

DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.12.1>

УДК: 533.5

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ГАЗА ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

А.А. Фролова

Федеральный Исследовательский центр «Информатика и управление» РАН
119333, Москва, ул. Вавилова, 44, корп. 2

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2022 г.

Аннотация. Рассматривается испарение молекулярного газа с вращательными степенями свободы, вызванное действием импульсного наносекундного лазера (импульсной лазерной абляцией) умеренной интенсивности. Для учета влияния внутренней энергии на динамику облака разреженного газа используются модельные кинетические уравнения, учитывающие обмены поступательной и вращательной энергий с помощью двухтемпературной модели. При моделировании течения двухатомного газа решаются уравнения Рыкова (R-модель), а при расчете динамики многоатомных нелинейных молекул с числом вращательных степеней свободы равным трем используется обобщение уравнения Бхатнагара-Гросса-Крука (БГК) для молекулярного газа. Учет влияния внутренней энергии на течение газа реализуется релаксационными членами, аппроксимирующими интеграл столкновений в виде суммы упругих и неупругих столкновений. Так как в модельных кинетических уравнениях частота столкновений не зависит от скоростей, а учет влияния внутренней энергии на параметры газа осуществляется только за счет изменения температур, то необходимо сравнение с более реалистичными подходами, к которым относится, например, метод прямого статистического моделирования (ПСМ). Проведенное сравнение показывает, что изменение средней температуры во времени и

параметры парогазового облака (плотность и температура), полученные решением кинетических уравнений и методом ПСМ, дают близкие значения. Показано уменьшение интенсивности обменов внутренней энергии при увеличении числа Кнудсена (уменьшении монослоев испаряемого вещества). Расчеты задачи импульсной лазерной абляции прямым интегрированием кинетических уравнений проводятся методом дискретных ординат и представляют собой трудную вычислительную задачу, что связано с разрывными граничными условиями, наличием в решении как континуальных областей, так и областей свободномолекулярного течения, а также необходимостью расчета динамики парогазового облака для большого временного интервала. Для уменьшения вычислительных затрат используется адаптация сетки в физическом и в скоростном пространствах.

Ключевые слова: модельные кинетические уравнения, вращательные степени свободы, импульсная лазерная абляция, нестационарные задачи.

Автор для переписки: Фролова Анна Аверкиевна, aafrolova@yandex.ru

Введение

Объектом внимания компьютерного моделирования и кинетической теории в последнее время стало решение задач, наиболее полно соответствующих реальным физическим процессам. Широкое использование кинетической теории в связи с развитием вычислительной техники стало возможным для исследования различных неравновесных физических процессов, такая детализация вызвана развитием микроэлектроники и нанотехнологий.

Данная работа посвящена моделированию одной из наиболее широко применяемой технологии синтеза наноматериалов в результате наносекундной импульсной лазерной абляции (ИЛА).

Газодинамика лазерной абляции играет существенную, а часто и определяющую роль для достижения конечного результата напыления. Изучению данной проблемы посвящено много теоретических и

экспериментальных исследований, смотрите, например, работы [1-7] и ссылки в них, а достаточно полный обзор приведен в работе [8].

Потребности фундаментальных исследований в области изучения свойств материалов нанометровых размеров и многочисленных практических приложений определяют актуальность настоящей работы.

Целями данного исследования являются определение влияния внутренней энергии молекул на динамику испаряющегося молекулярного газа, вызванного воздействием короткоимпульсного лазерного излучения на вещество мишени (процессом ИЛА) и определение возможности использования для решения этого класса задач модельных кинетических уравнений.

Технология ИЛА разделяется на несколько стадий: облучение вещества коротким лазерным импульсом (для наносекундных лазеров – это 10-20 наносекунд), испарением с нагретой поверхности парогазового облака и осаждением частиц из газовой фазы на подложку. Молекулярный состав мишени определяет во многом структуру, газодинамические параметры вылетающего облака и получаемую текстуру покрытия.

При исследовании течений молекулярного газа важным моментом является учет влияния внутренних степеней свободы молекул, так как обменные процессы за счет возбуждения внутренней энергии оказывают влияние на плотность, температуру и скорость течения, которая в свою очередь влияет на скорость осаждения и качество покрытия. Изучение влияния внутренних энергий на плотность и температуру парогазового облака было проведено методом ПСМ в [9] и с помощью аналитического подхода в [10]. В данной работе для исследования течения молекулярного газа используется интегрирование модельных кинетических уравнений, которые в случае моноатомного газа, как показано в [11,12], дают близкие к ПСМ решения. При этом, применение модельных кинетических уравнений для изучения сильно неравновесных течений, несмотря на высокие вычислительные затраты, имеет ряд преимуществ перед ПСМ, – это и отсутствие статистического шума, и возможность использовать схемы высокого порядка для уравнения переноса. Поэтому

применение модельных кинетических уравнений, учитывающих внутреннюю энергию молекул, позволит расширить класс вычислительных инструментов для решения сложных нестационарных задач для экстремально большого временного интервала.

1. Кинетическое уравнение и постановка задачи

Детальным методом исследования влияния внутренних энергий на течение молекулярного газа является подход, основанный на решении полуклассического кинетического уравнения Ван-Чанг и Улунбека, однако из-за сложности оно редко используется в прикладных задачах. Менее детальные подходы на основе кинетических уравнений используют двух или трех температурные приближения, учитывая только изменение внутренней энергии и основываются на обобщении модельных уравнений типа БГК, эллипсоидальной статистической модели или модели Шахова для одноатомного газа [13-15]. При этом вращательная энергия молекул в модельных уравнениях описывается, как правило, классически (непрерывной величиной), а суммирование заменяется интегрированием. Колебательная энергия остается дискретной, смотрите, например, работу [16].

Модельные уравнения для исследования динамики молекулярного газа, учитывающие вращательные степени свободы, описывают эволюцию функции распределения $f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, I_r, t)$, зависящую от вектора координат $\mathbf{x} = \{x, y, z\}$, вектора скорости $\boldsymbol{\xi}$, времени t и непрерывной переменной I_r , которая соответствует вращательной энергии.

Макропараметры газа (плотность числа частиц n , вектор скорость \mathbf{u} , температуры T_{rot}, T_{tr} и векторы тепловых потоков $\mathbf{q}_{rot}, \mathbf{q}_{tr}$) определяются с использованием собственной молекулярной скорости $\mathbf{C} = \boldsymbol{\xi} - \mathbf{u}$ и обозначения $\ll f \gg = \int_{R^3 \times R^+} f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\xi}, I_r, t) d\boldsymbol{\xi} dI_r$ следующим образом (нижний индекс tr соответствует поступательным переменным, а rot – вращательным):

$$n = \ll f \gg, \quad n\mathbf{u} = \ll \boldsymbol{\xi} f \gg, \quad (k_{rot}/2)nk_B T_{rot} = \ll I_r f \gg,$$

$$\mathbf{q}_{rot} = \ll I_r \mathbf{C} f \gg, \quad \mathbf{q}_{tr} = m \ll \mathbf{C} \mathbf{C}^2 / 2f \gg, \quad 3nk_B T_{tr} = \ll m \mathbf{C}^2 f \gg,$$

где m – масса молекул, k_B – постоянная Больцмана, k_{rot} – число вращательных степеней свободы. Давление поступательного движения p_{tr} и равновесная температура T_{eqr} , устанавливаемая за счет обменов поступательной и вращательной энергий, определяются согласно формулам:

$$p_{tr} = nk_B T_{tr}, T_{eqr} = \frac{(3T_{tr} + k_{rot} T_{rot})}{3 + k_{rot}}.$$

Для двухатомного газа с вращательными степенями свободы наиболее близкие к эксперименту результаты дает R-модель [15], в которой правильно учитываются скорости релаксации как поступательного, так и вращательного теплового потока с помощью дополнительно введенных параметров.

В данной работе для учета влияния вращательных степеней свободы на течение двухатомного газа была использована R-модель, а в случае числа вращательных степеней больше двух – обобщение модели БГК на многоатомный газ [13], которая является частным случаем R-модели при нулевых значениях вращательного и поступательного тепловых потоков.

В R-модели и ее аналогах интеграл столкновений представляется суммой двух релаксационных членов, аппроксимирующих упругие и неупругие соударения. Усреднение функций распределения по внутренним энергиям и интегрирование по переменной I_r с весовыми коэффициентами $+1$, I_r ,

$$f_0 = \int f dI_r, f_1 = \int I_r f dI_r,$$

приводит кинетическое уравнение к системе двух модельных уравнений,

$$\frac{\partial f_j}{\partial t} + \left(\xi, \frac{\partial f_j}{\partial x} \right) = \nu_{tr} (n f_j^{tr} - f_j) + \nu_{rot} (n f_j^{rot} - f_j), j=0,1,$$

где введены следующие обозначения

$$f_0^{tr} = f_M(T_{tr}) [1 - (\mathbf{q}_{tr} \cdot \mathbf{C}) a(T_{tr})],$$

$$f_0^{rot} = f_M(T_{eqr}) [1 - \omega_0 (\mathbf{q}_{tr} \cdot \mathbf{C}) a(T_{eqr})],$$

$$f_1^{tr} = 0.5 k_{rot} k_B T_{rot} [f_0^{tr} + f_M(T_{tr}) (1 - \delta_D) m (\mathbf{q}_{rot} \cdot \mathbf{C}) / (k_B T_{rot} p_{tr})],$$

$$f_1^{rot} = 0.5 k_{rot} k_B T_{eqr} [f_0^{rot} + f_M(T_{eqr}) \omega_1 (1 - \delta_D) m (\mathbf{q}_{rot} \cdot \mathbf{C}) / (k_B T_{eqr} p_{eqr})],$$

$$f_M(T) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mC^2}{2k_B T}\right), \quad a(T) = \frac{2m}{15n(k_B T)^2} \left(\frac{5}{2} - \frac{m}{2k_B T} C^2\right).$$

Величина δ_D определяется по коэффициентам самодиффузии, а ω_0, ω_1 определяется либо из экспериментальных данных по релаксации тепловых потоков, либо по числу Прандтля, более подробно смотрите в работе [16]. Вращательное число столкновений Z_r , определяет вращательную и поступательную частоты столкновений равенствами $\nu_{rot} = \nu/Z_r$, $\nu_{tr} = \nu(1 - 1/Z_r)$, где $\nu = p_{tr}/\mu_{tr}$, а μ_{tr} – коэффициент вязкости, зависящий от температуры поступательного движения.

Полученная система модельных уравнений удовлетворяет законам сохранения плотности, импульса и полной энергии.

2. Детали вычислений

При расчетах используются безразмерные величины введением характерных значений радиуса пятна испарения R , температуры поверхности T_s , плотности числа частиц n_s , наиболее вероятной молекулярной скорости испаряющегося газа $v_m = \sqrt{2k_B T_s/m}$ и масштаба времени $t_0 = R/v_m$. Модель столкновений молекул предполагается по закону твердых сфер.

Введение характерных величин приводит к безразмерной форме кинетического уравнения с числом Кнудсена $\text{Kn} = \lambda_s/R$, где $\lambda_s = 1/(n_s \sigma_T \sqrt{2})$ – длина свободного пробега, а σ_T – сечение столкновений. Принимая, что поток частиц с поверхности постоянен и $\Psi_v = n_s u_t/4$, где $u_t = 2/\sqrt{\pi} v_m$ – средняя молекулярная тепловая скорость, число Кнудсена можно связать с количеством монослоев испаряемого вещества $\Theta = N/N_0$, где $N = \tau_{imp} \Psi_v \pi R^2$ – общее число испаряемых молекул с поверхности, N_0 – число молекул в одном слое, а $\tau_{imp} = \tau t_0$ – длительность импульса лазера, тогда $\text{Kn} = \sqrt{2/\pi} \tau/16/\Theta$ [9].

Вращательное число столкновений Z_r в общем случае зависит от температуры, но как отмечено в [9], для рассматриваемого диапазона значений

параметров испарения величина Z_r слабо влияет на динамику парогазового облака и в наших расчетах задается постоянной ($Z_r = 4$).

Простейшая постановка задачи в одномерной геометрии об испарении молекулярного газа (все переменные приведены в безразмерном виде), вызванного импульсом лазерного излучения продолжительностью τ (с плотностью $n_1 = 1$, скоростью $u_1 = 0$ и температурой поверхности мишени $T_1 = 1$), определяется следующими граничными и начальными условиями:

$$f_{0_vap}(x = 0, \xi > 0, t) = \begin{cases} F_M(n_1, u_1, T_1), t < \tau \\ 0, t \geq \tau \end{cases}$$

$$f_{1_vap}(x = 0, \xi > 0, t) = \begin{cases} 0.5k_{rot}T_1F_M(n_1, u_1, T_1), t < \tau \\ 0, t \geq \tau \end{cases}$$

$$f_0(x > 0, \xi, t = 0) = F_{M0}(n_0, u_0, T_0),$$

$$f_1(x > 0, \xi, t = 0) = 0.5k_{rot}T_0F_{M0}(n_0, u_0, T_0),$$

где F_M – функция Максвелла, $n_0, u_0 = 0, T_0$ – плотность, скорость и температура фонового газа соответственно. Для вакуума значения n_0 и T_0 были заданы следующими: $n_0 = 1 \cdot e^{-12}$, а $T_0 = 300\text{K}/T_s$.

Решение данной нестационарной задачи на базе кинетического уравнения представляет собой сложную для вычислительной математики проблему. Связано это с наличием различных режимов течения, как континуального, так и свободномолекулярного. Для режимов близких к свободномолекулярному течению разрывы в граничных условиях функции распределения приводят к появлению паразитных осцилляций в профилях макропараметров (эффекту «луча»), если решение ищется на заранее выбранной скоростной сетке. Отметим, что проблема подавления эффекта «луча» не является решенной и становится все более и более важной в связи с исследованием сложных физических постановок в режимах сильного разрежения. Для подавления осцилляций необходимо использование чрезмерно подробных скоростных сеток, что и делает численную реализацию сложной.

Наиболее простым и эффективным подходом для уменьшения числа скоростных узлов оказался алгоритм динамического изменения скоростной

сетки для всей области физического пространства (алгоритм глобальной адаптации), который и используется в этой работе.

В моменты времени $t < \tau$ при малых числах Кнудсена величина шага сетки в физическом пространстве должна быть порядка длины свободного пробега, поэтому в физическом пространстве используется неравномерная, со сгущением около мишени, сетка, которая динамически перестраивается со временем.

3. Результаты

Для изучения влияния вращательных степеней свободы на динамику пароголового облака была проведена серия расчетов с различным числом монослоев $\Theta = 1, 10, 100$ ($Kn = 0.04986 \tau / \Theta$).

Расчеты показали значительное изменение в поведении макропараметров при учете внутренней энергии. Так при импульсном расширении многоатомного газа межмолекулярные столкновения приводят к постоянной передаче энергии от внутренних степеней свободы к поступательным, и поступательная температура газа становится выше температуры газа без учета вращательной энергии. А повышение температуры приводит к заметному ускорению облака.

Влияние вращательных степеней свободы на параметры газа на продолжительном временном интервале можно определить по зависимости от времени средней величины, определяемой формулой

$$\bar{F} = \int nF dx / \int n dx.$$

Профили средних значений температуры и скорости для $\Theta = 100$ при $k_{rot} = 0$ и $k_{rot} = 3$, полученные решением модельных уравнений и методом ПСМ [9], приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что с увеличением времени различия макропараметров многоатомного и моноатомного газов увеличиваются, при этом результаты, полученные решением модельных уравнений и методом ПСМ, практически совпадают, что является важным результатом, так как оправдывает использование модельных уравнений для изучения разлета молекулярного газа при лазерной абляции.

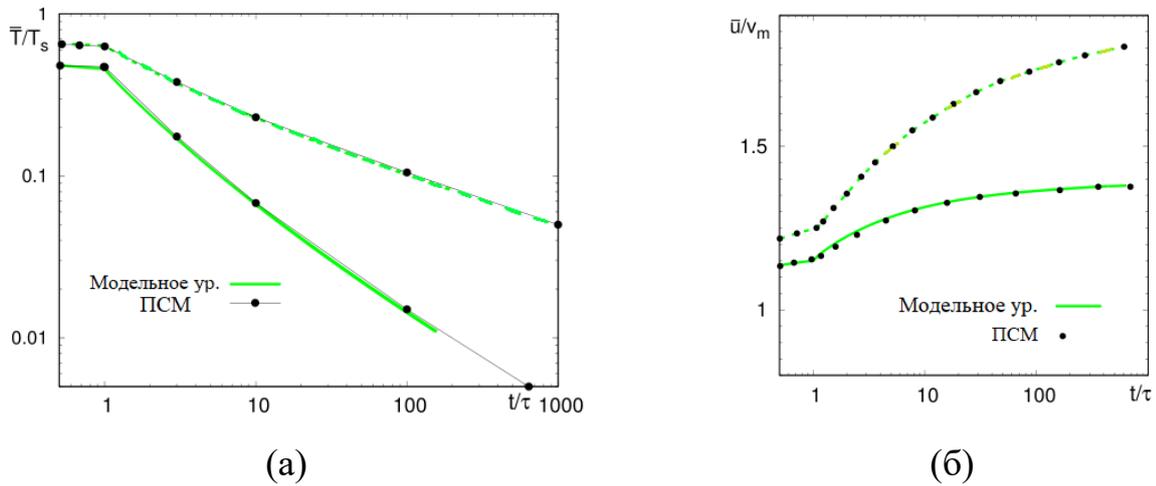


Рис. 1. Эволюция средних значений температуры и скорости при $\Theta = 100$, сплошные линии – $k_{rot} = 0$, штрихпунктирные – $k_{rot} = 3$, а) – поступательная температура, б) – скорость

Влияние внутренней энергии на поведение средних значений скорости и поступательной температуры газа для чисел монослоев $\Theta = 10$ и $\Theta = 1$ при $k_{rot} = 0$ и $k_{rot} = 3$ в зависимости от времени представлено на рис.2, из которого видно уменьшение влияния внутренней энергии на параметры течения газа при уменьшении интенсивности испарения.

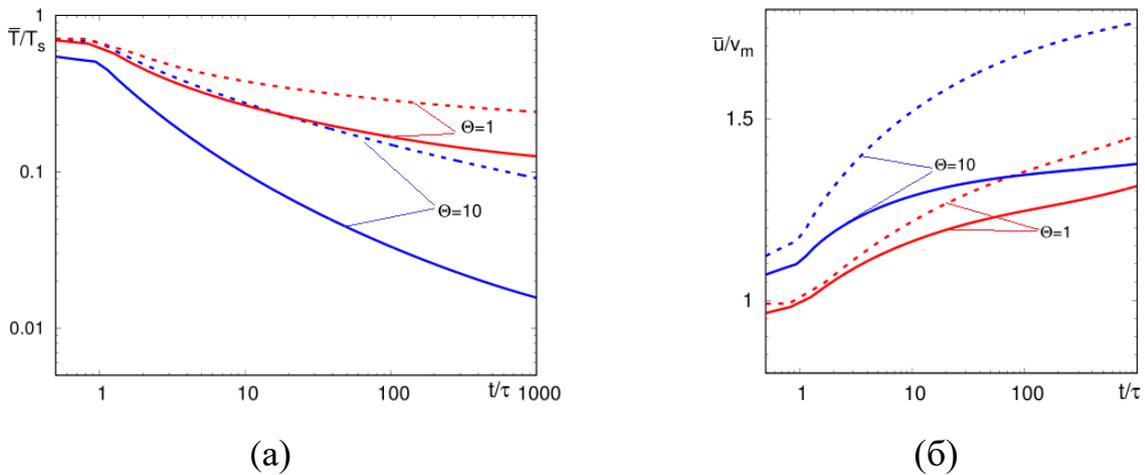


Рис. 2. Влияние вращательной энергии на эволюцию средних значений макропараметров, (а) поступательной температуры и (б) скорости, сплошные линии – $k_{rot} = 0$, штрихпунктирные – $k_{rot} = 3$

Влияние внутренней энергии при $k_{rot} = 3$ на поведение макропараметров облака вдоль пространственной координаты для числа монослоев испаряемого вещества $\Theta = 10$ показано на рис. 3. Из приведенных результатов хорошо видно увеличение температуры и скорости распространения парогазового облака при учете вращательной энергии.

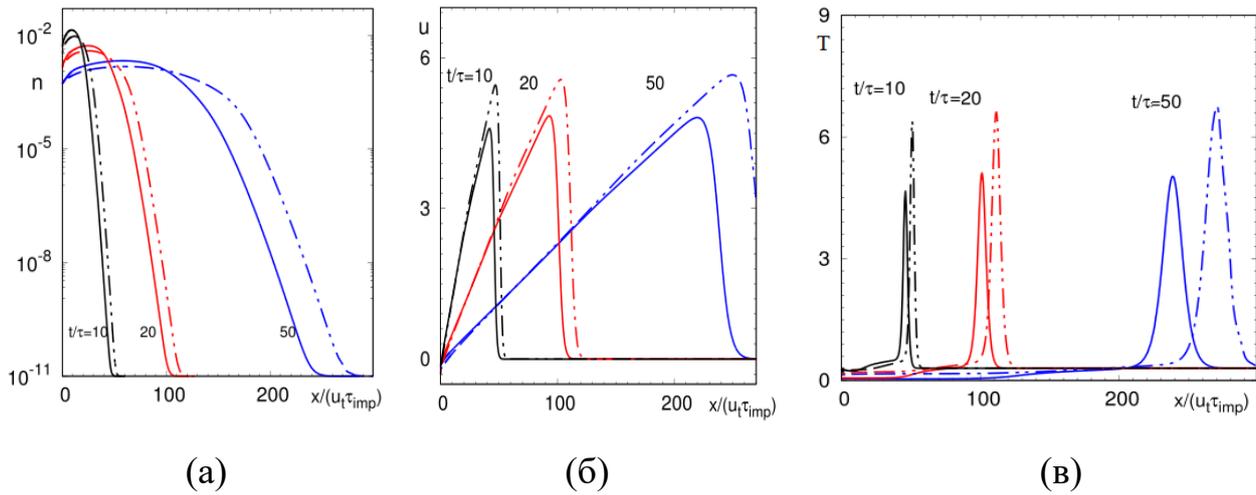


Рис. 3 Влияние энергообмена при $\Theta = 10$ на параметры газа в разные моменты времени: а) плотность, б) продольная скорость, в) температура, сплошные линии $k_{rot} = 0$, штрих пунктирные – $k_{rot} = 3$

Влияние числа монослоев испарения (числа Кнудсена) на динамику парогазового облака показано на рис. 4 для числа вращательных степеней свободы $k_{rot} = 2$ в момент времени $t = 100\tau$. Из приведенных результатов видно, что при уменьшении монослоев испаряемого вещества влияние внутренней энергии на плотность уменьшается (рис. 4а), и течение газа становится более неравновесным, так как из-за уменьшения обменов энергии отличие вращательной температуры от поступательной возрастает (рис. 4б).

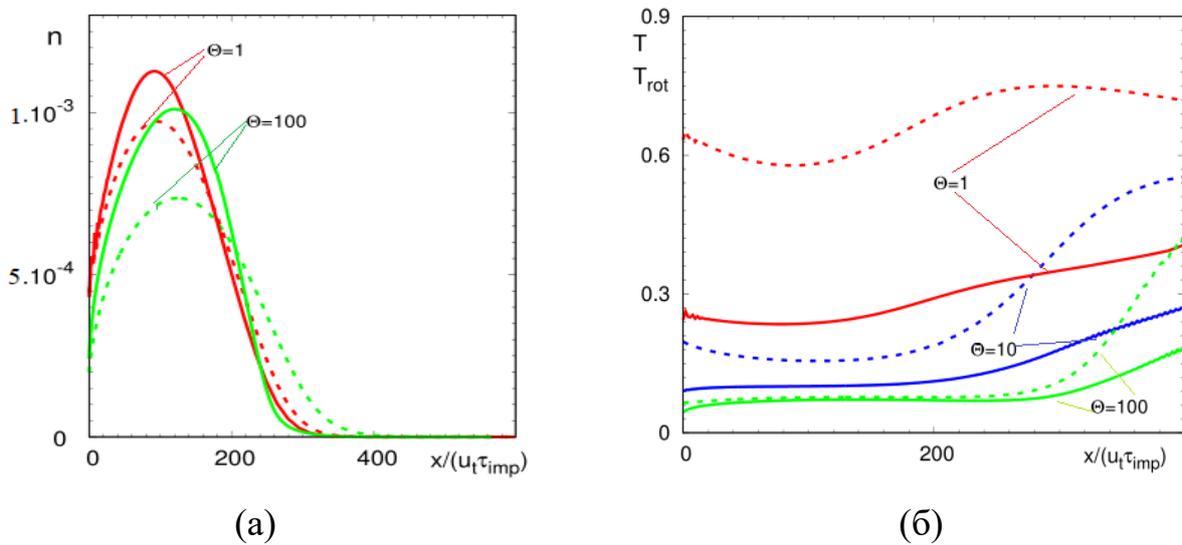


Рис. 4. Профили макропараметров для различного числа монослоев испарения в момент времени $t = 100\tau$: (а) – плотность, пунктирные линии $k_{rot} = 2$, сплошные $k_{rot} = 0$, (б) – температура при $k_{rot} = 2$, сплошные линии поступательная температура, штрихпунктирные – вращательная температура

Заключение

На основании модельных уравнений, учитывающих вращательные степени свободы, были проведены расчеты задачи испарения молекулярного газа, вызванного импульсом наносекундного лазера. Данные расчеты более полно описывают эксперимент, так как точнее соответствуют реальной постановке задачи. Сопоставление динамики молекулярного парогазового облака со случаем одноатомного газа показало увеличение поступательной температуры и скорости газа. А сравнение результатов, полученных методом ПСМ и интегрированием модельных кинетических уравнений, продемонстрировало очень хорошее согласие, что дает возможность использования альтернативного подхода на основе модельных кинетических уравнений для изучения сложного физического процесса лазерной абляции.

Численные расчеты проводились на ресурсах Межведомственного Суперкомпьютерного Центра РАН.

Литература

1. Itina T.E., Hermann J., Delaporte P., Sentis M. Laser-generated plasma plume expansion: Combined continuous-microscopic modeling. *Physical Review E*. 2002. V.66. P.066406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.66.066406>
2. Bykov N.Y., Bulgakova N.M., Bulgakov A.V., Loukianov G.A. Pulsed laser ablation of metals in vacuum: DSMC study versus experiment. *Applied Physics A*. 2004. V.79. P.1097. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2654-6>
3. Morozov A.A., Mironova M.L. Numerical analysis of time-of-flight distributions of neutral particles for pulsed laser ablation of binary substances into vacuum. *Applied Physics A*. 2017. V.23. №12. P.783. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1400-9>
4. Morozov A.A. Analysis of time-of-flight distributions under pulsed laser ablation in vacuum based on the DSMC calculations. *Applied Physics A*. 2013. V.111. №4. P.1107-1111. <https://doi.org/10.1007/s00339-012-7325-4>

5. Быков Н.Ю., Лукьянов Г.А. Моделирование импульсной лазерной абляции твердого материала на базе тепловой модели мишени и прямого статистического моделирования разлета пара. *Теплофизика и аэромеханика*. 2003. Т.10. №3. С.401-410.
6. Gusarov A.V., Smurov I. Target-vapour interaction and atomic collisions in pulsed laser ablation. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2001. V.34. P. 1147-1156. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/34/8/304>
7. Anisimov S.I., D. Bäuerle D., Luk'yanchuk B.S. Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials. *Physical Review B*. 1993. V.48. P.12076. <https://doi.org/10.1103/physrevb.48.12076>
8. Анисимов С.И., Б.С. Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции. *Успехи физических наук*. 2002. Т.172. №3. С.301-333. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0172.200203b.0301>
9. Morozov A.A. Dynamics of pulsed expansion of polyatomic gas cloud internal translational energy transfer contribution. *Physics of Fluids*. 2007.V.19. P.087101. <https://doi.org/10.1063/1.2754347>
10. Morozov A.A. Analytical model for polyatomic gas expansion under pulsed. *Physics of Fluids*. 2008. V.20. P.027103. <https://doi.org/10.1063/1.2841624>
11. Morozov A.A., Frolova A.A., Titarev V.A. On different kinetic approaches for computing planar gas expansion under pulsed evaporation into vacuum. *Physics of Fluids*. 2020. V.32. №11. P.112005. <https://doi.org/10.1063/5.0028850>
12. Titarev V.A., Morozov A.A. Arbitrary Lagrangian-Eulerian discrete velocity method with application to laser-induced plume expansion. *Applied Mathematics and Computation*. 2022. V.429 P.127241. <https://doi.org/10.1016/j.amc.2022.127241>
13. Wang Z, Yan H, Li Q, Xu K. Unified gas-kinetic scheme for diatomic molecular flow with translational, rotational and vibrational modes. *Journal of Computational Physics*. 2017. V.350. P.237-259. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2017.08.045>

14. Andries P, LeTallec P., Perlat J, Perthame B. The Gaussian-BGK model of Boltzmann equation with small Prandtl number. *European Journal of Mechanics-B/Fluids*. 2000. V.19. P.813-830. [https://doi.org/10.1016/s0997-46\(00\)01103-1](https://doi.org/10.1016/s0997-46(00)01103-1)
15. Рыков В.А. Модельное кинетическое уравнение для газов с вращательными степенями свободы. *Известия АН СССР. Механика жидкости и газа*. 1975. №6. С.107-115.
16. Титарев В.А. Фролова А.А. Применение модельных кинетических уравнений для расчетов сверх- и гиперзвуковых течений молекулярного газа. *Известия РАН. Механика жидкости и газа*. 2018. №4. С.95-112. <https://doi.org/10.1134/S0015462818040110>

Фролова А.А. Численный анализ динамики молекулярного газа при импульсной лазерной абляции. *Журнал радиоэлектроники* [электронный журнал]. 2022. №12. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2022.12.1>