется с альтернативной оценкой. Как видим, в общей теплопроводности меди (в твердой и жидкой фазах) вклад электронной составляющей является определяющим.

Противоположную ситуацию наблюдаем для общей теплоемкости меди (рис.8). В полную удельную теплоемкость меди определяющим является вклад фоновой составляющей. При $T=300$ К вклад $C_{ph}(T_{ph})$ составляет более 99% . Соответственно вклад электронной составляющей $C_e(T_e)$ при $T_{ph} = T_e = 300$ К менее 1% (рис.8, 10).

С ростом температуры вклад электронной теплоемкости $C_e(T)$ несколько увеличивается и при $T=4500$ К составляет $\sim 7\%$, однако определяющим все равно остается вклад $C_{ph}(T)$, который при $T=4500$ К составляет $\sim 93\%$ (рис.10).

Полная теплопроводность, полученная в настоящей работе, при $T=T_e = T_{ph} = 300$ К имеет минимальное отличие от справочных значений [18,29] $\sim 1.5\%$. С ростом температуры различие увеличивается. При $T=T_m$ в твердой фазе справочное значение [29] меньше полученного в настоящей работе на $\sim 15.7\%$. При той же температуре в расплаве справочное значение [29] теплопроводности больше расчетного на $\sim 35.96\%$.

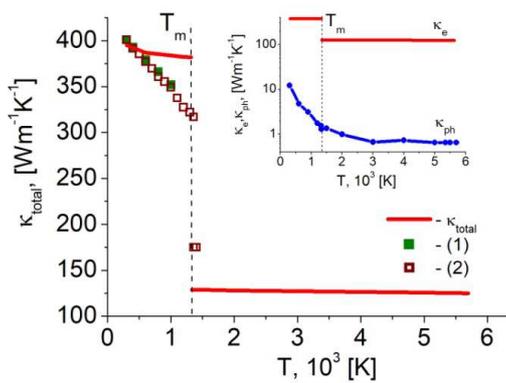


Рис.7. Температурная зависимость полной теплопроводности $\kappa_{total}(T)$ меди при $T=T_e=T_{ph}$. Маркеры – данные экспериментов (1) – [18], (2) – [29]. На вставке электронная κ_e и фоновая κ_{ph} составляющие $\kappa_{total}(T)$.

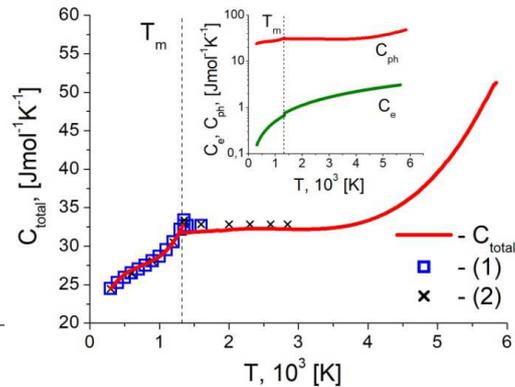


Рис.8. Температурная зависимость полной теплоемкости меди $C_{total}(T)$ при $T=T_e=T_{ph}$. Маркеры – данные экспериментов (1) – [18], (2) – [28]. На вставке электронная C_e и фоновая C_{ph} составляющие $C_{total}(T)$.

Сравнение справочных [28,29] и расчетных значений полной теплоемкости меди показывает полное совпадение в твердой фазе в температурном

диапазоне $300 \leq T \leq T_m$ К. И практически полное совпадение в расплаве $T \geq T_m$, отклонение составляет $\sim 2\%$.

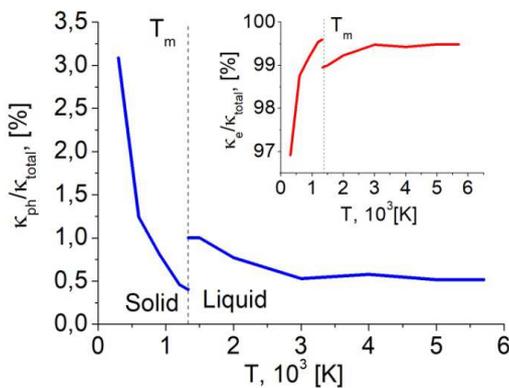


Рис.9. Температурная зависимость вклада фононной теплопроводности меди в общую.

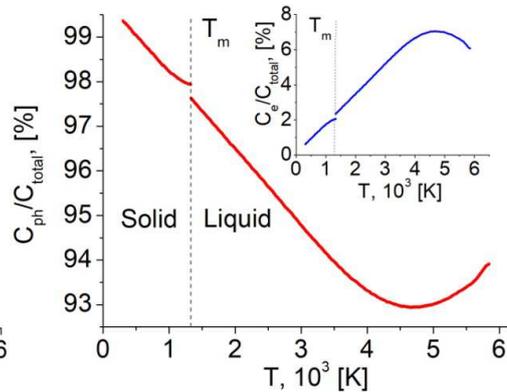


Рис.10. Температурная зависимость вклада фононной теплоемкости меди в общую.

Таким образом, наблюдаем хорошее соответствие полученных значений теплоемкости и теплопроводности меди справочным данным [18,28,29].

6. Заключение

Методами математического моделирования получены характеристики неравновесного теплообмена меди теплопроводность и теплоемкость в широком температурном диапазоне ($300 \leq T \leq 5700$ К), включающем область фазовых трансформаций плавление-кристаллизация. При определении характеристик теплообмена учитывались электронные и фононные составляющие. Значения полных равновесных теплоемкости и теплопроводности вычислялись для $T=T_e=T_{ph}$.

Теплоемкость меди при температуре $T > 300$ К в основном определяется колебаниями решетки. Вклад фононной составляющей в теплоемкость $C_{ph}(T_{ph}) > 99\%$, а электронной – $C_e(T_e) < 1\%$. С ростом температуры вклад $C_{ph}(T_{ph})$ уменьшается и при $T=4500$ К составляет 93% (рис.9), соответственно вклад электронной составляющей увеличивается до 7%.

В отличие от теплоемкости, вклад электронной составляющей в теплопроводность меди значителен. В температурном диапазоне $300 \leq T \leq T_m$ К по результатам моделирования $\kappa_e(T_e, T_{ph})$ меди составляет $\approx 97\%$, в жидкой фазе при $T \geq T_m$ более 99% (рис.10). Соответственно вклад фононной составляющей $\kappa_{ph}(T_e, T_{ph})$ в общую теплопроводность $\kappa_{ph}(T)$ уменьшается от 3% при $T=300$ К до 0.5% при $T=5000$ К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *A.V. Mazhukin, V.I. Mazhukin, M.M. Demin.* Modeling of femtosecond laser ablation of Al film by laser pulses // *Applied Surface Science*, 2011, v.257, p.5443–5446.
2. *R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B.O. Quinn.* Thin Film Thermoelectric Devices with High Room Temperature Figures of Merit // *Nature*, 2001, v.413, p.597-602. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/35098012>
3. *Eu.G. Gamaly.* Femtosecond Laser-Matter Interaction: Theory, Experiments and Applications. - Pub. Location New York, 2011.
4. *Eu.G. Gamaly.* Femtosecond Laser-Matter Interactions: Solid-Plasma-Solid Transformations at the Extreme Energy Density. - Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., Singapore, 2022.
5. *G.M. Petrov, A. Davidson, D.F. Gordon, J. Peñano.* Modeling of short-pulse laser-metal interactions in the warm dense matter regime using the two-temperature model // *Phys. Rev. E*, 2021, v.103, №3, 033204(1-11). doi: 10.1103/PhysRevE.103.033204
6. *V.I. Mazhukin, M.M. Demin, A.V. Shapranov, A.V. Mazhukin.* Role of electron pressure in the problem of femtosecond laser action on metals // *Appl. Surf. Sci.*, 2020, v.530, №0169-4332, 147227. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147227
7. *I.M. Lifshic, M.I. Kaganov, L.V. Tanatarov.* Relaksacija mezhdu elektronami i kristallicheskoy reshetkoj // *ZhEhTF*, 1956, v. 31, № 2(8), s.232-237.
8. *V.I. Mazhukin.* Kinetics and dynamics of phase transformations in metals under action of ultra-short high-power laser pulses. Chapter 8 in *Laser Pulses – Theory, Technology, and Applications* / I. Peshko [Ed.] – Croatia: InTech, 2012, p.219 -276.
9. *A.V. Mazhukin, O.N. Koroleva, V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov.* Continual and molecular dynamics approaches in determining thermal properties of silicon // *Proc. SPIE*, 2017, v.10453, 104530Y (1-9).
10. *P.A. Loboda, N.A. Smirnov, A.A. Shadrin, N.G. Karlykhanov.* Simulation of absorption of femtosecond laser pulses in solid-density copper // *High Energy Density Phys.*, 2011, v.7, №4, p.361–370. doi: 10.1016/j.hedp.2011.06.007.
11. *V.I. Mazhukin, O.N. Koroleva, A.V. Shapranov, M.M. Demin, A.A. Aleksashkina.* Determination of Thermal Properties of Gold in the Region of Melting–Crystallization Phase Transition: Molecular Dynamics Approach // *Math. Models Comput. Simul.*, 2022, v.14, № 4, 662–676. doi: 10.1134/S2070048222040068.
12. *V.I. Mazhukin, M.M. Demin, A.A. Aleksashkina.* Atomistic modeling of thermophysical properties of copper in the region of the melting point // *Math. Montis.*, 2018, v.41, p.99-111.
13. *D.P. Sellan, E.S. Landry, J.E. Turney, A.J.H. McGaughey, C.H. Amon.* Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions // *Phys. Rev. B*, 2010, v.81, 214305.
14. *Y. Mishin, M.J. Mehl, D.A. Papaconstantopoulos, A.F. Voter, J.D. Kress.* Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // *Phys. Rev. B*, 2001, v.63, 224106.
15. *N.W. Ashcroft, N.D. Mermin.* *Solid State Physics.* - Saunders College Publishing, 1976.
16. *Ю.В. Мартыненко, Ю.Н. Явлинский.* Охлаждение электронного газа металла при высокой температуре // *Докл. АН СССР*, 1983, т.270, №1, с.88–91.
Yu.V. Martynenko, Yu.N. Iavlinskii. Cooling of electron gas of a metal at high temperatures // *Docl. AN SSSR*, 1983, v.270, №1, p.88–91.

17. Д.В. Сивухин. Общий курс физики. Учебное пособие. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. – М.: Физматлит, Изд-во МФТИ, 2005.
D.V. Sivuhin. Obshchii kurs fiziki. Uchebnoe posobie. T.2. Termodinamika i molekuliarnaia fizika. – M.: Fizmatlit, Izd-vo MFTI, 2005.
18. Физические величины. Справочник / Ред. И.С. Григорьев, Е.З. Мелихов. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
Fizicheskie velichiny. Spravochnik / I.S. Grigoriev, E.Z. Melihov [Eds.] – M.: Energoatomizdat, 1991.
19. Z. Tong, S. Li, X. Ruan, H. Bao. Comprehensive first-principles analysis of phonon thermal conductivity and electron-phonon coupling in different metals // *Phys. Rev. B*, 2019, v.100, 144306.
20. L. Verlet. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules // *Phys. Rev.*, 1967, v.159, p.98-103.
21. H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. Van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath // *J. Chem. Phys.*, 1984, v.81, p.3684-3690.
22. S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comput. Phys.*, 1995, v. 117, №1, p.1-19.
23. L. Hu, W. J. Evans, P. Keblinski. One-dimensional phonon effects in direct molecular dynamics method for thermal conductivity determination // *J. Appl. Phys.*, 2011, v.110, 113511.
24. O.N. Koroleva, M.M. Demin, A.V. Mazhukin, V.I. Mazhukin. Modeling of electronic and phonon thermal conductivity of silicon in a wide temperature range // *JPCS*, 2021, v.1787, 012026. doi:10.1088/1742-6596/1787/1/012026.
25. A.A. Aleksashkina, M.M. Demin, V.I. Mazhukin. Molecular dynamic calculation of lattice thermal conductivity of gold in the melting-crystallization region // *Math. Montis.*, 2019, v.46, p.106-122. doi: 10.20948/mathmontis-2019-46-9
26. А.А. Самарский, А.И. Гулин. Численные методы – М.: Наука, 1992.
A.A. Samarskii, A.I. Gulin. Chislennye metody – M.: Nauka, 1992.
27. Yan Wang, Zexi Lu, Xiulin Ruan. First principles calculation of lattice thermal conductivity of metals considering phonon-phonon and phonon-electron scattering // *J. Appl. Phys.*, 2016, v.119, 225109(1-10).
28. JANAF Thermochemical Tables, Third Edition / M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud [Eds.] // *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1985, v.14, Suppl.1.
29. В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. – М.: Металлургия, 1989.
V.E. Zinoviev. Teplofizicheskie svoistva metallov pri vysokikh temperaturakh. – M.: Metallurgiiia, 1989.

Поступила в редакцию 05.08.2022

После доработки 01.09.2022

Принята к публикации 12.09.2022