

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗОЛОТА
В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
ПЛАВЛЕНИЕ – КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ.
МОЛЕКУЛЯРНО – ДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД**

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

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

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 18-11-00318.

DOI: 10.20948/mm-2022-01-05

Рассматривается молекулярно-динамическое (МД) моделирование теплофизических свойств чистого металлического золота (Au) и гистерезиса с целью исследования его поведения при фазовых превращениях плавление–кристаллизация, т.е. при переходе твердое тело – жидкость. Представлены результаты вычислительных экспериментов, в которых получены температурные зависимости ряда теплофизических характеристик металла. Подтверждена возможность образования сильно перегретых метастабильных состояний твердой фазы при быстром нагреве Au.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, теплофизические свойства, фазовые переходы, гистерезис.

**DETERMINATION OF THERMAL PROPERTIES OF GOLD
IN THE REGION OF MELTING-CRYSTALLIZATION PHASE TRANSITION.
MOLECULAR DYNAMIC APPROACH**

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

Keldysh Institute of Applied Mathematics of RAS

Molecular dynamics (MD) modeling of the thermophysical properties of pure metallic gold (Au) and hysteresis is considered in order to study its behavior during melting - crystallization phase transformations, i.e. in the transition from solid to liquid. The results of computational experiments are presented, in which the temperature dependences of a number of thermophysical characteristics of the metal are obtained. The possibility of the formation of highly superheated metastable states of the solid phase upon rapid heating of Au has been confirmed.

Key words: molecular dynamics modeling, thermophysical properties, phase transitions, hysteresis.

1. Введение

Явление плавления–кристаллизации металлов, представляющее фазовое превращение первого рода, играет важнейшую роль в материаловедении и инженерии. В последние годы обширные экспериментальные [1-10] и теоретические исследования в сочетании с моделированием плавления–кристаллизации твердых тел [11-21] значительно расширили понимание природы этого явления. Однако по-прежнему интерес для исследований представляют неравновесные процессы плавления–кристаллизации, сопровождающиеся возникновением метастабильных перегретых/переохлаждённых состояний в исходной фазе [20,22], которые находят проявление в явлении теплового гистерезиса [1-4, 17-21]. Особый интерес проявляется к механизмам плавления одного из благородных металлов – золота, занимающего важное место среди металлов по значимости и распространенности во многих отраслях научных исследований и инновационных технологических приложениях [23-26].

Исследования кинетики и динамики фазовых превращений проводятся в основном методами математического моделирования [27]. При построении и использовании континуальных математических моделей возникает необходимость учёта зависимости свойств материалов от температуры и давления. Поэтому одной из наиболее важных проблем математического моделирования является необходимость определения теплофизических, характеристик в широком диапазоне температур (от 0.3 кК до 3-4 кК), в котором решающую роль играют фазовые переходы I-го рода (плавление/кристаллизация, испарение/конденсация). Важнейшими характеристиками процессов плавления/кристаллизации в золоте являются равновесные температура плавления T_m , удельная теплота плавления L_m и такие характеристики теплопереноса, как плотность $\rho(T)$, удельная теплоемкость $C_p(T)$ и теплопроводность решетки $\kappa_{lat}(T)$. А также оценка степени перегрева/переохлаждения конденсированной фазы в процессе плавления/кристаллизации, получаемая из исследования теплового гистерезиса. В силу ограниченных возможностей инструментального измерения теплофизических характеристик исследуемого материала в области высоких температур $T > T_m$, актуальными становятся вычислительные подходы, основным инструментом которых является метод молекулярной динамики (ММД). Возможности моделирования с использованием ММД позволяют определять плотность, энтальпию и теплоемкость металлов, так как эти характеристики в основном опре-

деляются колебаниями решетки. Вклад электронной подсистемы в теплоемкость заметен только при низкой температуре $T < 0.01$ кК [28].

В отличие от теплоемкости, вклад электронной составляющей в теплопроводность золота значителен. По оценке [29] вклад электронной составляющей в полную теплопроводность золота составляет менее 95%. Поскольку в металлах основная часть теплового потока переносится электронами проводимости, то считалось, что решёточная теплопроводность не играет существенной роли. Поэтому разделять общую теплопроводность на электронную и фононную составляющие не было необходимости.

Несмотря на то что электроны доминируют в тепловом и электрическом переносе в металлах, фононы играют решающую роль в том, что перенос электронов ограничен электронно-фононным рассеянием при промежуточных и высоких температурах (т.е. выше одной десятой температуры Дебая) в области плавления [30]. Кроме того, электронно-фононные взаимодействия важны для сверхпроводимости [31], подвижности горячих носителей [32], реакции материала при сверхбыстром нагреве посредством ионной бомбардировки или лазерного облучения [33,34] и переноса тепла через границы раздела металл–диэлектрик в термоэлектрике [35,36] и плазмонных [30] устройствах. Разделение и количественная оценка вклада фононов в теплопроводность в металлах необходимы для моделирования электрон–фононной неравновесности с использованием двухтемпературной модели, например, при анализе экспериментов по термоотражению, которые могут разрешить вклады уровней носителей в теплопроводность [31, 37–41].

Цель настоящей работы – получение температурных зависимостей равновесных плотности, энтальпии, теплоемкости и фононной теплопроводности золота в температурном диапазоне ($T \sim 0.3–3.20$ кК), включающем область плавления. В работе рассматриваются также особенности неравновесного плавления и кристаллизации золота на основе термического гистерезиса энтальпии и плотности в температурном диапазоне $0.60 \leq T \leq 2.00$ кК. Термический гистерезис, как и теплофизические свойства золота, получены из молекулярно-динамического моделирования. В качестве потенциала межатомного взаимодействия использовался потенциал “погруженного атома” ЕАМ разработанный и протестированный в [42] для золота.

В статье представлены результаты атомистического моделирования, а также результаты сравнения полученных характеристик золота с экспериментальными данными, показывающие приемлемое качественное и количественное совпадение. Представлена численная и графическая информация о полученных свойствах и результатах сравнения с данными экспериментов.

2. Методы и подходы

Основное внимание в настоящей работе уделяется анализу изменения теплофизических свойств на фазовом переходе твердое тело–жидкость и исследованию степени перегрева/переохлаждения конденсированной фазы золота на основе явления теплового гистерезиса. Определение температурных зависимостей теплофизических свойств золота: плотности $\rho(T)$, энтальпии $H(T)$, теплоемкости $C_p(T)$, фоновой теплопроводности $\kappa_{lat}(T)$ в температурном диапазоне $0.3 \leq T \leq 3.0$ кК, температуры и теплоты плавления при $T=0.3$ кК, $P=0$, а также получение термического гистерезиса энтальпии и плотности основано на атомистическом подходе.

Для численного решения атомистических моделей широкое распространение получил метод молекулярной динамики (ММД). В основу атомистического подхода положено модельное представление о многоатомной молекулярной системе, в которой все атомы представлены материальными точками, движение которых описывается классическими уравнениями Ньютона. Атомистические модели представляют собой систему дифференциальных уравнений, для интегрирования которой задаются начальные условия в виде значений координат и скоростей всех частиц в начальный момент времени $t=0$. Полученная система ОДУ решается с помощью конечно-разностной схемы Верле [43].

В МД моделировании важнейшую роль играет выбор потенциала взаимодействия между частицами, поскольку от него непосредственно зависит достоверность получаемых результатов. Для моделирования свойств металлов используются в основном потенциалы из группы “погруженного атома” ЕАМ. В потенциалах ЕАМ учитываются парные и коллективное взаимодействия, потенциальная энергия металла представляет сумму потенциала погружения i -го атома, зависящего от эффективной электронной плотности в области нахождения центра атома и парного потенциала. При МД моделировании теплофизических свойств и термического гистерезиса золота также использовался потенциал из группы ЕАМ, разработанный и протестированный в работе [42] для золота, позволяющий хорошо описывать одновременно и кристаллическую и жидкую фазы металла.

Моделирование проводилось с использованием распространенного пакета LAMMPS (крупномасштабный атомно-молекулярный массивно-параллельный симулятор) [44]. Он реализует поддержку многих парных и многочастичных потенциалов ближнего действия, возможность записи атомарных конфигураций в текстовый файл, а также имеет встроенные термостаты и баростаты. Температура и давление для ансамбля частиц регулировались с помощью термостата и баростата Берендсена [45].

3. Равновесная температура плавления

Определение равновесной температуры плавления золота T_m осуществлялось в рамках вычислительного эксперимента, основанного на одновременном существовании твердой и жидкой фаз в расчетной области. Расчетная область выбиралась в виде параллелепипеда, с размерами $20 \times 10 \times 10$ элементарных ячеек. При этом половина образца представлялась в твердом кристаллическом виде, а вторая половина – в виде жидкости. Золото имеет гранцентрированную кубическую решетку с постоянной кристаллической решетки 0.406 нм. Общее число частиц в заданной области равнялось 8000. По всем трем осям задавались периодические граничные условия.

Предварительно для определения температуры плавления T_m проводилось несколько экспериментов, в результате которых получалось приближительное значение температуры плавления $T_m \sim 1.32$ кК, при давлении $P=0$. До этой температуры затем нагревался весь образец, после чего одна половина образца удерживалась термостатом при этой температуре, а другая нагревалась до $T=2.0$ кК. Далее в подготовленном образце нагретая часть охлаждается термостатом до температуры $T=1.32$ кК. Затем запускается релаксационный расчет с выключенным термостатом при данной температуре, после чего отключается еще и баростат, и продолжается расчет до установления фазового равновесия. После наступления фазового равновесия наблюдаются флуктуации температуры около равновесной температуры плавления. В данном случае температура получилась равной $T_m=1.332$ кК. Справочное значение равновесной температуры плавления составляет $T_m=1.334$ кК [46]. Таким образом, отклонение полученного значения от справочного составляет 0.1%.

4. Удельная теплота плавления

Равновесная удельная теплота плавления золота L_m в данной работе получена как разность энтальпий жидкой и твердой фаз при равновесной температуре плавления T_m .

Вычислительный эксперимент для расчета удельной теплоты плавления заключался в вычислении энтальпий твердой и жидкой фаз при одной и той же температуре и давлении. Для этого подготавливалась расчетная область кубической формы, которая содержала 13500 частиц. По всем трем пространственным направлениям куба накладывались периодические граничные условия. В расчетной области из частиц формировался ГЦК-кристалл размером $15 \times 15 \times 15$ элементарных ячеек решетки. Для получения энтальпии твердой фазы проводился релаксационный расчет, с установлением

при помощи баростата нулевого среднего давления, и с помощью термостата средней температуры 1.332 кК. Далее снимались необходимые значения для расчета энтальпии твердой фазы.

Для получения энтальпии жидкой фазы подготовленная (после релаксации) расчетная область при температуре 0.30 кК нагревалась до 2.0 кК, чтобы получить жидкость. После этого происходит быстрое охлаждение до температуры плавления 1.332 кК. При этом расчетная область из-за быстрого охлаждения все равно содержит жидкость. После проведения релаксационного расчета, снимались необходимые значения для вычисления энтальпии жидкой фазы.

При давлении $P=0$ с помощью проведенного моделирования получено значение удельной теплоты плавления $L_m=12.894$ кДж/мол. Известное экспериментальное значение $L_{m,exp}=12.680$ кДж/мол [46]. Отличие составляет 1.6%, что показывает возможность использования данного потенциала для определения теплоты плавления.

5. Расчет плотности, энтальпии и удельной теплоемкости золота

5.1. Постановка задачи и вычислительный эксперимент. В данной работе из серии молекулярно-динамических расчетов в рамках одного вычислительного эксперимента определялись температурные зависимости плотности $\rho(T)$, энтальпии $H(T)$ и удельной теплоемкости $C_p(T)$ золота. Использовалась кубическая расчетная область, состоящая из $30 \times 30 \times 30$ элементарных ячеек, содержащая ГЦК-кристалл из 108 000 частиц (при меньших размерах возникают слишком большие флуктуации). По всем направлениям задавались периодические граничные условия. Процедура релаксации, предшествующая моделированию, осуществлялась при температуре 0.3 кК и нулевом давлении. Далее производился медленный нагрев расчетной области с постоянной скоростью равной примерно $V \approx 0.5 \times 10^9$ кК/с. Нагрев продолжается до температуры 3.5 кК, при которой образец был полностью расплавлен. Снимались температурные зависимости: плотности $\rho(T)$, энтальпии $H(T)$. Эксперимент проводился при постоянном нулевом давлении $P=0$.

5.2. Плотность. Результаты моделирования. Температурная зависимость плотности золота в температурном диапазоне $0.3 \text{ кК} \leq T \leq 3.5 \text{ кК}$ в данной работе получена из МД моделирования. Результаты моделирования после необходимой статистической обработки представлены на рис.1. Маркерами на этом рисунке показаны данные экспериментов [47,48]. При одной и той же равновесной температуре ($T_m=1.332$ кК) плотность расплава золота оказывается меньше, чем плотность кристаллов при этой же температуре,

т.е. золото, подобно остальным металлам, плавится с уменьшением плотности, что подтверждается справочными данными [47]. На рис.1 в области фазового перехода хорошо заметно уменьшение плотности при перегреве твердой фазы ($T > T_m$), которое составляет $\Delta T \sim 1.24T_m$.

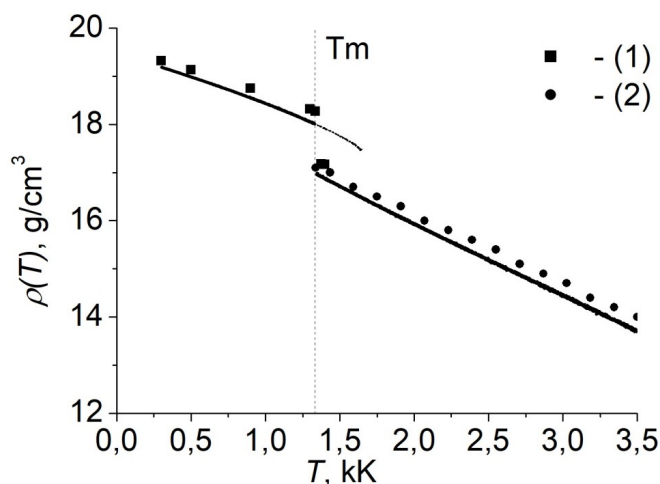


Рис.1. Температурная зависимость плотности Au по результатам МД вычислений; (1), (2) – данные экспериментов [47, 48].

Величина перепада плотности на фазовом переходе твердое тело–жидкость, полученная из МД вычислений, хорошо соответствует данным эксперимента [47]. Перепад из МД вычислений составляет $\Delta\rho \approx 6\%$, согласно данным эксперимента [47] – $\Delta\rho \approx 6.4\%$. Значение плотности при равновесной температуре плавления отличается от справочных данных [47] в твердой фазе на 1.4%, а жидкой – на 1.1%. Значения плотности в жидкой фазе, полученные из МД вычислений хорошо согласуются с данными эксперимента [48], которые несколько выше расчетных. Различие составляет $\Delta\rho \approx 1\%$ при $T = T_m$ и $\Delta\rho \approx 2\%$ при $T = 3.5$ kK.

5.3. Энтальпия и удельная теплоемкость. Результаты моделирования. Температурная зависимость энтальпии $H(T)$ получена в результате МД вычислений в диапазоне $0.3 \text{ kK} \leq T \leq 3.2 \text{ kK}$ при постоянном давлении P . Результаты после дополнительной обработки представлены на рис.2. Для лучшего сравнения с экспериментальными данными [49,50] результаты МД вычислений представлены значениями приращения энтальпии

$$\Delta H(T) = H(T) - H(0.298 \text{ kK}).$$

Маркерами на рис.2 показаны данные экспериментов [49,50]. Вертикальной пунктирной линией отмечена полученная из МД вычислений температура плавления $T_m = 1.332$ kK.

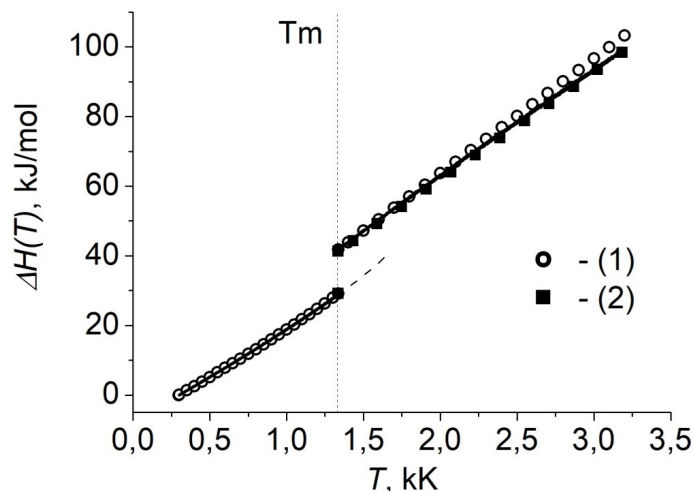


Рис.2. Температурная зависимость приращения энтальпии $\Delta H(T)$: (1) – данные эксперимента [49], (2) – данные эксперимента [50].

В области фазового перехода золота при одной и той же равновесной температуре ($T_m = 1.332$ kK) приращение энтальпии расплава золота оказывается больше, чем приращения энтальпии кристаллов при этой же температуре. Величина перепада, разделяющего твердую и жидкую фазы, в расчетах составляет 45.79% (рис.2), по данным [49,50] перепад энтальпии составляет 43.67% и 41.89% соответственно, что показывает достаточно хорошее согласование результатов. На рис.2 пунктирной линией показано увеличение энтальпии до $\Delta H(T) \approx 4 \times 10^4$ J/mol при перегреве твердой фазы во время плавления, составляющем $\Delta T \approx 1.24 T_m$. Накопленная при перегреве энергия расходуется в основном на тепловые колебания решетки. При увеличении энтальпии в области фазового перехода происходит уменьшение плотности золота (рис.1), что свидетельствует о происходящих структурных изменениях твердой фазы, после которых происходит плавление. С ростом температуры $T > T_m$ приращение энтальпии увеличивается. При $T = 3.2$ kK значение $\Delta H(T) = 9.902 \times 10^4$ J/mol. Полученные из МД вычислений значения $\Delta H(T)$ сравнивались с данными из [49, 50]. Сравнение показало почти полное совпадение результатов вычислений с данными эксперимента [50]. Максимальное расхождение с данными эксперимента [49], составляющее $\approx 4.7\%$ наблюдается при температуре $T = 3.2$ kK.

Для расчета удельной теплоемкости золота $C_p(T)$ значения энтальпии $H(T)$, полученные в результате МД вычислений, были аппроксимированы отдельно для твердой и жидкой фаз полиномами $\tilde{H}(T)$ невысоких степеней $m = 3 \div 5$. Погрешность аппроксимации энтальпии составила 0.53×10^{-3} J/mol в твердой фазе и 1.5×10^{-3} J/mol – в жидкой фазе. Температурная зависимость теплоемкости $C_p(T)$ в температурном диапазоне $0.3 \text{ kK} \leq T \leq 3.2 \text{ kK}$ при по-

стоянном давлении P для каждой фазы определялась дифференцированием соответствующей зависимости $\tilde{H}(T)$:

$$C_p(T) = (\partial \tilde{H}(T) / \partial T). \quad (1)$$

Результаты вычислений показаны на рис.3а,b, маркерами отмечены справочные и экспериментальные результаты [50,51].

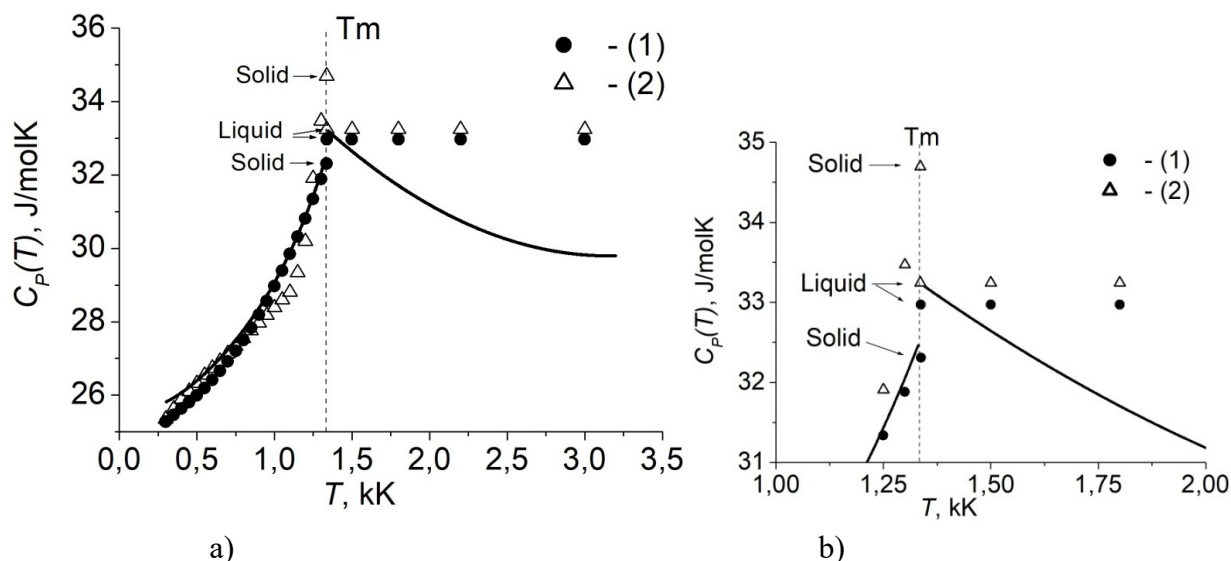


Рис.3. Температурная зависимость удельной теплоемкости золота по результатам МД моделирования ($P = 0$). (1) – данные эксперимента [50]; (2) – данные эксперимента [51]. б) – фрагмент в области фазового перехода.

Вертикальная пунктирная линия отмечает равновесную температуру плавления T_m золота. Фрагмент рис.3а, показывающий с увеличением температурную зависимость теплоемкости золота в области фазового перехода твердое тело–жидкость, представлен на рис.3б.

В твердой фазе с ростом температуры наблюдается увеличение теплоемкости. На рис.3а,b приведены экспериментальные данные [50, 51], с которыми результаты МД вычислений согласуются очень хорошо. Максимально полученные результаты расходятся с данными из [51] на $\Delta C_p \approx 3.65\%$ при температуре $T \approx 1.1$ кК. С данными [50] максимальное расхождение $\Delta C_p \approx 2.1\%$ при низких температурах $T \approx 0.30$ кК. Таким образом, наблюдаем практически полное согласование.

На рис.3б хорошо заметно, что при одной и той же равновесной температуре ($T_m = 1.332$ кК) теплоемкость расплава золота оказывается больше, чем теплоемкость кристаллов при этой же температуре. Увеличение теплоемкости невелико и составляет $\sim 2.37\%$. Немногочисленные данные экспериментов в вопросе существования перепада значения теплоемкости золота

на фазовом переходе и его величины имеют разброс (табл.1). Значения равновесной температуры плавления T_m также имеют разброс.

Таблица 1. Значения теплоемкости золота на фазовом переходе твердое тело-жидкость.

Показатель	Источник цитирования			
	[50]	[51]	[52]	Настоящая работа
C_p , J/molK (твердое тело)	32.309	34.794	33.25	32.468
C_p , J/molK (жидкость)	32.970	33.24354	33.25	33.196
ΔC_p , %	2.046	-4.46	0	2.37
T_m , К	1337.33	1336	1337.33	1332

С ростом температуры теплоемкость золота уменьшается, а при $T > 2.027T_m$ в жидкой фазе значение теплоемкости почти постоянно и составляет $C_p(T) \approx 29.8$ J/mol·K. Такое поведение теплоемкости в жидкой фазе показывает хорошее совпадение с результатами работы [52].

6. Фононная теплопроводность

6.1. Постановка задачи и вычислительный эксперимент. Коэффициент фононной теплопроводности золота κ_{lat} определялся из феноменологического соотношения Фурье для теплового потока W [53]:

$$W = -\kappa_{lat} \partial T / \partial x, \quad (2)$$

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

Для расчета коэффициента фононной теплопроводности κ_{lat} использовалось МД моделирование на основе прямого неравновесного метода [54, 55]. Прямой неравновесный метод заключается в создании в ячейке моделирования областей источника тепла и стока для наложения постоянного теплового потока вдоль интересующего направления. Поэтому вычислительный алгоритм строится по схеме близкой к схеме экспериментальных измерений коэффициента κ_{lat} .

Расчет фононной теплопроводности золота проводился в рамках следующего вычислительного эксперимента. Рассматривалась область в виде параллелепипеда с размерами $10 \times 10 \times 40$ элементарных ячеек, соответствующая 16000 частицам, с периодическими граничными условиями по всем трем направлениям. В качестве потенциала взаимодействия использовался межатомный потенциал взаимодействия EAM [42].

Область по оси x разбивалась на число интервалов, соответствующих количеству элементарных ячеек по этой оси, которое, в свою очередь, соответствует количеству частиц. Нагрев производился в первом интервале рас-

четной области, интервал стока располагался в середине области. На каждом шаге по времени в область нагрева вводилось фиксированное количество тепла dQ_N и такое же количество забиралось из области стока. Тепловой поток W рассчитывался как

$$W = dQ/(SNdt)/2, \quad (3)$$

где $dQ=N \times dt \times \delta Q_N$ – полная выделенная энергия, где δQ_N – энергия, выделяющаяся за 1 шаг, N – число шагов, dt – размер шага по времени, S – площадь поперечного сечения области. Шаг по времени dt выбирался при относительно невысоких температурах $0.30 \leq T \leq 1.0 \text{ kK}$ равным 3 fs при $1.0 \text{ kK} < T \leq T_m$ равным 2 fs, а при высоких $T > T_m$ равным 1 fs. Деление на 2 используется из-за периодических граничных условий, т.е. распространение тепла идет в две стороны. Затем рассчитывался результирующий градиент температуры, и закон Фурье (2) использовался для получения теплопроводности. Процедура вычисления теплопроводности подробно приведена в [56, 57.]

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. Указанный диапазон выбирался в связи с тем, что при приближении к источникам тепла и стока температурный профиль имеет сильно нелинейный характер. Для вычисления по закону Фурье важно получить стационарный пространственный профиль температуры, что равносильно получению постоянного теплового потока. Для этого необходимо соблюдение следующего условия: размер ячейки моделирования должен быть значительно больше, чем длина свободного пробега фононов. Это приводит к рассмотрению образцов больших размеров, в несколько миллионов атомов, что выходит за рамки наноразмерных областей. Такой размер расчетной области в свою очередь приводит к слишком большим затратам вычислительных ресурсов. Для таких случаев становится необходимо вычислять теплопроводность для нескольких разных размеров образца, а затем выполнять процедуру масштабирования [58-60]. Для преодоления эффектов конечного размера тепловой поток определялся по результатам серии расчетов. Проводились вычисления для различных длин расчетной области L_n : 40, 80, 160, 240 и 320 единичных ячеек с постоянным поперечным сечением $S = 10 \times 10$ ячеек при одной температуре.

Далее проводилась процедура масштабирования, которая заключается в следующем: для каждого значения температуры строилась обратная зависимость теплопроводности $1/\kappa_{lat}$ по отношению к обратной величине длины L_n расчетной области ($1/L_n$) и теплопроводность определялась путем экстра-

поляции данных $1/L_n \rightarrow 0$ [59]. Такая процедура обоснована выражением для теплопроводности, полученным из кинетической теории [54,55]. Процедура повторялась для всех необходимых температур в диапазоне $0.30 \leq T \leq 2.0$ кК. В табл.2 представлены значения погрешности δ вычисления значений коэффициента теплопроводности для различных температур.

Таблица 2. Погрешность вычислений коэффициента теплопроводности.

T , кК	0.30	0.60	0.90	1.332 (твердая фаза)	1.332 (жидкая фаза)	0.20
δ %	0.2	1.2	0.8	2.3	3.2	2.6

Как видим, погрешность вычислений составляет $\delta \leq 3.2\%$. Такая погрешность является приемлемой для дальнейшего использования коэффициента фононной теплопроводности $\kappa_{lat}(T)$ в двухтемпературных математических моделях.

6.2. Результаты моделирования. На рис.4 показана температурная зависимость фононной теплопроводности золота, полученная в результате вычислений. При температуре 0.30 кК значение фононной теплопроводности составляет $\kappa_{lat}=3.41$ W/mK. С увеличением температуры теплопроводность золота уменьшается. Область фазового перехода твердое тело – жидкость, в увеличенном виде показана на фрагменте рис.4. При равновесной температуре плавления $T_m=1.332$ кК, в твердой фазе значение теплопроводности составляет $\kappa_{lat}=0.6$ W/mK, а в жидкой фазе при той же температуре теплопроводность имеет значение $\kappa_{lat}=0.49$ W/mK. При равновесной температуре плавления $T_m=1.332$ кК перепад теплопроводности на фазовом переходе твердое тело–жидкость составляет 18%. Расчет проводился до температуры $T=2.0$ кК, при которой значение теплопроводности составляет $\kappa_{lat} = 0.48$ W/mK. Такое изменение фононной теплопроводности с ростом температуры не противоречит представлениям о поведении фононной теплопроводности металлов.

Сравнение с альтернативными расчетами [29,61,62] показало хорошее совпадение. При низких температурах ($0.30 \text{ кК} \leq T < 0.60 \text{ кК}$) наибольшее отличие с [29, 62] составляет $\Delta\kappa_{lat} \sim 32\%$. С повышением температуры различие результатов становится меньше.

При $T = 0.60$ кК [62] различие составляет $\Delta\kappa_{lat} \sim 12\%$, а при $T=0.90$ кК практически полностью совпадает $\Delta\kappa_{lat} \sim 2\%$. Меньше соответствия с результатами [61]. В температурном диапазоне $T > 1.0$ кК для сравнения данных нет.

Представляет интерес оценка вклада фононной теплопроводности в общую теплопроводность $\kappa = \kappa_{lat} + \kappa_e$ (κ_e – электронная теплопроводность).

Согласно оценкам [29] при 0.30 kK отношение фоновой теплопроводности к общей для различных металлов может быть меньше 2% или достигать 40% [29]. Используя значения общей теплопроводности золота [46] при температурах $T \leq 1.0$ kK, был вычислен вклад фоновой теплопроводности золота в общую κ_{lat}/κ . Результаты представлены на рис.5.

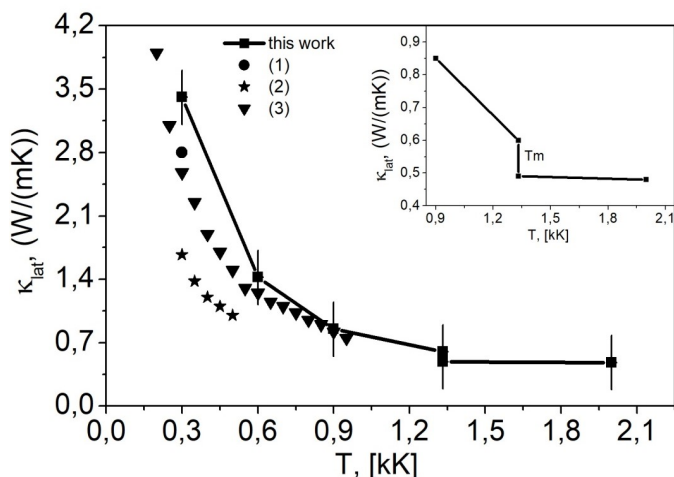


Рис.4. Температурная зависимость фоновой теплопроводности золота. Маркерами (1)–(3) показаны результаты вычислений из работ [29], [61], [62].

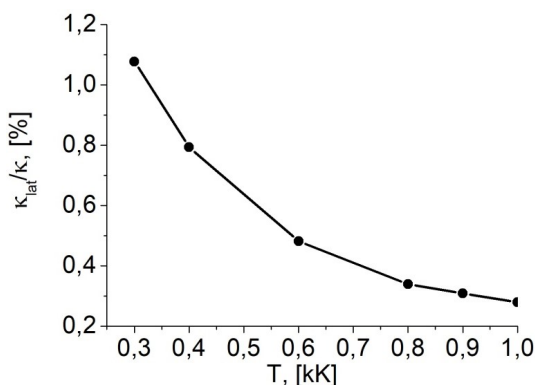


Рис.5. Температурная зависимость вклада фоновой теплопроводности золота в общую теплопроводность.

При $T = 0.3$ kK вклад фоновой теплопроводности золота κ_{lat} в общую теплопроводность κ составляет 1.08%. С ростом температуры вклад фоновой теплопроводности уменьшается до 0.3% при $T = 1.0$ kK. Несмотря на столь небольшой вклад в общую, фоновая теплопроводность играет важную роль в теплопереносе золота, в особенности для металлических наноструктур из-за значительного уменьшения κ_e в наноструктуре [63]. Таким образом, результаты наших расчетов показывают необходимость исследования теплопереноса фононов в металлах.

В целом, такие результаты сравнения дают основания полагать, что выбранный метод и потенциал с хорошей точностью описывают модель и применимы для дальнейших исследований.

7. Исследование степени перегрева-переохлаждения в области фазового перехода

Неравновесное течение процессов плавления – кристаллизации, проявляется в явлении термического (теплового) гистерезиса. Изучение теплового гистерезиса проводилось многими исследователями как экспериментально [1-4], так и теоретически [17-21]. Исследования проводились в основном с целью анализа размерного эффекта и влияния межфазной структуры на процессы плавления [2,4,5,7,17,21], изучения степени перегрева-переохлаждения

дения металлов [1-3,18-20], влияния термического гистерезиса на свойства металлов [2,17,18].

Тепловой гистерезис характеризуется несовпадением температур плавления и кристаллизации $T_{sl} \neq T_{cr}$, а также термодинамических характеристик материала (энтальпии, плотности) при нагреве и охлаждении. Величина теплового гистерезиса является характеристикой степени перегрева-переохлаждения конденсированной фазы, поэтому представляет особый интерес для исследования неравновесного плавления-кристаллизации. Экспериментальный подход исследования термического гистерезиса материалов, являющийся традиционным, имеет ряд ограничений по диапазону условий измерений, особенно в области плавления. Известно, что эксперименты по исследованию переохлаждения металлов [10] хорошо описаны в литературе, в отличие от исследований перегрева. В силу этого актуально использование теоретического подхода [11-17, 19-21, 42, 64].

7.1. Постановка задачи и вычислительный эксперимент. В настоящей работе получение термического гистерезиса энтальпии и плотности для золота основано на атомистическом подходе. Моделирование проводилось в диапазоне значений температуры $0.60 \leq T \leq 2.00$ кК с использованием распределенного пакета LAMMPS [44]. Температура и давление для ансамбля частиц регулировались с помощью термостата и баростата Берендсена [45].

В нашей работе из серии молекулярно-динамических расчетов в рамках одного вычислительного эксперимента определялись энтальпия и плотность золота в изобарическом процессе нагрева и охлаждения, включающем фазовые переходы. Для вычислительного эксперимента выбиралась расчетная область в виде куба, с размерами $30 \times 30 \times 30$ элементарных ячеек, содержащая ГЦК-кристалл из 108 000 частиц. По всем направлениям задавались периодические граничные условия. Скорости частиц задавались в соответствии с распределением Максвелла при температуре 0.60 кК. Процедура релаксации, предшествующая моделированию, осуществлялась при температуре 0.30 кК и нулевом давлении. Далее производился нагрев образца с постоянной скоростью равной примерно $V \sim 0.56 \times 10^9$ кК/с. Нагрев продолжался до температуры 2.0 кК, при которой образец был полностью расплавлен, что позволяло снимать температурные зависимости плотности $\rho(T)$ и энтальпии $H(T)$ в процессе нагрева. В то же время образец был подготовлен для охлаждения и последующей регистрации зависимостей плотности $\rho(T)$ и энтальпии $H(T)$ при охлаждении. Охлаждение, как и нагрев, образца проводилось с той же постоянной скоростью V . Эксперименты проводились при постоянном нулевом давлении $P = 0$.

7.2. Результаты моделирования. Результаты МД моделирования гистерезиса энтальпии и плотности представлены на рис.6, 7. На рис.6 представлена петля термического гистерезиса энтальпии, которая представлена общепринятыми значениями приращения $\Delta H(T) = H(T) - H(0.298\text{K})$. Гистерезис плотности золота показан на рис.7. Вертикальными пунктирными линиями на рисунках отмечены равновесная температура плавления T_m , температура окончания плавления T_{sl} , температура окончания кристаллизации T_{cr} , предельные температуры перегрева твердой фазы T^+ и переохлаждения жидкой фазы T^- , которые являются температурами начала плавления и начала кристаллизации, соответственно. Эти температуры определяют вершины контура гистерезиса, который на рис.6, 7 обозначен буквами ABCDEF.

Петля термического гистерезиса (рис.6, 7) формируется при совмещении кривых нагрева (сплошная линия) и охлаждения (пунктирная линия) с учетом прямого (плавление) и обратного (кристаллизация) фазовых переходов. Направления процессов нагрева и охлаждения показаны на рис.6, 7 стрелками.

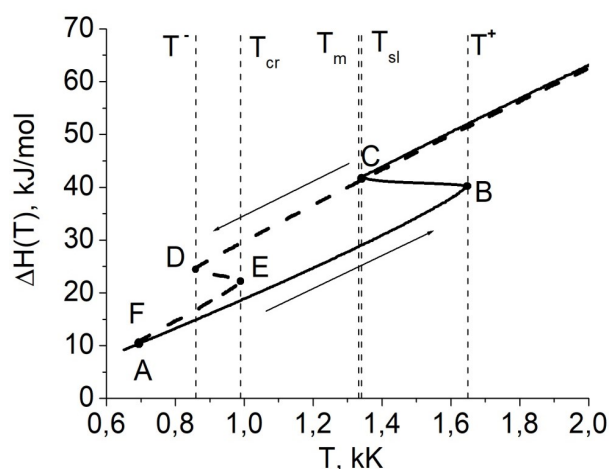


Рис.6. Тепловой гистерезис энтальпии золота.

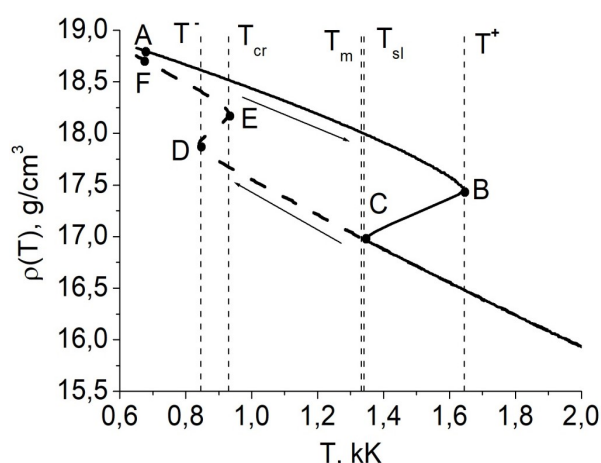


Рис.7. Тепловой гистерезис плотности золота.

Нагрев твердой фазы золота происходит с поглощением тепловой энергии (эндопроцесс) и сопровождается ее перегревом, $T > T_m$, и образованием метастабильного состояния. По мере нагрева кристалла происходит его тепловое расширение. Образование метастабильного состояния сопровождается дальнейшим падением плотности твердой фазы (рис.7). Предельный перегрев метастабильного состояния достигается в точке В контура гистерезиса (рис.6,7) при температуре, $T^+ \approx 1.235T_m$, которая является температурой начала плавления. В точке В происходит образование первых устойчивых зародышей новой жидкой фазы. На отрезке ВС контура гистерезиса зародыши начинают быстро расти за счет того, что их границы, пред-

ставляющие фронты плавления, быстро бегут по перегретой твердой фазе, поглощая энергию L_m .

При этом фронты плавления всегда оказываются перегретыми относительно температуры T_m . В точке С полностью исчезает твердая фаза. В нашем расчете из-за невысокой скорости нагрева $V \sim 0.56 \times 10^9$ kK/s температура окончания плавления выше равновесной температуры плавления T_m , $T_{sl} - T_m = 8$ К. При более высокой скорости нагрева отличие этих температур может быть значительным [33,65]. При дальнейшем нагреве происходит уже тепловое расширение жидкости.

Относительный перегрев твердой фазы, который наблюдается в гистерезисе энтальпии (рис.6) и плотности (рис.7), по результатам МД моделирования составил $\theta^+ = (T^+ - T_m) / T_m \approx 0.235$. В [20] получены значения относительного перегрева золота со скоростью нагрева $V = 10^9$ kK/s из МД вычислений (нижний индекс md) $\theta_{md}^+ \approx 0.3$ и из расчета с использованием классической теории гомогенного зародышеобразования (нижний индекс ns – *nucleation in the solid phase*) $\theta_{ns}^+ \approx 0.2$. В [66] также был получен относительный перегрев твердой фазы золота, который составил $\theta_{ns}^+ \approx 0.184$. Сравнение показывает, что полученные результаты находятся в хорошем соответствии с результатами [20, 66]. По оценкам [17, 20] металлы могут быть перегреты до температуры начала массивного гомогенного превращения $T^+ \approx 1.3 T_m$, что также согласуется с результатами для золота в настоящей работе.

Охлаждение мишени, в отличие от нагрева, происходит с выделением теплоты и является экзопроцессом. Кристаллизация оказывается значительно требовательнее к скорости охлаждения. Предельная температура переохлаждения жидкой фазы золота (точка D на контуре гистерезиса, рис.6,7), составляющая $T^- \approx 0.646 T_m$, является температурой начала кристаллизации, в которой происходит образование первых устойчивых зародышей новой твердой фазы. На отрезке DE контура гистерезиса (рис.6,7) происходит быстрый рост образовавшихся зародышей новой фазы за счет быстрого движения их границ по переохлажденной жидкой фазе, представляющих фронты кристаллизации. При этом фронты кристаллизации всегда переохлаждены относительно равновесной температуры плавления T_m . В точке E (температура $T_{cr} = 0.983$ kK) полностью исчезает жидкая фаза. В нашем расчете из-за высокой скорости охлаждения $V \sim 0.56 \times 10^9$ kK/s температура окончания кристаллизации T_{cr} ниже равновесной температуры плавления T_m , $T_m - T_{cr} = 0.342$ kK. Слишком высокая скорость охлаждения в нашем расчете привела к тому, что плотность вещества при температуре T_{cr} оказалась

меньше плотности кристалла на 1.7%. Плотность новой фазы, несмотря на постоянное увеличение, остается меньше кристаллической (прямая EF контура гистерезиса на рис.7).

Относительное переохлаждение жидкой фазы, которое наблюдается в гистерезисе энтальпии (рис.6) и плотности (рис.7), по результатам МД моделирования составило $\theta^-(T_m-T^-)/T_m \approx 0.354$. Сравнение с результатами [20], полученными из МД вычислений и из расчета с использованием классической теории гомогенного зародышеобразования, соответственно $\theta_{md}^- \approx 0.44$, $\theta_{ns}^- \approx 0.25$, показывает хорошее соответствие.

Максимальная величина гистерезиса в настоящей работе составила $\Delta T_{Hyst} = T^+ - T^- \approx 0.589 T_m$, что согласуется с оценкой ширины гистерезиса для металлов, составляющей $0.66 T_m$ [17].

Полученный гистерезис энтальпии и плотности золота демонстрирует образование метастабильных областей и неравновесный характер процессов плавления-кристаллизации золота.

8. Заключение

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование теплофизических свойств золота, гистерезиса, равновесной температуры плавления золота $T_m = 1.332$ кК и удельной теплоты плавления $L_m = 1.289 \times 10^4$ Дж/моль при $P=0$. В рамках одного вычислительного эксперимента в диапазоне $0.3 \text{ кК} \leq T \leq 3.2 \text{ кК}$ получены температурные зависимости с переходом через точку плавления таких теплофизических характеристик золота, как энтальпия, теплоемкость $C_p(T)$, плотность $\rho(T)$. В области фазового перехода плавление-кристаллизация все полученные теплофизические свойства золота при равновесной температуре плавления T_m имеют разные значения в твердой и жидкой фазах, что соответствует характеристике фазовых переходов I рода. Сравнение с результатами альтернативных вычислений и результатов эксперимента [47-52] показало хорошее соответствие.

Получена фононная теплопроводность $\kappa_{lat}(T)$ золота. При равновесной температуре плавления $T_m = 1.332$ кК перепад теплопроводности на фазовом переходе твердое тело–жидкость составляет 18%. Изменение фононной теплопроводности с ростом температуры не противоречит представлениям о поведении фононной теплопроводности металлов. Сравнение с альтернативными вычислениями [29,61,62] показывает хорошее совпадение. Проведена оценка вклада фононной теплопроводности в общую теплопроводность, составляющая в твердой фазе от 0.3% (при 1.0 кК) до 1.08% (при 0.3 кК), что

соответствует оценкам [29]. Несмотря на то что электроны доминируют в тепловом и электрическом переносе в металлах, фононы играют решающую роль в том, что перенос электронов ограничен электронно-фононным рассеянием при промежуточных и высоких температурах в области плавления [30]. Фононная теплопроводность играет важную роль в теплопереносе золота, в особенности для металлических наноструктур из-за значительного уменьшения κ_e в наноструктуре [63]. Таким образом, результаты наших расчетов показывают необходимость исследования теплопереноса фононов в металлах.

Из серии молекулярно-динамических расчетов в рамках одного вычислительного эксперимента был получен гистерезис энтальпии и плотности золота в диапазоне $0.6 \text{ kK} \leq T \leq 2.0 \text{ kK}$. Полученный гистерезис энтальпии и плотности золота демонстрирует образование метастабильных областей и неравновесный характер процессов плавления-кристаллизации золота. Анализ величины теплового гистерезиса при скорости нагрева и охлаждения $V \sim 0.56 \times 10^9 \text{ kK/s}$, позволил оценить степень перегрева-переохлаждения конденсированной фазы. Полученные предельная температура перегрева метастабильного состояния твердой фазы и относительный перегрев, а также предельная температура переохлаждения и относительное переохлаждение жидкой фазы золота находятся в хорошем соответствии с результатами альтернативных вычислений [17,20,66]. Максимальная величина гистерезиса, составляющая $\Delta T_{\text{Hyst}} \approx 0.589 T_m$, согласуется с оценкой ширины гистерезиса для металлов, составляющей $0.66 T_m$ [17].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Q. Xu, I.D. Sharp, C.W. Yuan, D.O. Yi, C.Y. Liao, A.M. Glaeser, A.M. Minor, J.W. Beeman, M.C. Ridgway, P. Kluth, J.W. Ager, D.C. Chrzan, E.E. Haller. Large melting point hysteresis of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ // PRL, 2006, v. 97, № 13, 155701.
2. H.K. Christenson. Confinement effects on freezing and melting // J. Phys. Condens. Matter, 2001, v.13, R95–R133.
3. A.L. Pirozerski, O.I. Smirnova, A.I. Nedbai, O.L. Pirozerskaya, N.A. Grunina, V.M. Mikushev. Peculiarities of melting and crystallization of n-decane in a porous glass // Phys. Let. A, 2019, 383, 125872.
4. K.K. Nanda. Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticles. Appl. Phys. Lett., 2005, 87, 021909.
5. В.Д.Александров, В.А.Постников. Зависимость предкристаллизационного переохлаждения расплава висмута от массы образцов // Письма в ЖТФ, 2003, т.29, №7, с.48-54. V.D. Aleksandrov, V.A. Postnikov. The Effect of Sample Mass on the Crystallization Supercooling in Bismuth Melt // Technical Physics Letters 2003, v.29, №4, p.287-290.
6. T.T. Järvi, A. Kuronen, K. Meinander, K. Nordlund, K. Albe. Contact epitaxy by deposi-

- tion of Cu, Ag, Au, Pt, and Ni nanoclusters on (100) surfaces: Size limits and mechanisms // *Phys. Rev. B*, 2007, 75(11), p.115422. doi: 10.1103/PhysRevB.75.115422.
7. *J.-P. Borel*. Thermodynamical size effect and the structure of metallic clusters // *Surf. Sci.*, 1981, v. 106, p.1-9.
 8. *D.R. Uhlmann*. On the internal nucleation of melting // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1980, v. 41, p.347-357.
 9. *R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj, Y. Lereah, G. Deutscher, T. Ben-David, J.M. Penisson, A. Bourret*. Surface melting enhanced by curvature effects // *Surf. Sci.*, 1994, v. 303, №1-2, p.231–246. doi: 10.1016/0039-6028(94)90635-1
 10. *K.F. Kelton*. Crystal Nucleation in Liquids and Glasses // *Solid State Physics*, 1991, v.45, p.75-177.
 11. *V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov, M.M. Demin, N.A. Kozlovskaya*. Temperature Dependence of the Kinetics Rate of the Melting and Crystallization of Aluminum // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2016, v.43, №9, p.283–286. doi: 10.3103/S1068335616090050
 12. *V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov, V.E. Perezhigin, O.N. Koroleva, A.V. Mazhukin*. Kinetic Melting and Crystallization Stages of Strongly Superheated and Supercooled Metals // *Math. Mod. & Comp. Simul.*, 2017, v.9, №4, p.448–456. doi: 10.1134/S2070048217040081.
 13. *Lingkang Wu, Yiyang Zhu, Hao Wang, Mo Li*. Crystal/melt coexistence in fcc and bcc metals: a molecular-dynamics study of kinetic coefficients // *IOP: Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2021, v. 29, №6, 065016.
 14. *V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov, A.V. Mazhukin, O.N. Koroleva*. Mathematical formulation of a kinetic version of Stefan problem for heterogeneous melting/crystallization of metals // *Math. Montis.*, 2016, v.36, p.58-77.
 15. *Zhong-Li Liu, Jun-Sheng Sun, Rui Li, Xiu-Lu Zhang, Ling-Cang Cai*. Comparative Study on Two Melting Simulation Methods: Melting Curve of Gold // *Commun. Theor. Phys.*, 2016, v. 65, p.613–616.
 16. *B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, S.I. Anisimov*. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation // *Phys. Rev. B*, 2002, v.65, 092103.
 17. *Л.А. Борыняк, А.П. Чернышев*. Температурный гистерезис при плавлении и кристаллизации нанообъектов // *Научный вестник НГТУ*, 2014. № 1(54), с. 172-179.
L.A. Borynyak, A.P. Chernyshev. Temperaturnyj gisterezis pri plavlenii i kristallizacii nanoobektov // *Nauchnyj vestnik NGTU*, 2014, № 1(54), s.172-179.
 18. *В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, А.Ю. Соболев*. Термический гистерезис при плавлении и кристаллизации макрообъектов // *ЖТФ*, 2017, т. 87, № 5, с.722-725.
V.D. Aleksandrov, E.A. Pokintelicza, A.Yu. Sobolev. Thermal hysteresis during the melting and crystallization of macroobjects // *Technical Physics*, 2017, v.62, № 5, p.741-744. doi: 10.1134/s1063784217050036
 19. *L.J. Lewis, P. Jensen, J.-L. Barrat*. Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters // *Phys. Rev. B*, 1997, v.56, №4, p.1-12.
 20. *S.-N. Luo, T.J. Ahrens, T. Çağın, A. Strachan, W.A. Goddard, D.C. Swift*. Maximum superheating and undercooling: Systematics, molecular dynamics simulations, and dynamic experiments // *Phys. Rev. B*, 2003, v.68, №13, 134206. doi:10.1103/physrevb.68.134206.
 21. *Q.S. Mei, K. Lu*. Melting and superheating of crystalline solids: from bulk to nanocrystals // *Progr. Mater. Sci.*, 2007, v.52, №8, p.1175–1262. doi: 10.1016/j.pmatsci.2007.01.001

22. *S. Williamson, G. Mourou, J.C.M. Li.* Time-resolved laser-induced phase transformation in aluminum // *Phys. Rev. Lett.*, 1984, v.52, №26, p.2364–2367. doi:10.1103/physrevlett.52.2364.
23. *S. Jendrzey, B. Gökce, M. Eppe, S. Barcikowski.* How Size Determines the Value of Gold: Economic Aspects of Wet Chemical and Laser-Based Metal Colloid Synthesis // *Chem. Phys. Chem.*, 2017, v.18, №9, p.1012–1019.
24. *N. Elahi, M. Kamali, M.H. Baghersad.* Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review // *Talanta*, 2018, v. 184, p.537–556. doi:10.1016/j.talanta.2018.02.088
25. *X. Zhang.* Gold Nanoparticles: Recent Advances in the Biomedical Applications // *Cell Biochemistry and Biophysics*, 2015, v.72, №3, p.771–775. doi:10.1007/s12013-015-0529-4
26. *K. Maximova, A. Aristov, M. Sentis, A.V. Kabashin.* Size-controllable synthesis of bare gold nanoparticles by femtosecond laser fragmentation in water // *Nanotechnology*, 2015, v.26, №6, 065601. doi:10.1088/0957-4484/26/6/065601
27. *V.I. Mazhukin.* Kinetics and Dynamics of Phase Transformations in Metals Under Action of Ultra-Short High-Power Laser Pulses. Chapter 8 // *Laser Pulses – Theory, Technology, and Applications* / Ed. I. Peshko. - InTech, Croatia, 2012, 544 p.
28. *Н. Ашкрофт, Н. Мермин.* Физика твердого тела. Т.2. - М.: Мир, 1979.
N. Ashcroft, N. Mermin. Solid state physics. - NY: Saunders College Publishing, 1976.
29. *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.
30. *A. Principi, M. Carrega, M.B. Lundeberg, A. Woessner, F.H.L. Koppens, G. Vignale, M. Polini.* Plasmon losses due to electron-phonon scattering: The case of graphene encapsulated in hexagonal boron nitride // *Phys. Rev. B*, 2014, v.90, №16. doi:10.1103/physrevb.90.165408
31. *P.B. Allen.* Theory of thermal relaxation of electrons in metals // *Phys. Rev. Lett.*, 1987, v.59, №13 1460-1463. doi/10.1103/PhysRevLett.59.1460
32. *M. Bernardi, J. Mustafa, J.B. Neaton, S.G. Louie.* Theory and computation of hot carriers generated by surface plasmon polaritons in noble metals // *Nat. Commun.*, 2015, v.6, 7044. <https://doi.org/10.1038/ncomms8044>
33. *V.I. Mazhukin, M.G. Lobok, B.N. Chichkov.* Modeling of fast phase transitions dynamics in metal target irradiated by pico and femto second pulsed laser // *Appl. Surf. Sci.*, 2009, № 255, p.5112-5115.
34. *M.V. Shugaev, M. He, Y. Levy, A. Mazzi, A. Miotello, N.M. Bulgakova, L.V. Zhigilei.* Laser-Induced Thermal Processes: Heat Transfer, Generation of Stresses, Melting and Solidification, Vaporization, and Phase Explosion / Eds. K.Sugioka // *Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering.* – Springer, Cham., 2021, p.83-163. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63647-0_11
35. *R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’quinn.* Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit // *Nature (London)*, 2001, v. 413, p.597-602.
36. *L. Zhang, J.-T. Lü, J.-S. Wang, B. Li,* Thermal transport across metal–insulator interface via electron–phonon interaction // *J. Phys.: Condensed Matter*, 2013, v.25, №44, 445801 (1-8). doi:10.1088/0953-8984/25/44/445801

37. N. Singh. Relaxation between electrons and surface phonons of a homogeneously photoexcited metal film // *Pramana*, 2004, v.63, №5, p.1083–1087. doi:10.1007/bf02704347
38. A.J. Minnich, J.A. Johnson, A.J. Schmidt, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, K.A. Nelson, G. Chen. Thermal Conductivity Spectroscopy Technique to Measure Phonon Mean Free Paths // *Phys. Rev. Lett.*, 2011, v.107, №9, 09591(1-4). doi:10.1103/physrevlett.107.09590.
39. K.T. Regner, D.P. Sellan, Z. Su, C.H. Amon, A.J.H. McGaughey, J.A. Malen. Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermoreflectance // *Nat. Commun.*, 2013, v.4, №1, p.1-7. doi:10.1038/ncomms2630.
40. R.B. Wilson, J.P. Feser, G.T. Hohensee, D.G. Cahill. Two-channel model for nonequilibrium thermal transport in pump-probe experiments // *Phys. Rev. B*, 2013, v.88, №14, 144305(1-11). doi:10.1103/physrevb.88.144305
41. K.T. Regner, J.P. Freedman, J.A. Malen. Advances in Studying Phonon Mean Free Path Dependent Contributions to Thermal Conductivity // *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*, 2015, v.19, №3, p.183–205. doi:10.1080/15567265.2015.1045640
42. V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, Yu.V. Petrov, S.I. Ashitkov, K. Nishihara. Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials // *Appl. Surf. Sci.*, 2009, v.255, 9592-9596.
43. L. Verlet. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules // *Phys. Rev.*, 1967, v.159, 98-103.
44. S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comput. Phys.*, 1995, v. 117, №1, 1-19.
45. 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.
46. Физические величины. Справочник / Ред. И.С. Григорьев, Е.З. Мелихов – М.: Энергоатомиздат, 1991.
Fizicheskie velichiny. Spravochnik / Eds. I.S. Grigoriev, E.Z. Melihov. – М: Energoatomizdat, 1991.
47. В.Е. Зиновьев. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. – М.: Metallurgiya, 1989.
V.E. Zinoviev. Teplofizicheskie svoistva metallov pri vysokikh temperaturakh. – М.: Metallurgiya, 1989.
48. G. Wilde, C. Mitsch, G.P. Gijbler, R. Willnecker. Specific heat and related thermodynamic functions of undercooled Cu-Ni and Au melts // *J. Non-Crystalline Solids*, 1996, v. 205-207, p.425-429.
49. E. Kaschnitz, G. Nussbaumer, G. Pottlacher, H. Jäger. Microsecond-resolution measurements of the thermophysical properties of liquid gold // *Intern. J. of Thermophysics*, 1993, v.14, №2, p.251-257.
50. J.W. Arblaster. Thermodynamic Properties of Gold. // *J. Phase Equilibria Diffusion*, 2016, v.37, №2, p.229–245.
51. J.W. Tester, R.C. Feber, C.C. Herrick. Calorimetric study of liquid gold // *J. Chem. Eng. Data*, 1968, v.13, №3, 419–421.
52. A.T. Dinsdale. SGTE data for pure elements // *Calphad*, 1991, v.15, №4, 317–425.
53. W. Evans, P. Koblinski. Thermal conductivity of carbon nanotube cross-bar structures // *Nanotechnology*, 2010, v.21, №47, 475704. doi: 10.1088/0957-4484/21/47/47570452

54. *F. Müller-Plathe*. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity // *J. Chem. Phys.*, 1997, v.106, 6082.
55. *Shenghong Ju, Xingang Liang*. Thermal conductivity of nanocrystalline silicon by direct molecular dynamics simulation // *J. Appl. Phys.*, 2012, v.112, 064305.
56. *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
57. *M.M. Demin, O.N. Koroleva, A.A. Aleksashkina, V.I. Mazhukin*. Molecular-dynamic modeling of thermophysical properties of the phonon subsystem of copper in wide temperature range // *Math. Montis.*, 2020, v.47, p.137-151. doi:10.20948/mathmontis-2020-47-12
58. *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. doi: 10.1103/PhysRevB.81.214305
59. *P.K. Schelling, S.R. Phillpot, P. Keblinski*. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity // *Phys. Rev. B*, 2002, v.65, 144306.
60. *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.
61. *A. Jain, A.J.H. McGaughey*. Thermal transport by phonons and electrons in aluminum, silver, and gold from first principles // *Phys. Rev. B*, 2016, v.93, 081206(R).
62. *Y. Wang, Z. Lu, X. Ruan*. First principles calculation of lattice thermal conductivity of metals considering phonon-phonon and phonon-electron scattering // *J. Appl. Phys.*, 2016, v.119, 225109.
63. *N. Stojanovic, D.H.S. Maithripala, J.M. Berg, M. Holtz*. Thermal conductivity in metallic nanostructures at high temperature: Electrons, phonons, and the Wiedemann-Franz law // *Phys. Rev. B*, v.82, 075418.
64. *V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov, O.N. Koroleva*. Atomistic modeling of crystal-melt interface mobility of fcc (Al, Cu) and bcc (Fe) metals in strong superheating/undercooling states // *Math. Montis.*, 2020, v.48, 70-85. doi: 10.20948/mathmontis-2020-48-7
65. *В.И. Мажукин, А.В. Шапранов, В.Е. Пережугин*. Математическое моделирование теплофизических свойств, процессов нагрева и плавления металлов методом молекулярной динамики // *Math. Montis.*, 2012, т.24, с.47-65.
V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov, V.E. Perezhigin. Matematicheskoe modelirovanie teplofizicheskikh svoi'stv, protsessov nagreva i plavlennia metallov metodom molekuliarnoi' dinamiki // *Math. Montis.*, 2012, t.24, s.47-65.
66. *K. Lu, Y. Li*. Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal // *Phys. Rev. Lett.*, 1998, v.80, №20, p.4474–4477. doi:10.1103/physrevlett.80.4474.

Поступила в редакцию 08.11.2021

После доработки 03.12.2021

Принята к публикации 06.12.2021