

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
"ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ"

На правах рукописи

Быстрый Роман Григорьевич

**Динамика электронов в неидеальной кластерной  
наноплазме**

01.04.08 – Физика плазмы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

к. ф.-м. н., доц.

Морозов И.В.

Москва – 2017

# Оглавление

<b>Введение</b> . . . . .	4
<b>Глава 1. Обзор литературы</b> . . . . .	12
1.1. Исследования неидеальной электрон-ионной плазмы . . . . .	12
1.2. Кластеры и наноплазма . . . . .	15
1.3. Метод молекулярной динамики для неидеальной плазмы . . . . .	18
<b>Глава 2. Программа моделирования неидеальной плазмы на графических ускорителях</b> . . . . .	29
2.1. О роли потенциала межчастичного взаимодействия при выборе методов оптимизации программ . . . . .	30
2.2. Применение графических ускорителей в задачах компьютерного моделирования . . . . .	32
2.3. Обоснование применения графических ускорителей для молекулярно-динамических расчетов . . . . .	33
2.4. Реализация программы для моделирования неидеальной плазмы на графических ускорителях . . . . .	33
2.5. Тесты производительности . . . . .	35
<b>Глава 3. Колебания электронов в кластерной наноплазме</b> . . . . .	40
3.1. Метод моделирования . . . . .	40
3.2. Спектры автокоррелятора тока и их связь с оптическими свойствами наноплазмы . . . . .	43
3.3. Частоты основных резонансов . . . . .	46
3.4. Коэффициенты затухания колебаний . . . . .	48
3.5. Профили плотности электронов и их влияние на частоту колебаний Ми . . . . .	50

<b>Глава 4. Эмиссия электронов и зарядка кластеров</b> . . . . .	57
4.1. Теоретическая модель термоэмиссии из наноплазмы . . . . .	58
4.2. Сравнение результатов модели с данными молекулярной динамики	64
4.3. Сравнение с экспериментальными результатами . . . . .	66
4.4. Выводы . . . . .	67
<b>Глава 5. Флуктуации термодинамических величин и фликкер-шум</b> . . . . .	72
5.1. Метод моделирования . . . . .	74
5.2. Метод вычисления давления . . . . .	74
5.3. Численный шум и физические флуктуации давления . . . . .	76
5.4. Спектр мощности флуктуаций давления . . . . .	78
5.5. Обсуждение результатов . . . . .	79
<b>Заключение</b> . . . . .	82
<b>Список литературы</b> . . . . .	84
<b>Список иллюстративного материала</b> . . . . .	91

## Введение

Диссертация посвящена теоретическому исследованию динамики электронов в кластерной наноплазме на основе компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (МД) с последующим теоретическим обобщением полученных результатов.

В последние два десятилетия активно развиваются методы производства наноматериалов и эксперименты по взаимодействию высокоинтенсивных лазерных импульсов с веществом. Это дало возможность проведения исследований на пересечении двух областей науки. Возник интерес к физике взаимодействия мощных потоков энергии с наноматериалами.

К началу 90-х годов были широко известны многие уникальные оптические свойства наноматериалов. Например, широко известен эффект, при котором цвет раствора золотых частиц в воде меняется в зависимости от среднего размера частиц. Это позволяло ожидать качественно новых эффектов при взаимодействии лазера и нановещества.

Первые эксперименты Дитмаера и коллег [1–3] полностью оправдали ожидания. В работах были получены примеры очень эффективного поглощения лазерного импульса, а также эффективной генерации заряженных частиц и высокоэнергетических электронов за счет применения наноразмерных мишеней. Многие из полученных результатов, такие как распределения образовавшихся в результате взаимодействия электронов по энергиям, оказались сложно объяснимы даже на качественном уровне. Интересные эффекты продолжают обнаруживаться и в последние годы. Например, в работе [4] продемонстрировано формирование ударной волны в нанобъекте.

Вышеупомянутые эксперименты [1–3], а именно предложенная в них схема установки, по сути, открыла новое направление исследований. Относительная дешевизна эксперимента сделала эти исследования не только доступными широкому кругу научных групп, но и придала им практическую ценность. Стоимость

установки в совокупности с высокоэффективной генерацией высокоэнергичных заряженных частиц и мягкого рентгеновского излучения позволяет надеяться на появление в будущем коммерчески выгодных принципиально новых генераторов заряженных частиц и излучения, которые могут быть востребованы в технике и особенно в медицине. Практическая значимость и обилие уникальных физических эффектов стали основной мотивацией для данного направления исследований и этой работы, в частности.

При взаимодействии лазерного импульса с наноматериалом происходит быстрая ионизация вещества. Образовавшаяся среда имеет характерные для плазмы температуры, плотности и степени ионизации, но при этом размеры такого объекта составляют несколько нанометров. В дальнейшем мы будем называть это наноплазмой. Строгие определения будут даны в главе 1. После формирования наноплазма оказывается сильно неравновесной [5–7], электронная температура намного превышает ионную, средние степени ионизации могут сильно отличаться от равновесных при той же температуре и плотности, а главное, такая плазма быстро расширяется, и фактически превращается в пространственно однородную плазму за несколько пикосекунд.

Как и в однородной плазме, характерные времена процессов в электронной подсистеме наноплазмы намного меньше соответствующих времен процессов в ионной подсистеме [8]. Еще одним общим свойством является то, что лазерное излучение в наноплазме и в однородном веществе взаимодействует в основном с электронной подсистемой и приводит к быстрому нагреванию электронов. Принципиальным отличием являются нанометровые размеры системы. Из него следуют основные различия в физике таких систем. Наличие большего количества горячих электронов у поверхности наноплазмы приводит к тому, что значительная часть электронов может свободно покидать систему. Тем самым плазма теряет ключевое свойство – электронейтральность, приблизительное равенство концентрации положительных и отрицательных зарядов. Возникновение нескомпенсированного положительного заряда вызывает появление в системе

сильных электростатических полей. Эти поля влияют на все процессы происходящие в плазме: кинетику плазмы, ионизацию и рекомбинацию, оптические свойства и излучение плазмы.

Очевидным, но не простым для теоретического описания, является то, что сильные поля вызывают сильные градиенты электронной плотности: на одном нанометре плотность электронов может изменяться более чем на десять порядков [5–7, 9, 10]. Свойство электронейтральности неявно используется при выводе большинства законов физики плазмы. Её отсутствие приводит к тому, что все известные для плазмы результаты в случае наноплазмы требуют перепроверки, введения дополнительных поправок, а иногда и полного переосмысления. Убедится в этом можно, рассмотрев два примера.

Квазинейтральность существенно используется при введении дебаевского радиуса экранирования с помощью уравнения Пуассона [11]. При выводе термодинамических свойств плазмы традиционно рассматривают статистическую сумму системы и применяют к ней диаграммную технику. Петлевые диаграммы дают поправки Дебая-Хюккеля, а вклад одиночных оказывается нулевым, но последнее верно только для квазинейтральной системы [12].

Кратко подытожим два основных тезиса. Наноплазма – это новый малоизученный объект, который фундаментально отличается от известных плазменных систем и потенциально будет полезен в медицине и технике.

Теоретическое исследование такой плазмы наталкивается на тугий пучок проблем, традиционных для физики наноматериалов, физики сильно неравновесных процессов и физики неидеальной плазмы. Нанометровые размеры, а следовательно, маленькое число частиц в системе, затрудняет использование традиционных методов статистической физики. Сильная неравновесность системы не позволяет применять многие результаты равновесной физики плазмы, такие как, формула Саха. Высокая степень неидеальности плазмы на начальном этапе существования наноплазмы делает неприменимыми кинетические модели, основанные на уравнении Власова.

Все известные автору экспериментальные работы по наноплазме обладают одним общим, по всей видимости, неустранимым на сегодняшний день изъяном. В работах не измеряется напрямую динамика изменения температуры, плотности и степени ионизации наноплазмы. В силу малых размеров и малых времен существования системы эти измерения не были проведены, и представляются невыполнимыми на данном этапе развития экспериментальной техники. По сути, доступными для прямого измерения в эксперименте остаются только регистрация выхода различных частиц и излучения, а также параметры этих частиц (распределения по энергиям, зарядам, угловые распределения и т.д.). Это создает дополнительные сложности для теоретических моделей.

Перечисленные выше свойства наноплазмы и доступные экспериментальные данные определяют методы её исследования. Естественным выходом в данной ситуации является применения первопринципного компьютерного моделирования. В этой работе за основу взят классический метод молекулярной динамики (МД). Была написана программа МД моделирования, оптимизированная для исследования неидеальной плазмы. С ее помощью проведено исследование различных процессов в кластерной наноплазме. На основе численных результатов сделаны качественные выводы о физике явлений в наноплазме, а также предложены теоретические модели наблюдаемых явлений.

Следует отметить, что в этой работе не предпринимается попыток охватить всё разнообразие сложных процессов в наноплазме, а основное внимание сосредоточено на процессе потери электронейтральности, термоэлектронной эмиссии из невырожденной и нерелятивистской наноплазмы, а также её оптических свойствах. Эти цели прямо следуют из представленной научной и практической значимости, а также доступных методов исследования. Термоэлектронная эмиссия и оптические свойства наноплазмы в первую очередь определяются свойствами электронной подсистемы и тесно связаны между собой. Оптические свойства определяют, как именно будет поглощаться лазерное излучение, энергия которого идет, в том числе, и на создание электронов эмиссии, а наличие

некомпенсированного заряда меняет распределение электронов в системе, тем самым, меняя её оптические свойства. Важной особенностью поставленных задач является то, что в первом приближении они могут быть рассмотрены в отрыве от остальных явлений в наноплазме, таких как ионизация, рекомбинация или излучение.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи:

1. Разработка комплекса программ МД моделирования неидеальной плазмы, имеющего достаточное быстродействие и точность вычислений для моделирования динамики электронов в наноплазме на временах до единиц пикосекунд.
2. Исследование с помощью МД моделирования частоты и декременты затухания основных мод электронных колебаний в неидеальной кластерной наноплазме в зависимости от размера кластера, электронной плотности и температуры. Определение влияния распределения электронной плотности в ионизированном нанокластере на отклонение частот колебаний от результатов теории Ми.
3. Построение теоретической модели электронной эмиссии из наноплазмы. Сравнение результатов данной модели с данными компьютерного моделирования и экспериментальных работ.
4. Исследование спектра флуктуаций термодинамических величин в равновесной неидеальной плазме.

Общими для вышеперечисленных задач будут методы и подходы к их решению. Все они относительно удобны для компьютерного моделирования методом классической молекулярной динамики. Связующей нитью являются и методы анализа данных моделирования, которые основываются на статистической физике заряженных частиц и в особенности на теории линейного отклика. Теория



линейного отклика гарантирует связь между флуктуациями величин в системе и откликом на внешнее воздействие. Масштаб флуктуации изменяется как  $1/\sqrt{N}$ , где  $N$  число частиц в системе. Особенно возрастает роль флуктуаций с уменьшением системы до нанометрового масштаба. Многие исследователи мотивируют этим повышенный интерес к исследованию флуктуаций термодинамических величин в различных системах. Именно поэтому эта работа включает попытку исследования флуктуаций термодинамических величин в плазме.

В результате выполнения работы был разработан комплекс программ, позволивший на два порядка увеличить скорость расчётов в МД по сравнению с имевшимися аналогами и, тем самым, увеличить размер исследуемых систем до значений, недоступных ранее для прямого МД моделирования. Программа позволяет моделировать системы размером до  $2 \cdot 10^5$  частиц, в то время как однопроцессорные коды, существовавшие ранее, позволяли проводить расчеты в системах, размеры которых не превышали несколько тысяч частиц [8].

На момент написания программы это была первая реализация классической молекулярной динамики на графических ускорителях, оптимизированная для моделирования неидеальной плазмы. Написанная программа позволила получить данные об оптических свойствах наноплазмы в ранее недоступном для моделирования диапазоне размеров и температур системы. Накопленные с помощью моделирования качественные знания о физике наноплазмы позволили вывести аналитические формулы для зависимости частот колебаний от профиля электронной плотности, систему дифференциальных уравнений, описывающую эмиссию электронов, а также формулу для зависимости конечной температуры кластера от начальных параметров. На их основе удастся объяснить форму спектра электронной эмиссии из наноплазмы. Впервые представлены спектры флуктуаций давления в простейшей модели неидеальной плазмы “Кулон с отсечкой”. Дано обоснование потери точности вычислений в таких системах на основании статистической физики сильно связанных систем.

Материалы диссертации опубликованы в 22 печатных работах, из них 4

статей в рецензируемых журналах из списка ВАК [13–16], 2 статей в сборниках трудов конференций и 16 тезисов докладов.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 94 страниц, из них 75 страницы текста, включая 20 рисунков. Библиография включает 76 наименований на 7 страницах.

В первой главе содержится краткий обзор основных работ, использованных в диссертации, а также, опираясь на них, дается краткое введение в физику рассматриваемых явлений, приводятся основные определения и базовые теоретические сведения. Литературный обзор содержит введение в метод молекулярной динамики и методы анализа результатов компьютерного моделирования.

Вторая глава посвящена созданию программного комплекса для МД моделирования неидеальной плазмы. Подробно обоснован выбор примененных технических решений. На тестовых примерах проанализирована его производительность. Это раздел не содержит физических результатов, а посвящен созданию инструмента для их получения и может быть пропущен читателем заинтересованным лишь в физических результатах.

Третья глава посвящена исследованию оптических свойств нанокластеров. В ней дана детальная постановка задачи. Подробно описаны применённые методы моделирования и представлены результаты для частот и затуханий основных колебательных мод кластера в зависимости от размера и плотности кластера. Далее следует вывод формулы для зависимости частоты колебаний от формы электронного профиля и сравнение её с МД результатами. Раздел заканчивается обсуждением результатов и обобщениями полученными на основании формулы.

Четвертая глава посвящена исследованию термоэлектронной эмиссии из наноплазмы. В ее начале представлен вывод системы дифференциальных уравнений, описывающих величину тока эмиссии и уносимую им энергию. Далее полученная модель сравнивается с результатами компьютерного моделирования

других авторов. В следующем подразделе выводится упрощенная формула, являющаяся следствием из предложенной модели, которая связывает начальную и конечную температуру в системе, приводится ее сравнение с результатами МД расчетов. В последнем подразделе представлено сравнение результатов модели с экспериментом и обсуждение полученных результатов.

В пятой главе обсуждаются флуктуации давления в неидеальной плазме. Основное внимание уделено точности и различным особенностям исследования флуктуаций давления в неидеальной плазме. Вторая половина главы содержит полученные на основе МД моделирования спектры колебаний давления и их сопоставление с теоретическими моделями.

## Глава 1

## Обзор литературы

**1.1. Исследования неидеальной электрон-ионной плазмы**

Работа в целом посвящена физике неидеальной кластерной наноплазмы, образующейся при воздействии коротких лазерных импульсов на наноразмерные мишени. Обзор работ по физике наноплазмы, описание особенностей наноплазмы по сравнению с пространственно однородной плазмой содержится в следующем разделе. Прежде чем перейти к работам по наноплазме в данном разделе будут даны краткие сведения о неидеальной электрон-ионной плазме [11, 12, 17].

В данной работе слово “плазма” мы будем понимать в широком смысле. Плазмой будем называть ионизированное вещество, в котором кулоновское взаимодействие заряженных частиц сильно влияет на его свойства.

Плазма состоит из ионов электронов и нейтральных атомов. Основными характеристиками плазмы является температура, плотность частиц и средняя степень ионизации ионов. Несмотря на наличие заряженных частиц, плазма в целом, как правило, остаётся электронейтральной, то есть имеет место равенство

$$n_e = \langle Z \rangle n_i, \quad (1.1)$$

где  $n_e$  и  $n_i$  — концентрации электронов и ионов соответственно, а  $\langle Z \rangle$  — средняя степень ионизации ионов. Даже малое нарушение этого свойства приводит к возникновению огромных кулоновских полей, которые стремятся восстановить электронейтральность. Поэтому подавляющее большинство плазменных систем обладают свойством квазинейтральности.

Кулоновские силы, действующие между ионами и электронами, являются дальнедействующими (медленно убывают с расстоянием). Это приводит к

тому, что в отличие от газа, плазме в большей степени присущи коллективные явления. Одно из таких явлений — продольные колебания пространственного заряда (ленгмюровские колебания). Частоту этих колебаний называют плазменной частотой

$$\omega_{\text{pl}} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}}. \quad (1.2)$$

Она играет определяющую роль при взаимодействии лазера с плазмой, так как при совпадении плазменной частоты с частотой лазера происходит резонансное поглощение излучения.

Для описания свойств плазмы удобно ввести понятие сферы Дебая. Она характеризуется двумя связанными величинами — радиусом  $r_D$  и числом частиц  $N_D$  в ней:

$$r_D = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi n_e e^2}}, \quad (1.3)$$

$$N_D = (4\pi/3) n r_D^3. \quad (1.4)$$

Традиционно радиус Дебая вводят как расстояние, на котором экранируется действие электрического поля отдельного заряда в квазинейтральной среде. Но у этой величины есть и другие физические смыслы, например,  $r_D$  — это расстояние, которое проходит электрон с тепловой скоростью за период плазменных колебаний, поэтому  $r_D$  служит ограничением снизу на длину ленгмюровских волн.

Согласно книге [11] величина  $1/N_D$  — фундаментальный параметр плазмы. Плазма называется идеальной если  $N_D \gg 1$ . Он играет роль малого параметра при теоретическом описании неидеальной плазмы. В идеальной плазме кинетическая энергия частиц оказывается много больше энергии кулоновского взаимодействия. Оказывается, что

$$N_D \sim (E_{\text{kinetic}}/E_{\text{coulomb}})^{3/2}. \quad (1.5)$$

Параметром неидеальности плазмы мы будем называть величину

$$\Gamma = N_D^{-2/3} = \left(\frac{4\pi n_e}{3}\right)^{1/3} \frac{e^2}{k_B T}. \quad (1.6)$$

По своему физическому смыслу это безразмерная величина, характеризующая отношение между энергией кулоновского взаимодействия и кинетической энергии частиц

$$\Gamma \sim \frac{E_{\text{coulomb}}}{E_{\text{kinetic}}}. \quad (1.7)$$

Условие  $N_D \gg 1$  не всегда выполняется для плазмы, образованной в результате взаимодействия лазерного излучения с веществом. Концентрации электронов в ней могут достигать  $\approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . Такая плазма оказывается существенно неидеальной с характерными значениями  $\Gamma = 0.1 - 10$ .

С ростом параметра неидеальности плазма перестает быть бесстолкновительной, возрастает роль столкновений. При  $\Gamma > 1$  понятие парных взаимодействий теряет смысл, а в системе преобладают многочастичные взаимодействия. С ростом  $\Gamma$  уменьшается радиус сферы Дебая. Когда  $r_D$  становится меньше межчастичного расстояния, данная величина перестает быть радиусом экранирования.

В этой работе будет рассматриваться только невырожденная нерелятивистская плазма. Это означает, что должны выполняться следующие три условия:

$$\Theta = \frac{k_B T}{\varepsilon_F} = \frac{2m k_B T}{(3\pi^2 n_e)^{2/3} \hbar^2} > 1, \quad (1.8)$$

где среднее межчастичное расстояние  $r_s$  должно быть велико по сравнению с длиной волны Де-Бройля для электрона

$$r_s > \hbar / (m_e k T_e)^{1/2}. \quad (1.9)$$

Кинетическая энергия электронов должна быть мала по сравнению с их энергией покоя

$$E_e \ll m_e c^2. \quad (1.10)$$

Плазма с высокими степенями неидеальности для которой выполнены три приведенных выше неравенства называется классической неидеальной плазмой.

Равновесное распределение электронов по энергиям в такой плазме Максвелловское:

$$f_E = 2\sqrt{\frac{E}{\pi(kT)^3}} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right]. \quad (1.11)$$

Однако, последнее верно с существенной оговоркой: максвелловское распределение — это равновесное распределение электронов по энергиям. Лазерная плазма как правило существенно неравновесная, поэтому здесь на первый план выходит вопрос о скорости установления равновесного распределения. Этот вопрос подробно рассмотрен в обзоре [18], где показано, что распределение для малых энергий мало отличается от равновесного на временах порядка обратной частоты межчастичных столкновений, но хвост распределения устанавливается экспоненциально долго.

## 1.2. Кластеры и наноплазма

Физика наноплазмы — молодая быстро развивающаяся область науки. Наноплазму можно просто рассматривать как пространственно ограниченную плазменную среду нанометровых размеров. Более точное определение и связанные с ним ограничения можно найти в статье [5]. Интерес к этому вопросу вызван экспериментами по взаимодействию лазерного излучения с наноматериалами, такими как нанокластеры, наностержни, нанопроволоки и т. д. Однако есть много других источников наноплазмы. Взаимодействие интенсивных потоков энергии с объемным веществом может привести к образованию достаточно мелких фрагментов. Примером такого явления является лазерная абляция [19]. Во всяком случае, результатом является наноразмерный объект с плотностью близкой к твердотельной, относительно высокой электронной температурой и степенью ионизации. Пример показан на рис. 4.1.

Отличительной особенностью любых наноматериалов является чрезвычайно высокая роль поверхностных эффектов. Это, как правило, и является причиной их уникальных свойств. В случае наноплазмы это свойство выражается

в поведении электронной подсистемы. Общее число свободных электронов в системе составляет  $10 - 10^7$ . Значительная их часть находится вблизи поверхности. Из-за высокой температуры электроны покидают поверхность наноплазмы. Это приводит к нарушению электронейтральности.

Нескомпенсированный заряд в наноплазме приводит к появлению сильного электрического поля. Это влияет на скорость процессов ионизации-рекомбинации. Электрический потенциал делает возможным новый механизм генерации рентгеновских лучей [20]. Из-за электрического поля плотность электронов внутри наноплазмы изменяется. Это преобразование влияет на оптические свойства [13]. Значительный избыток плотности положительного заряда играет важную роль в динамике расширения наноплазмы. Отсутствие «квазинейтральности» является одним из основных различий между плазмой и наноплазмой.

Как и традиционная плазма, наноплазма быстро расширяется в отсутствие внешних полей. Характерные времена этого процесса определяются скоростью разлета ионов и составляют около нескольких пикосекунд. Поэтому наноплазма, находящаяся в вакууме, всегда является сильно неравновесной. Характерные времена динамики электронов на три порядка меньше и равны нескольким фемтосекундам. Можно считать, что расширение ионной подсистемы медленное по сравнению с процессами в электронной подсистеме. Исходя из этого, в многих моделях наноплазмы считается, что электронная подсистема находится в локальном равновесии. Ниже это предположение будет обсуждаться подробнее.

### **1.2.1. Экспериментальные работы по исследованию ионизированной наноплазмы**

Рост интереса к ионизированным лазером нанокластерам тесно связан с развитием, так называемых, “pump-probe” экспериментов. Характерную схему установки можно увидеть, например, в работе [21]. Такие эксперименты дают возможность первому лазерному импульсу передать изучаемому объекту некото-



рую энергию (pump) и, тем самым, измерить параметры взаимодействия нагретого объекта со вторым лазерным импульсом (probe). Изменение параметров и задержки между первым и вторым импульсом позволяет получить информацию о тех или иных свойствах объекта.

Во последние десятилетия двадцатого века было открыто много различий в механических, химических, электродинамических свойствах нанокластеров и однородного вещества. Это стимулировало исследования плазмы, полученной после ионизации металлических нанокластеров, а “pump-probe” эксперименты оказались хорошим инструментом для изучения оптических свойств такой плазмы.

В работе [21] изучался выход заряженных частиц из нанокластеров свинца и платины в зависимости от задержки между двумя лазерными импульсами мощностью  $1.2 \cdot 10^{15}$  Вт/см<sup>2</sup>. Основным результатом этой работы можно назвать то, что она явно демонстрирует, что существует интервал значений задержек, на котором наблюдается резкое повышение выхода заряженных частиц, а значит, и коэффициента поглощения второго лазерного импульса.

Продолжением этой работы стала статья [22]. В ней представлены результаты экспериментального исследования степеней ионизации йонов в кластерах, а также предлагается ряд технических решений по увеличению точности и информативности экспериментов.

В статье [23] представлены результаты измерений зависимости выхода электронов и ионов из кластеров серебра в зависимости от задержки между двумя лазерными импульсами. Основные результаты этой статьи будут важны для интерпретации результатов, полученных в данной работе. Из рисунков, приведенных в этой статье, видно, что при определенной задержке между импульсами достигается максимум коэффициента поглощения второго импульса. В этой работе показано, что достижимы сравнительно высокие КПД передачи энергии лазерного импульса веществу. Именно на основе этого результата можно утверждать, что ионизованные лазером нанокластеры могут стать основой

для промышленных генераторов заряженных частиц и жесткого рентгеновского излучения. Это в свою очередь послужило мотивацией для настоящей диссертационной работы.

В работе [24] показано, что ионизованный кластер взаимодействуя с поляризованным лазерным лучом намного интенсивнее излучает в плоскости поляризации по сравнению с другими направлениями. Основные результаты этой статьи будут важны для интерпретации результатов, полученных в данной работе.

В работах [23, 24] качественно было высказано предположение о том, что резкое увеличение коэффициента поглощения связано с резонансным эффектом, а именно совпадением частоты лазера и частоты собственных колебаний электронной подсистемы кластера. Однако, нужно понимать, что график зависимости выхода ионов от задержки между импульсами позволяет лишь косвенно судить о зависимости коэффициента поглощения от частоты лазерного импульса. Эта зависимость будет подробно обсуждаться в дальнейшем. В этом смысле особого внимания заслуживает работа [25]. В ней напрямую измерена зависимость коэффициента поглощения от частоты излучения. В этой статье представлены результаты измерений для кластеров размером до 100 атомов. На основе полученных данных было высказано предположение о том, как меняется зависимость коэффициента поглощения от частоты с ростом размера от систем с 20 атомами до случая непрерывной среды.

### **1.3. Метод молекулярной динамики для неидеальной плазмы**

#### **1.3.1. Метод молекулярной динамики**

Молекулярная динамика — это математическая модель движения атомов и молекул в веществе, часто используемая для компьютерного моделирования.

В этой модели частицы считаются массивными точками. Для каждой частицы записывается уравнение движения Ньютона

$$\begin{cases} m_i \frac{d\vec{v}_i(t)}{dt} = \vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \\ \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} = \vec{v}_i(t), \\ \vec{r}_i(t=0) = \vec{r}_i^0, \vec{v}_i = \vec{v}_i^0, i = 0 \dots N. \end{cases} \quad (1.12)$$

В результате численного решения системы (1.12) мы получаем траектории движения всех частиц в системе.

Поведение такой системы полностью определяется выбором потенциала взаимодействия, который связан с силой уравнением

$$\vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{\partial U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}. \quad (1.13)$$

В зависимости от выбора потенциала система уравнений (1.12) может описывать совершенно различные физические системы. Например, потенциал Леннарда-Джонса хорошо моделирует газ, а потенциал погруженного атома (Embedded Atom Method, EAM) применяется для моделирования металлов. Потенциал, как правило, является эмпирическим.

Основная проблема метода МД в его огромной вычислительной сложности. Практически, решить конкретную физическую задачу, зачастую, можно только с использованием технологий параллельного программирования. Ниже приведена классификация потенциалов молекулярной динамики. Отдельно рассмотрены потенциалы, используемые в данной работе, на предмет их соответствия рассматриваемой физической системе, а также их вычислительной сложности.

### 1.3.2. Классификация потенциалов межчастичного взаимодействия и особенности их программирования

Как уже говорилось выше, взаимодействие частиц в системе полностью определяется заданными потенциалами. В методе молекулярной динамики при-

нято делить потенциалы на парные и многочастичные. Парным называется потенциал в котором энергия взаимодействия (а значит и сила) между двумя частицами зависит только от координат этих двух частиц

$$U(\vec{R}) = \sum_k U^{ext}(t, \vec{\nu}_k, \vec{r}_k) + \sum_{i<j} \Phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j), \quad (1.14)$$

где  $\sum_k U^{ext}(t, \vec{\nu}_k, \vec{r}_k)$  – энергия взаимодействия с внешним полем, которое действует на каждую частицу независимо,  $\sum_{i<j} \Phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  – парная часть потенциала.

Многочастичным называется потенциал, в котором энергия взаимодействия (а значит и сила) между двумя частицами существенно зависит от координат других частиц (1.15)

$$U(\vec{R}) = \sum_k U^{ext}(t, \vec{\nu}_k, \vec{r}_k) + \sum_{i<j} \Phi(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{i<j<k} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (1.15)$$

где  $\sum_{i<j<k} U(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots$  – многочастичная часть потенциала.

Потенциалы взаимодействия двух частиц могут иметь различные асимптотики при стремлении расстояния между ними в бесконечность. По этому признаку их принято делить на дальнодействующие и короткодействующие. Если расстояние между частицами, при котором взаимодействие между ними становится пренебрежимо малым, много меньше характерных линейных размеров системы, то такой потенциал называется короткодействующим. Реальные размеры моделируемых систем таковы, что потенциалы, имеющие асимптоту с мажорантой  $1/r^3$ , принято называть короткодействующими, в обратном случае потенциалы называют дальнодействующими.

Описанная выше классификация играет ключевую роль при программной реализации потенциала. Для каждого типа применяются различные параллельные алгоритмы, поэтому вычислительная сложность моделирования напрямую зависит от типа потенциала. Самыми простыми, обычно, являются парные короткодействующие потенциалы.

## Потенциал Леннарда-Джонса

Потенциал Леннарда-Джонса [6] относится к классу парных короткодействующих потенциалов, является одним из самых распространенных потенциалов молекулярной динамики и реализован практически во всех стандартных молекулярно-динамических пакетах. Потенциал часто используется для аппроксимации силы Ван-дер-Ваальса и задается формулой

$$U(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right), \quad (1.16)$$

из-за которой часто называется “потенциалом 12-6“. Характерный вид потенциала отражен на рисунке 1.1. Потенциал Леннарда-Джонса не применяется для задач физики плазмы или конденсированного вещества. В данной работе этот потенциал используется для первоначального сравнения эффективности реализации алгоритмов молекулярной динамики на графических ускорителях.

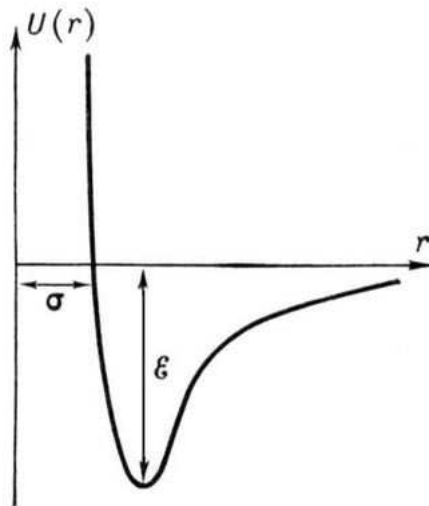


Рис. 1.1. Потенциал Леннарда-Джонса в зависимости от расстояния между частицами.

## Потенциал электрон-ионного взаимодействия

Электростатическое взаимодействие между заряженными частицами описывается потенциалом Кулона

$$U(r) = k \frac{q_1 q_2}{r}. \quad (1.17)$$

В молекулярной динамике этот потенциал хорошо описывает поведение системы, когда частицы находятся на достаточном расстоянии друг от друга. Однако, когда разноименно заряженные частицы находятся близко, поведение системы становится физически неправильным, так как возникают бесконечные силы притяжения, и бесконечные энергии взаимодействия, которые противоречат квантовой механике, согласно которой энергия взаимодействия протона и электрона не может быть меньше энергии основного состояния атома водорода  $-13.6$  эВ. Для учёта квантовых эффектов на близких расстояниях применяются различные потенциалы электрон-ионного взаимодействия с квантовыми поправками на близких расстояниях. Один из таких потенциалов изображен на рисунке 1.2.

В настоящей работе для моделирования ионизованных наноразмерных кластеров применялся потенциал, который ограничивает электрон-ионное взаимодействие на коротких расстояниях, сохраняя кулоновский характер этого взаимодействия на больших расстояниях

$$U(\vec{R}) = \sum_{i < j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erf} \left( \frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}} \right). \quad (1.18)$$

В этом случае сила, действующая на частицу с номером  $i$ , определяется выражением

$$\vec{F}_i = \sum_{j, j \neq i}^N \frac{r_{ij}}{r_{ij}^2} \left( \frac{2}{\sigma_{ij} \sqrt{\pi}} \exp \left( -\frac{r_{ij}^2}{\sigma_{ij}^2} \right) - \frac{1}{r_{ij}} \operatorname{erf} \left( \frac{r_{ij}}{\sigma_{ij}} \right) \right). \quad (1.19)$$

Подробно применимость потенциала (1.18) к моделированию лазерно ионизированных натриевых кластеров обсуждается в работе [26]. В рассматриваемой

нами задаче моделируются кластеры натрия, поэтому параметр  $\sigma_{ij}$  выбран таким, чтобы минимум потенциала взаимодействия был равен  $-5.1$  эВ, то есть энергии ионизации атома натрия.

Потенциал электрон-ионного взаимодействия является парным и далекодействующим. Что делает малоэффективным его распараллеливание на системах с разделяемой памятью. Для создания эффективного численного алгоритма предлагается использовать систему с общей памятью, а именно графические ускорители (ГУ). Мотивация такого выбора дана ниже.

### 1.3.3. Распараллеливание и вопросы программирования

Для теоретического исследования неидеальной плазмы широко применяется метод молекулярной динамики (МД). Он позволяет на уровне движения электронов и ионов исследовать элементарные процессы в плазме, такие как плазменные волны, электрон-ионная релаксация, взаимодействие излучения с плазмой и др. [27]. В то же время метод МД предъявляет высокие требования к производительности вычислительных систем и эффективности распараллеливания программ моделирования. Поэтому с момента создания молекулярная динамика неразрывно связана с высокопроизводительными вычислениями. История этого метода начинается с появления первых компьютеров [28]. Дальнейшее развитие вычислительной техники позволило усложнить применяемые молекулярной динамикой модели, а главное увеличить размер моделируемой системы [29].

Скорость работы программ МД моделирования ограничивает количество частиц в модели, что в свою очередь, ограничивает класс задач которые могут решаться с помощью этого метода. Поясним на примере МД моделирования металлов: моделируя системы, состоящие из десятков тысяч атомов, можно обсуждать свойства металла вдали от фазового перехода [30], системы из сотен тысяч атомов позволяют получить границы фазовых переходов [31], системы из десятков миллионов атомов позволяют исследовать такие свойства, как отколь-

ная прочность [32]. Именно поэтому столь важны задачи адаптации программ МД моделирования под новейшие вычислительные системы и сравнения их эффективности с уже имеющимися вычислительными комплексами.

В данной работе излагаются подходы к созданию программ для МД моделирования кластеров, ионизированных короткими лазерными импульсами. Число частиц в рассматриваемом типе кластеров составляет не более 1млн., что позволяет напрямую моделировать динамику электронов и ионов, учитывая взаимодействия отдельных частиц друг с другом, без применения приближения сплошной среды. Сравнительно небольшой размер системы позволяет разместить её в памяти одного ГУ, но необходимость усреднения по большому числу МД траекторий, а так же необходимость исследовать довольно широкий диапазон входных параметров требует параллельного использования большого числа ГУ.

Потенциал взаимодействия частиц в рассматриваемых системах является дальнедействующим, поэтому для расчета сил, действующих на частицы, неприменим метод списка ближайших соседей, используемый традиционно для короткодействующих потенциалов. Это делает задачу вычислительно тяжелой даже для сравнительно небольшого числа частиц в системе. Кроме того, необходимость знать координаты всех частиц системы для вычисления силы, действующей на одну частицу, делает неэффективным стандартный метод параллелизации МД программ (декомпозиция по пространству), применяемый на системах с распределенной памятью. В этом случае ГУ с общей памятью для всех потоков может быть существенно более эффективным. ГУ по сути применяется как математический сопроцессор.

В наше время поддержка ГУ появилась во многих широко известных пакетах молекулярно-динамического моделирования, таких как LAMMPS, NAMD, CHARMM, GROMACS и др. Вместе с тем были написаны пакеты программ, архитектура которых изначально ориентировалась на применение ГУ. Примером такого пакета служит HOOMD. В дальнейшем мы сконцентрируемся на



рассмотрении только тех пакетов, которые ориентированы на решение рассматриваемых нами физических задач.

Первые результаты по созданию ГУ программ для МД моделирования систем с простейшим потенциалом Ленарда-Джонса представлены в работах [33, 34]. Важно отметить, что это не первые статьи, в которых ГУ применяется для МД моделирования. Нами будут подробно рассмотрены именно они по трем причинам: эти статьи сублимируют опыт применения, ГУ опубликованный в ранних работах; программы, которые представлены в этих работах, демонстрируют намного большие ускорения по сравнению с их предшественниками; обе эти статьи, в отличие от предшественников, соответствуют появлению свободно распространяемой хорошо документированной и поддерживаемой программы.

В работе [34] описан пакет HOOMD (Highly Optimized Object-oriented Many-particle Dynamics). В этой статье подробно изучено быстроедействие различных частей программы МД моделирования, реализованной на ГУ. Обсуждаются вопросы, связанные с выбором параметров оптимального использования видеокарты. Данный пакет демонстрирует наилучшее ускорение, достигаемое на одном ГУ. Пакет обладает высокоуровневой объектно-ориентированной структурой кода, которая и позволяет оптимизировать внутрпрограммные процессы передачи данных и вычислений. Именно это по мнению автора и обуславливает высокую скорость работы HOOMD на ГУ. Однако, объем оперативной памяти ГУ ограничивает максимальный размер системы доступной для моделирования. Для HOOMD это ограничение составляет 1 млн. частиц на 1 Гб оперативной памяти. Это делает необходимым применять для практических расчетов несколько ГУ одновременно. Оказалось, что архитектура HOOMD не позволяет организовать эффективное распараллеливание программы на несколько ГУ.

Работа [35] описывает адаптацию пакета LAMMPS для применения на ГУ. Свободно распространяемый пакет с открытым кодом LAMMPS (Large-scale Atomic Molecular Massively Parallel Simulator) разрабатывается с середины 90-

годов Сандийской Национальной лабораторией США. Пакет изначально спроектирован для запуска задач на классических кластерах с использованием стандарта MPI. Он содержит очень богатую библиотеку потенциалов, различные граничные условия и мощный собственный скриптовый язык, поэтому является общепринятым для моделирования многих физических систем. LAMMPS уступает по скорости работы однокарточной версии HOOMD, но благодаря своей изначальной направленности на использование стандарта MPI, позволяет эффективно распараллеливать МД на большое количество ГУ. Работа [35] предлагает различные методы борьбы с недозагруженностью видеокарты. В частности, именно в этой работе предлагается использование нескольких потоков вычисления (threads) для определения силы, действующей на одну частицу.

В работе [13] показано, что очень похожие по математической постановке задачи МД моделирования различных физических систем могут оказаться различны с точки зрения их наилучших параллельных реализаций. В частности в этой работе продемонстрировано, что много частичные и парные потенциалы требуют принципиально различных приемов для их эффективной реализации на ГУ.

#### **1.3.4. Спектры случайных процессов и их применение для анализа молекулярно-динамических траекторий**

Методика исследования электрон-ионной наноплазмы, полученной после ионизации кластеров лазерными импульсом, подробно описана в [36]. Для моделирования используется метод МД с потенциалом электрон-ионного взаимодействия [26]. Поскольку целью настоящей работы было изучение динамики электронов, а отношение масс ионов и электронов является достаточно большим (41910 для ионов натрия), в проведенных расчетах ионы считаются неподвижными. При этом проводится усреднение по различным микроскопическим распределениям ионов в пространстве.

Начальное состояние наноплазмы определяется температурой электронов

и плотностью (пространственным распределением) ионов. Предыдущие исследования показали, что термическое равновесие в электронной подсистеме достигается достаточно быстро, поэтому отклонением распределения электронов по скоростям от максвелловского можно пренебречь.

Основной характеристикой, определяющей поглощение лазерного импульса в плазме, является динамическая проводимость [37]. Эта величина определяется, согласно теории линейного отклика, из автокорреляционной функции тока (АФТ), рассчитанной по скоростям частиц и усредненной по различным начальным моментам времени. Положения максимумов на спектре автокорреляционной функции тока (см. рис. 1.3) соответствуют основным модам электронных колебаний.

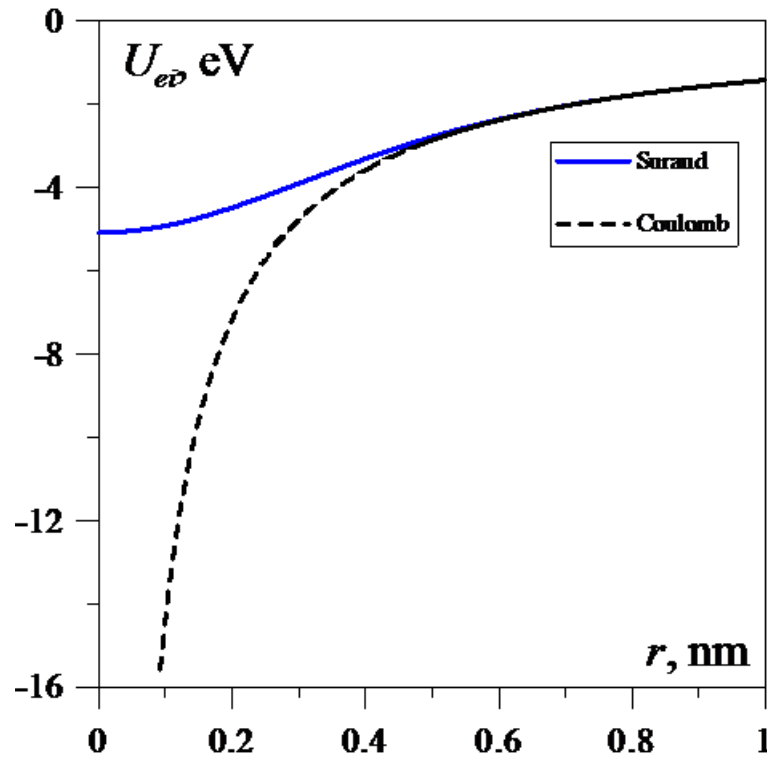


Рис. 1.2. Потенциал Кулона (пунктирная линия) и потенциал электрон-ионного взаимодействия с поправкой на малых расстояниях (сплошная линия)

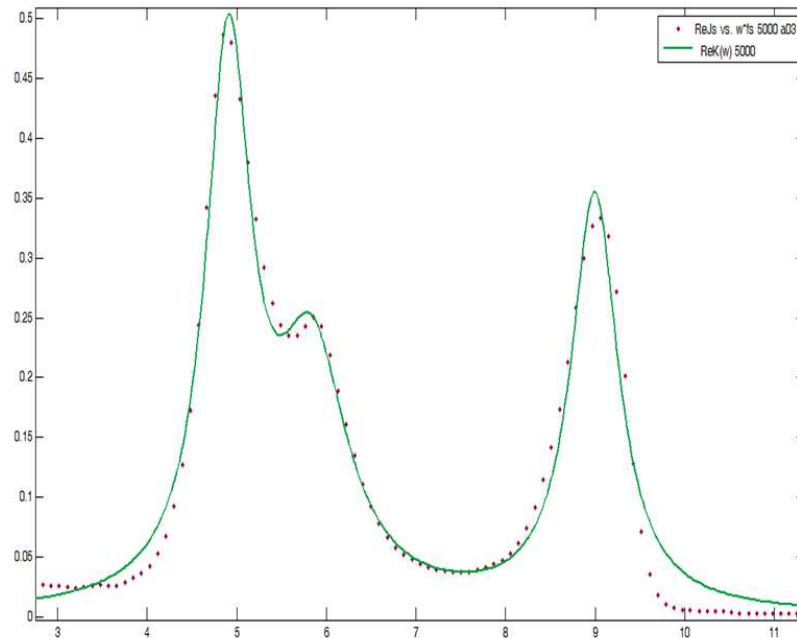


Рис. 1.3. Спектры автокорреляторов тока. Точки – результат численного эксперимента. Сплошная линия – интерполяция численных результатов

## Глава 2

# Программа моделирования неидеальной плазмы на графических ускорителях

Этот раздел будет посвящен созданию комплекса программ для моделирования неидеальной плазмы. Обсуждается основной инструмент, с помощью которого будут получены все результаты представленные в дальнейших параграфах. Основное внимание будет сконцентрировано на ускорении расчётов, однако, изложенные приёмы ускорения кода будут существенно опираться на физические особенности моделируемой системы. В частности мы увидим, что ключевую роль для выбора методов оптимизации программы играет вид потенциала межчастичного взаимодействия и размер системы. Показано, что для систем с высокой ролью дальнедействующих сил, таких как плазма, особенно эффективно применение систем с общей памятью.

В последнее время получили бурное развитие вычислительные машины, основанные на графических ускорителях (ГУ), которые представляют из себя совокупность большого количества простых вычислительных ядер (до 5120 на сегодняшний день), специализированных на математических операциях и объединенных общей памятью. Это обеспечивает высокую пиковую производительность. ГУ обладает шестью разновидностями памяти, каждая из которых имеет свои преимущества и недостатки. Для программиста доступен широкий набор инструментов низкоуровневого управления операциями с памятью, что позволяет эффективно оптимизировать работу ГУ под конкретную задачу.

В работе показано, что для моделирования плазмы эффективнее отказаться от традиционных для молекулярной динамики алгоритма подсчета сил, основанных на списке ближайших соседей и декомпозиции по пространству. Предлагаемая программа использует декомпозицию по частицам. Более того, показано, что для маленьких систем выгодно использовать несколько ядер на одну

частицу. На основе проведенного анализа для хранения интерполяционных таблиц потенциала и для таблиц содержащих координаты частиц используется текстурная память.

В работе проведено исследование скорости работы написанного комплекса программ. Алгоритм, разработанный для ГУ, позволил ускорить расчеты на два порядка по сравнению с одним ядром центрального процессора. Это позволило существенно увеличить размер систем и длины МД траекторий, доступных для моделирования. Программа позволяет моделировать системы размером до  $2 \cdot 10^5$  частиц, в то время как однопроцессорные коды, существовавшие ранее, позволяли проводить расчеты в системах, размеры которых не превышали пару тысяч частиц [8].

## **2.1. О роли потенциала межчастичного взаимодействия при выборе методов оптимизации программ**

Для короткодействующих потенциалов, как правило, применяют метод списка ближайших соседей [35]. Из-за того, что потенциал короткодействующий, взаимодействием частицы со всеми частицами, кроме некоторого списка ближайших, можно пренебречь. Вводится понятие радиуса обрезания – это максимальное расстояние, на котором взаимодействие между частицами считается ненулевым. Для каждой частицы формируется список ближайших соседей. Он состоит из частиц, расстояние до которых меньше радиуса обрезания, плюс некоторое буферное расстояние. Введение буферного расстояния необходимо, чтобы перестраивать список ближайших соседей не на каждом шагу молекулярной динамики, а раз в несколько МД шагов (МД шаг – это подсчет сил, действующих на все частицы, и один шаг численного интегрирования уравнений движения). Соотношение между необходимой частотой обновления списка и буферным расстоянием экспериментально подбирается таким, чтобы минимизировать время работы алгоритма при сохранении необходимой точности.

Общая схема алгоритма вычисления сил для короткодействующих потенциалов заключается в следующем: есть внешний цикл по всем частицам, внутри которого находится цикл по всем соседям конкретной частицы. Между частицей и каждым из её соседей попарно считается вклад соседа в силу, действующую на данную частицу. Вклады суммируются во внутреннем цикле. Таким образом, получается полная сила, действующая на каждую частицу. Очевидно, что оценка времени работы алгоритма —  $O(Nm)$ , где  $N$  — количество частиц в системе, а  $m$  — максимальная длина списка ближайших соседей. Но на хранение списков ближайших соседей необходимо много оперативной памяти, что иногда ограничивает применимость метода.

Чтобы распараллелить данный алгоритм, очевидно, следует разбивать внешний цикл на независимые участки, которые будут считаться в разных потоках. Возможно распараллеливание расчета отдельной траектории методами декомпозиции по пространству (domain decomposition) или декомпозиции по частицам (force decomposition). При декомпозиции по пространству отдельный вычислительный поток вычисляет силы, действующие на частицы находящиеся в определенной подобласти моделируемого пространства. При декомпозиции по частицам отдельный поток вычисляет силы, действующие на некоторое подмножество частиц, независимо от их взаимного расположения.

Системы с короткодействующим потенциалом удобно разбивать по пространству: один вычислительный поток получает частицы находящиеся в своей подобласти, плюс небольшой пограничный слой. К тому же, благодаря списку ближайших соседей, потоки обмениваются раз в период обновления списка, а не на каждом шагу. Эти особенности позволяют эффективно распараллеливать короткодействующие потенциалы на системах с разделяемой памятью (а именно к таковым относятся большинство современных вычислительных кластеров).

Для далекодействующих потенциалов при вычислении силы, действующей на одну частицу, необходимо знать координаты всех частиц (список ближайших соседей неприменим). Для вычисления всех сил необходимо  $O(N^2)$  операций,

что делает задачу вычислительно тяжелой даже для сравнительно маленьких систем. Необходимость знать координаты всех частиц каждому вычислительному потоку вызывает огромные накладные расходы на передачу по сети. Это делает неэффективным распараллеливание далекодействующих потенциалов на системах с разделяемой памятью. Альтернативой здесь является применение систем с общей памятью, а именно графических ускорителей, о которых далее пойдет речь.

## **2.2. Применение графических ускорителей в задачах компьютерного моделирования**

Графические ускорители в современных видеоадаптерах (видеокартах) играют роль сопроцессора, предназначенного для ускорения обработки выводимой на экран графики и анимации. Индустрия компьютерных игр стимулировала быстрое развитие архитектуры и технических характеристик графических ускорителей. В 2003 году пиковые производительности лучших видеокарт и центральных процессоров сравнялись. На сегодня лучшие ГУ в десятки раз превосходят лучшие центральные процессорные устройства (ЦПУ) по пиковой производительности. В настоящей работе ГУ использовался как математический сопроцессор к ЦПУ.

Распространению ГУ среди современных высокопроизводительных систем во многом способствовало появление сред программирования, таких как CUDA и OpenCL, предназначенных для создания и выполнения на ГУ программ, не связанных с обработкой изображений. Гибридные системы на основе ГУ зачастую показывают быстрое действие, в десятки или сотни раз превышающее производительность систем на традиционных процессорах. Однако, создание программ, эффективно использующих вычислительные возможности ГУ, является достаточно трудоемким процессом, требующим учета специфики аппаратной архитектуры, без которого производительность на конкретной задаче может



оказаться существенно меньше теоретического предела для данного устройства.

Важно отметить, что огромные ускорения достигаемые ГУ, это, в первую очередь, следствие разницы в архитектуре ГУ и ЦПУ. Во многом именно появление ГУ привело к пересмотру взглядов на оптимальные вычислительные архитектуры и стимулировало появление таких математических сопроцессоров, как MIS.

### **2.3. Обоснование применения графических ускорителей для молекулярно-динамических расчетов**

Независимо от выбранного потенциала, метод МД предъявляет высокие требования к производительности вычислительных систем. В наибольшей степени на скорость расчетов влияют число частиц в системе (размер моделируемой области), объем статистического усреднения и выбранный потенциал взаимодействия частиц. Таким образом, для получения достоверных и качественно новых результатов необходимо использовать высокопроизводительные вычислительные системы. Графические ускорители обладают огромной вычислительной мощностью и, к тому же, являются устройством с общей памятью, что делает их особенно удобными для реализации потенциала электрон-ионного взаимодействия. Так же потенциал электрон-ионного взаимодействия не использует список ближайших соседей, что снимает проблему нехватки оперативной памяти ГУ. Без этого производительность на конкретной задаче может оказаться в сотни раз меньше теоретического предела для данного устройства.

### **2.4. Реализация программы для моделирования неидеальной плазмы на графических ускорителях**

Формулы для потенциала (1.18) и силы (1.19) потенциала электрон-ионного взаимодействия содержат такие функции, как  $\text{erf}()$ ,  $\text{exp}()$ . Эти функции

вычисляются долго по сравнению простейшими арифметическими операциями. Поэтому в работе используются, предварительно построенные, интерполяционные таблицы для потенциала и силы. Для моделирования не нужен модуль вектора силы, а нужны лишь его проекции на координатные оси. Необходима не сила, как функция расстояния, а отношение силы к расстоянию между частицами. Для нахождения расстояния между двумя частицами необходимо вычислить величину

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}. \quad (2.1)$$

Во избежание необходимости для каждой пары частиц считать корень из квадрата расстояния, были построены интерполяционные таблицы для потенциала и отношения силы к расстоянию между частицами, как функции квадрата расстояния между частицами. Описанные выше оптимизационные шаги позволили исключить из вычислительного ядра все вычислительно тяжелые функции  $\text{erf}()$ ,  $\text{exp}()$ ,  $\text{sqrt}()$ .

Для хранения интерполяционных таблиц используется текстурная память, которая обладает двумя полезными особенностями: быстрым доступом по случайному целочисленному адресу и аппаратной линейной интерполяцией. На практике было установлено, что время работы программы слабо зависит от шага интерполяционной таблицы. Также было проверено, что относительная ошибка, вносимая за счет погрешности интерполяции, составляет менее  $10^{-8}$ .

Для распараллеливания используется декомпозиция по частицам: одна вычислительная нить (thread) рассчитывает силу действующую на одну частицу со стороны всех остальных.

Одним из важнейших вопросов был выбор типа памяти для хранения массива координат частиц. Книга [38] рекомендует использовать комбинацию глобальной и разделяемой памяти. Разделяемая память, по сути, используется как кэш для глобальной памяти, которая не имела аппаратного кэша на момент создания программы. Также был предложен алгоритм с использованием текстур-

ной памяти. Было реализовано обе версии алгоритма. Их сравнение показало равноценность алгоритмов с точки зрения быстродействия. Это легко объясняется тем, что текстурная память на современных ГУ обладает аппаратным кэшем (на момент выхода первого издания книги [38] текстурная память не кэшировалась).

Вычислительное ядро было интегрировано в свободно распространяемый пакет HOOMD, который подробно обсуждался в обзоре литературы. Это позволило совместить новые вычислительные возможности с встроенными функциями ввода, вывода и анализа данных.

## 2.5. Тесты производительности

Для оценки производительности различных реализаций потенциала электрон-ионного взаимодействия было проведено тестовое моделирование неидеальной плазмы, полученной в результате ионизации кластеров натрия, содержащих 50-20000 атомов. При проведении тестирования использовался кластер К-100 ИПМ РАН им.Келдыша, включающий 192 ГУ Nvidia Tesla C2050. Результаты ЦПУ версии программы, полученные на процессоре Intel Xeon E5520 (Nehalem). При тестировании сравнивались ЦПУ и ГУ версии встроенные в HOOMD. Результаты для гибридной системы, показаны на рис.2.1

Следует отметить, что в данных тестах моделировалась только динамика электронов, а ионы считались неподвижными, вследствие большого отношения масс. Такая постановка численного эксперимента оправдана, если речь идет об исследовании электронных колебаний, важных для расчета взаимодействия излучения с ионизованными кластерами.

В отличие от расчетов на ЦПУ, где максимальное число частиц составило 1000, применение ГУ позволило в 200 раз увеличить размер моделируемой системы и исследовать переход от системы с существенными размерными эффектами (кластер с 50 атомами) к практически однородной неидеальной плазме

(крупные кластеры).

### **2.5.1. Оптимизация работы программы для различных размеров систем**

Выбранный нами метод распараллеливания, как видно на рис.2.1, оказывается неэффективным для систем, в которых менее 5000 частиц. Красные кружки в этом диапазоне располагаются существенно выше прямой. Это означает, что программа работает медленней чем стоило ожидать при квадратичном масштабировании. Падение производительности объясняется неполной загруженностью ГУ для таких систем. В связи с этим были реализованы альтернативные версии программы, в которых несколько потоков вычисляют силу, действующую на одну частицу. Рассматривались только числа потоков, являющиеся степенями двойки, для того, чтобы избежать необходимость организовывать взаимодействие между потоками, которые принадлежат разным блокам. Были написаны варианты программы, использующие два, четыре, восемь и шестнадцать потоков на одну частицу.

На рис. 2.2 показаны графики зависимости времени выполнения одного шага молекулярной динамики от числа частиц в системе для каждой из версий программы. В результате тестирования было установлено, какая версия программы даёт большее ускорение при выбранном числе частиц. Окончательная версия программа использует наилучшую из реализация в зависимости от размеров моделируемой системы. Достигаемые ею ускорения в зависимости от числа частиц, а также ускорения для изначальной версии, которая использует один поток на одну частицу, показаны на рис. 2.3. Как видно из графиков, использование нескольких потоков на одну частицу позволило существенно повысить быстродействие программы (в 4 раза для наименьшего числа частиц).

## 2.5.2. Область применимости разработанной программы моделирования неидеальной плазмы

На рис. 2.1 прямые линии с равным наклоном, на которые асимптотически выходят зависимости времени исполнения одного шага МД от размера исследуемой системы, подтверждает, что ЦПУ и ГУ версия программы масштабируются как  $O(N^2)$ , где  $N$  — количество частиц в системе. Из рис. 2.3 видно, что максимальное ускорение, достигаемое на ГУ Tesla M2050, по сравнению с одним ядром CPU (Xeon E5520) составляет 100 раз. Это, в свою очередь, позволило в 100 раз увеличить размеры моделируемой физической системы. Достигаемое ускорение позволило перейти от моделирования систем размером порядка  $10^3$  частиц к системам, размером порядка  $10^5$  частиц. На доступные для моделирования системы налагает ограничение только быстроедействие программы. Реализация потенциала электрон-ионного взаимодействия, в отличие от короткодействующих потенциалов, использует лишь малую долю от оперативной памяти ГУ. Объем оперативной памяти карты не влияет на размеры доступных для моделирования систем.

Поскольку программа использует табличный способ задания взаимодействия между частицами, то программу легко адаптировать для физических моделей использующих различные кулон-подобные потенциалы. Для этого зачастую достаточно заменить подаваемый на вход программе файл с таблицей. Достаточно широкий класс доступных для реализации физических моделей, большой прирост производительности по сравнению с однопроцессорной версией и отсутствие какого-либо аналога в стандартных пакетах МД-моделирования делают программу оптимальной для решения различных задач физики неидеальной плазмы. Следующие разделы содержат результаты применения реализованного программного комплекса для исследования электронной динамики ионизированных лазером нанокластеров и флуктуаций термодинамических величин в плазме.

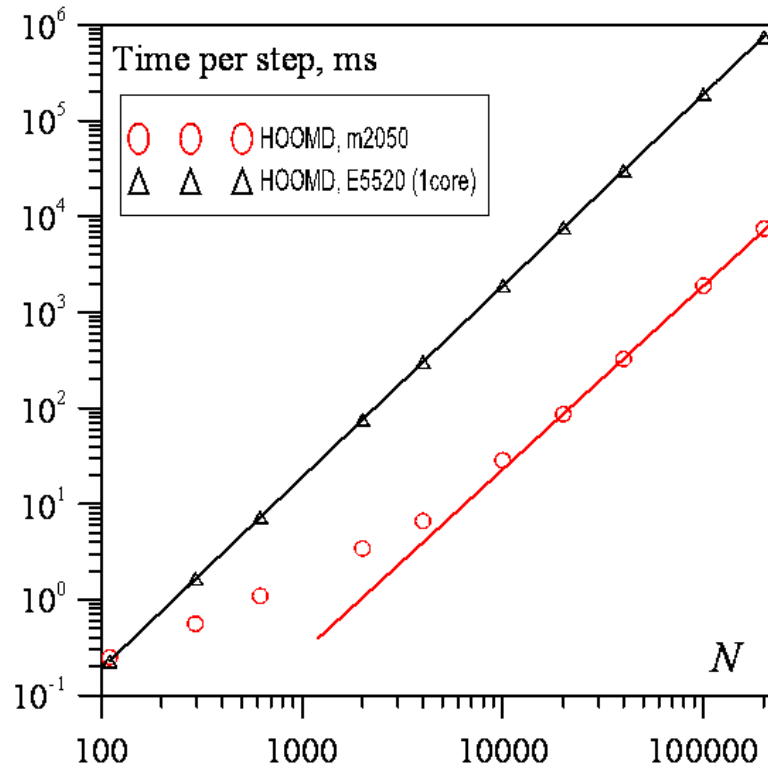


Рис. 2.1. Время выполнения одного шага МД в зависимости от числа частиц для потенциала электрон-ионного взаимодействия. Треугольники с вершиной вверх – ЦПУ версия, кружочки – ГУ версия.

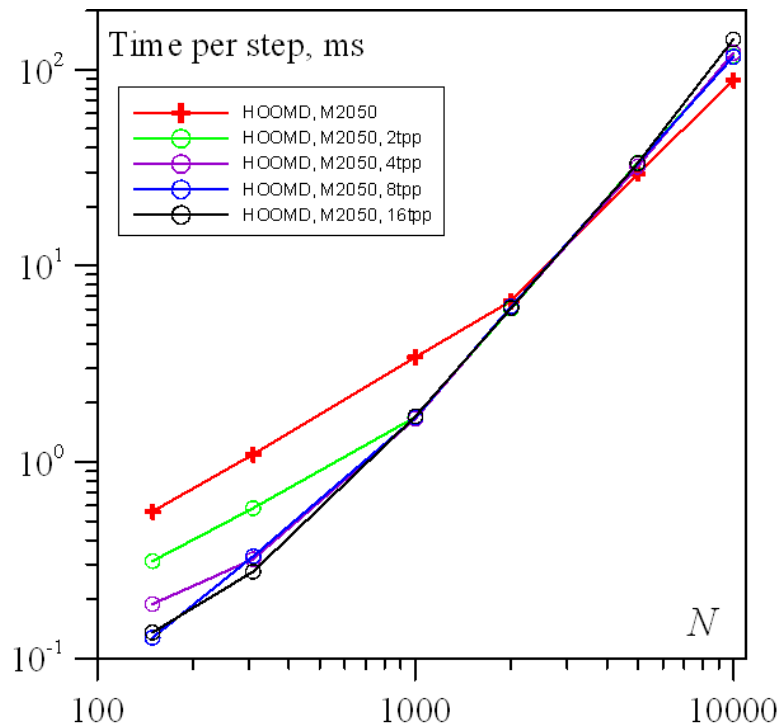


Рис. 2.2. Время выполнения одного шага МД в зависимости от числа частиц для потенциала электрон-ионного взаимодействия. Различные кривые соответствуют различным числам потоков (threads).

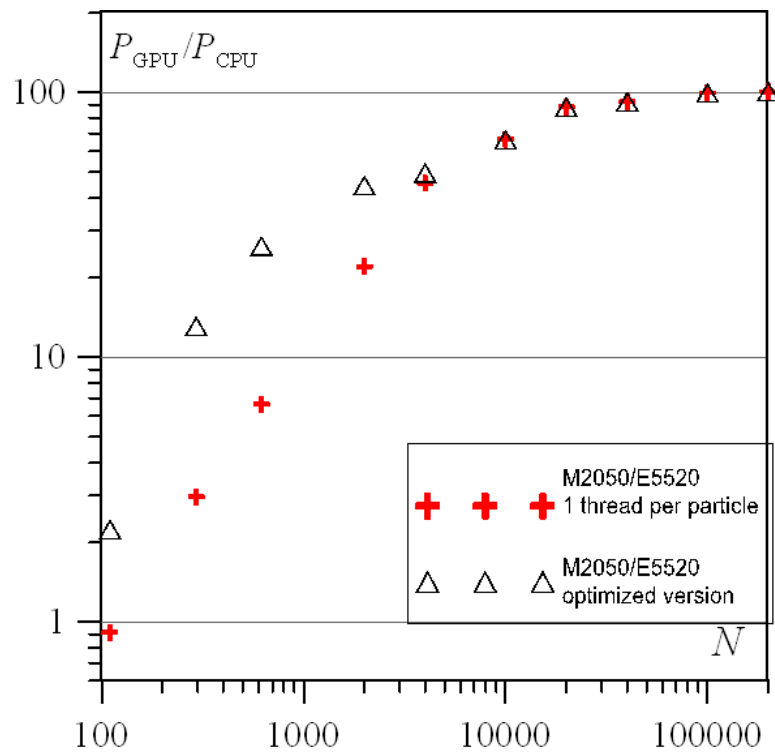


Рис. 2.3. Отношение производительности ЦПУ и ГУ для потенциала электрон-ионного взаимодействия в зависимости от числа частиц в системе. Крестики – однопоточная программа. Треугольники – многопоточная.

## Глава 3

# Колебания электронов в кластерной наноплазме

В данной главе исследуется динамика электронов в ионизованном нанокластере с неподвижными ионами. Такая модель выбрана вследствие большой разницы во временах электронной и ионной динамики. Так как данная работа направлена на исследование динамики в электронной подсистеме, то движением ионов в расчетах можно пренебречь. Аналогичная схема расчета использовалась в работах [8, 39–41]

С помощью метода МД проведено моделирование ионизованных кластеров различных температур размеров и плотностей. В них измерялись спектры собственных колебаний электронной подсистемы всего кластера и выделенной внутренней области. Согласно теории линейного отклика спектр автокорреляционной функции тока связан с оптическими свойствами кластера. Из анализа спектров получены частоты основных мод колебаний и их декременты затуханий в зависимости от плотности и размера кластера. Показано, что частота  $M_1$  расщепляется на два максимума, основной из них смещен в красную сторону. При расчетах для внутренней области кластера наблюдаются колебания на плазменной частоте, причем их роль становится доминирующей с увеличением размера кластера. Также была исследована зависимость полученных результатов от различных потенциалов электрон-ионного и электрон-электронного взаимодействия.

### 3.1. Метод моделирования

#### 3.1.1. Модель взаимодействия частиц

Рассмотрим классическую систему электронов и однократно ионизованных ионов, взаимодействующих друг с другом. Классическая молекулярная



динамика может учитывать некоторые квантовые явления в виде поправок в потенциалы взаимодействия частиц. Чтобы устранить кулоновскую особенность в нуле и приблизительно учесть квантовые эффекты, потенциалы взаимодействия электронов и ионов обычно корректируются на малых расстояниях [42, 43]. В [8, 39, 41, 44] был использован простой erf-подобный потенциал (см. Рис. 3.1)

$$U_{\alpha\beta}^{\text{erf}}(r) = \frac{q_\alpha q_\beta}{4\pi\epsilon_0 r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\lambda_{\alpha\beta}}\right), \quad (3.1)$$

где  $\alpha, \beta = \{e, i\}$ ,  $\lambda_{\alpha\beta} = 0.318$  нм. Это соответствует энергии ионизации натрия  $I_{\text{P}} = U_{\text{ei}}^{\text{erf}}(r \rightarrow 0) = -5.1$  эВ. В начальный момент времени все электроны размещены на ионах. Как показано на рис. 3.1, псевдопотенциал Плюмера  $U_{\alpha\beta}^{\text{Plum}} \sim q_\alpha q_\beta / \sqrt{r^2 + \sigma^2}$ , использованный в статье [45], имеет похожую форму.

В любом МД моделировании вопрос о адекватности выбора поправок не представляется тривиальным. В таких случаях разумно изучить влияние таких поправок на финальный результат. Для изучения влияния короткодействующих электрон-ионных взаимодействий на динамику электронов дополнительные проведены дополнительные расчеты со следующей модификацией потенциала электрон-ионного взаимодействия [46]

$$U_{ei}^{\text{rep}}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} (1 - Ae^{-\alpha r}), \quad (3.2)$$

где  $A = 2.685$ ,  $\alpha^{-1} = 0.366 \text{ \AA}$ . Это так называемый потенциал Хеллманна, имеющий отталкивающую часть на близких расстояниях (рис. 3.1). Конкретные параметры для однократно ионизованного натрия взяты из книги [46]. Следует отметить, что на больших расстояниях все рассматриваемые псевдопотенциалы имеют кулоновскую асимптотику.

### 3.1.2. Основные параметры моделирования

После быстрой ионизации атомов кластера лазерным импульсом следует дальнейшее расширение кластера из-за кулоновского отталкивания между

ионами (кулоновский взрыв). В этой главе мы фокусируемся на колебаниях электронов на ранней стадии кластерного расширения. В отличие от [44, 45] мы не моделируем первоначальную кластерную ионизацию лазерным импульсом, а рассмотрим систему с предыонизацией. Как уже отмечалось в обзоре литературы, степени ионизации ионов могут существенно отличаться от равновесных значений и сильно меняться в зависимости от размера и материала кластера, а также от параметров первого лазерного импульса.

Процесс рекомбинации является медленным по сравнению с характерными временами колебаний электронной подсистемы [47]. В [8] также показано, что расширение ионов является медленным по сравнению с динамикой электронов. Это позволяет считать при исследовании колебаний электронной подсистемы, что степень ионизации и плотность ионов постоянна и заранее известна. Для получения результатов, представленных в этой главе, используется, так называемая, схема “Restricted MD” (RMD) [39]. Вместо моделирования кулоновского взрыва [26] рассматривается снимок ионной подсистемы, который соответствует определенному моменту кластерного расширения. Далее рассчитывается динамика электронов с замороженными ионами в адиабатическом приближении.

Изначально все ионы помещены в вершины икосаэдрической кристаллической решетки с малыми случайными смещениями. Амплитуда смещения ионов задается параметром  $\alpha \in [0; 1]$ , который контролирует близость к идеальной кристаллической структуре. Координаты ионов (для всех направлений) в идеальном и неупорядоченном кристаллах связаны уравнением

$$x' = x + \frac{1 - \alpha}{2} L \xi, \quad (3.3)$$

где  $\xi$  - случайная величина равномерно распределенная в  $[0; 1]$ , а  $L$  - постоянная решетки. Таким образом, минимально возможное расстояние между ионами составляет  $\alpha L$ . Для приведенных ниже результатов значение  $\alpha$  принимается равным 0.7, если не указано иное. Обсуждается влияние этого параметра на результаты.

Моделирование показывает [8], что на ранних этапах кластерного расширения ( $< 1$  пс) сферическая форма сохраняется, а возможные гидродинамические неустойчивости, приводящие к деформации формы, развиваются в более длительных временных масштабах. Поэтому использование сферической или почти сферической формы кластера в нашей модели оправдано.

Уравнения движения для электронов интегрируются по схеме Верле второго порядка точности с шагом по времени 3,2 аттосекунд для *erf*-подобного потенциала и 0.3 для потенциала с отталкиванием. Граничные условия не применяются. Электроны, которые оказались в процессе моделирования за 20 радиусов кластера от центра кластера, считаются вылетевшими из кластера (внешняя ионизация).

Система приводится в равновесие с заданной температурой  $T$  с использованием термостата Ланжевена. По мере достижения теплового равновесия и стабильного заряда кластера  $Z$  термостат выключается, а далее для адиабатической системы рассчитывается МД траектория. Наконец, наши результаты усредняются по ансамблю ионных конфигураций, созданных различными случайными смещениями ионов из исходных решеток. Из-за сильной неустойчивости Ляпунова микроскопические состояния электронов для различных ионных конфигураций быстро становятся статистически независимыми, но эти состояния по-прежнему идентичны с макроскопической точки зрения [48].

## 3.2. Спектры автокоррелятора тока и их связь с оптическими свойствами наноплазмы

Электронные колебания в равновесной электронной подсистеме с замороженными ионами анализируются путем вычисления автокорреляционной функции (АФ)  $\langle J^z(t + \tau) J^z(t) \rangle_t$ , где  $J^z(t)$  компонента полного тока в системе по оси  $z$ . Индекс  $t$  означает усреднение по времени. Преобразование Фурье от автокорреляционной функции тока (АФТ)  $\langle J^z; J^z \rangle_\omega$ , согласно теории линейного отклика,

связано с диэлектрической проницаемостью и проводимостью плазмы [49]

$$\sigma(\omega) = \beta\Omega_0 \langle J^z; J^z \rangle_\omega, \quad \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi i\sigma(\omega)/\omega, \quad (3.4)$$

где  $\Omega_0$  объем системы и  $\beta = 1/(k_B T)$ . Диэлектрическая функция  $\varepsilon(\omega)$  определяет оптические свойства ионизированного кластера, в частности, поглощение второго лазерного импульса, которое может быть измерено экспериментально.

Удобно ввести безразмерный АФ-спектр [50]:

$$K(\omega) = \frac{\omega_{\text{pl}} \langle \mathbf{J}; \mathbf{J} \rangle_\omega}{\langle \mathbf{J}^2 \rangle} = \frac{\sigma(\omega)}{\epsilon_0 \omega_{\text{pl}}}, \quad (3.5)$$

где  $\mathbf{J}$  полный ток в системе и  $\omega_{\text{pl}} = \sqrt{e^2 n_e / (\epsilon_0 m_e)}$  — плазменная частота.

Такая же методика расчета использовалась в [41], где дополнительно вычислялась пространственно разрешенная (билокальная) АФ, которая может описывать не только колебательные моды с переменным полным дипольным моментом, но также хорошо известные моды с нулевым средним дипольным моментом, такие как дыхание, вращение и т.д.

Для расчета АФТ усреднение выполняется по времени и по ансамблю из нескольких (до 15-ти) МД траекторий, которые стартуют с немного разных положений ионов, как описано выше. Поскольку статистическая ошибка пропорциональна  $(MN)^{-1/2}$ , где  $N$  - число частиц, а  $M$  - число статистически независимых состояний на всех траекториях МД, мы можем использовать более короткие траектории для больших кластеров без потери точности. В нашем случае длина траектории составляет от  $3 \cdot 10^4$  МД шагов (100 фс) для  $N_i = 10^5$  до  $1 \cdot 10^7$  МД шагов (10 пс) для  $N_i = 55$ .

Согласно теореме Винера-Хинчина существует альтернативный способ вычисления спектра полного тока  $\langle \mathbf{J}; \mathbf{J} \rangle_\omega = |\mathcal{F}\{\mathbf{J}(t)\}|^2$ , где  $\mathcal{F}$  означает преобразование Фурье. Хотя математически этот метод эквивалентен нашему, они отличаются численной точностью. Используя временное окно конечного размера при усреднении текущей АФ вдоль траектории в нашем случае, мы уменьшаем численную ошибку, которая может привести к искусственному высокочастотному

шуму (подробности см. В [51]).

Спектры АФТ для разных размеров кластеров приведены на рис. 3.2. Если не указано иное, то здесь и ниже представлены результаты для ионной плотности  $n_i = 2.76 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$  и электронной температуры  $T = 1 \text{ эВ}$ . Анализ мод электронных колебаний, показанных на рис. 3.2, был проделан в статье [41] для маленьких кластеров с помощью пространственно разрешенных авткорреляционных функций тока. Соответствующие профили колебаний (полученные для  $\text{Na}_{1000}$ ) показаны на рис. 3.2 на вставках. Как показано в статье [41], первый максимум соответствует объемным плазмонам (Ми-подобным колебаниям), при которых электронная подсистема движется как единое целое относительно ионной подсистемы.

Как видно из вставки на рис. 3.2, амплитуды колебаний электронов для третьего резонанса имеют противоположный знак для внутренней и внешней частей кластера, так что движение электронов имитирует ленгмюровскую плазменную волну, заключенную внутри кластера. В дальнейшем этот тип колебаний мы будем называть объемными плазмонами [25].

Что касается второго пика, то его пространственная структура явно не указывает на тип колебаний. Однако, этот пик наблюдался экспериментально (смотри рис. 1 и 2 в [25]).

Хотя объемный плазменный резонанс можно наблюдать для малых кластеров ( $N_i < 5000$ ), его амплитуда оказывается пренебрежимо малой. С увеличением размера кластера амплитуда соответствующего пика быстро растет и при  $N_i \sim 10^5$  становится доминирующей, а поверхностный резонанс уменьшается.

Ниже мы обсудим результаты для  $T = 1 \text{ эВ}$ , так как температурная зависимость нуждается в дополнительном анализе. Качественно увеличение температуры приводило к меньшему красному смещению как для поверхностного, так и объемного плазмонов, тогда как их амплитуды и ширина пиков существенно не изменялись.

### 3.3. Частоты основных резонансов

Чтобы получить положения и ширину максимумов на кривой АФТ, мы аппроксимировали данные МД моделирования суммой распределений Коши-Лоренца

$$\operatorname{Re}(K(\omega)) = \sum_k^{N_{\text{peaks}}} \alpha_k \frac{\gamma_k}{\gamma_k^2 + (\omega - \omega_k)^2}. \quad (3.6)$$

Положения  $\omega_k$  трех основных резонансов, изображенные на рис. 3.2, представлены на рис. 3.4 в зависимости от размера кластера. Определение плазменной частоты становится довольно неточным для  $N_i < 5000$ , поэтому эти данные не отображаются на графике.

Видно, что частоты первого и второго пиков стремятся к частоте Ми  $\omega_{\text{Mie}} = \sqrt{e^2 n_i / (3\epsilon_0 m_e)}$  с ростом размера кластера, тогда как предельным значением для третьего максимума является плазменная частота  $\omega_{\text{pl}}$ . Это подтверждает описание приведенных выше режимов колебаний.

Классическое уравнение для частоты Ми выводится для отрицательно заряженной сферы, осциллирующей вокруг положительно заряженной сферы того же абсолютного заряда и размера. На самом деле заряд кластера отрицателен из-за утечки электронов. Предварительный анализ наших результатов моделирования для различных размеров кластеров ( $N_i = 55 - 10^4$ ), и плотностей ионов ( $n_i = (0.3 - 3) \cdot 10^{21-3}$ ), и электронных температур ( $T_e = 1 - 5$  эВ) приводит к следующему соотношению для заряда кластера:

$$Z(R, T) = aRT, \quad a = (10 \pm 1) \text{ нм}^{-1} \text{ эВ}^{-1}. \quad (3.7)$$

Это удовлетворительно согласуется с результатами, приведенными в статье [9]:  $Z(R, T, n_i) = aRT - c$ , где  $a = (12.28 \pm 0.38) \text{ нм}^{-1} \text{ эВ}^{-1}$  и  $c = (1.58 \pm 0.7)$ , но в нашем случае  $c$  пренебрежимо мало. Следует подчеркнуть, что существенной зависимости от плотности плазмы не обнаружено.

Моделирование показывает, что эффективный радиус сферы электронной подсистемы  $R_e$  меньше радиуса ионного ядра  $R_i$ , а плотности электронов и

ионов в центре кластера почти равны  $n_i \approx n_e$ . В [41] предложено следующее уравнение для частоты поверхностного плазмона, в предположении, что кластер это два равномерно заряженных шара не равного размера, а потенциал взаимодействия электронов и ионов erf-подобный (3.1):

$$\begin{aligned} \omega_1^2(R_i, R_e) = \omega_{\text{Mie}}^2 \left\{ \frac{R_i^3 + R_e^3}{2R_e^3} \operatorname{erf} \left( \frac{R_i + R_e}{\lambda_{ei}} \right) \right. \\ - \frac{R_i^3 - R_e^3}{2R_e^3} \operatorname{erf} \left( \frac{R_i - R_e}{\lambda_{ei}} \right) \\ + \frac{e^{-\frac{R_i^2 + R_e^2}{\lambda_{ei}^2}}}{\sqrt{\pi} R_e^3} \left[ \left( \frac{\lambda_{ei}^3}{2} - \lambda_{ei} (R_i^2 + R_e^2) \right) \sinh \left( \frac{2R_i R_e}{\lambda_{ei}^2} \right) \right. \\ \left. \left. - \lambda_{ei} R_i R_e \cosh \left( \frac{2R_i R_e}{\lambda_{ei}^2} \right) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Мы использовали это уравнение для оценки частоты поверхностного плазмона (см. сплошную линию на рис. 3.4 а) путем подстановки

$$R_e^3 = \frac{3}{4\pi} \frac{N_i - Z(R_i, T)}{n_i}, \quad (3.9)$$

Где  $Z(R_i, T)$  берется из уравнения (3.7). Как видно из рисунка, он качественно объясняет красное смещение, но теоретическая кривая все еще выше данных моделирования. Следует учитывать другие эффекты, такие как неравномерность профиля электронной плотности. Об этом пойдет речь в следующем разделе.

Рис. 3.4 показывает, что результаты [41] (открытые ромбы) хорошо воспроизводятся за исключением наименьшего кластера  $N_{55}$ . В то же время согласие с результатами [45] (кресты) хуже. Чтобы прокомментировать это несоответствие, мы должны отметить два основных различия между [45] и нашим подходом: использование технологии TreeMD и другой способ вычисления текущей АФТ. В работе [45] спектр полного дипольного момента  $|\mathcal{F}\{\mathbf{P}_{el}(t)\}|^2$  вычисляется вместо спектра электронного тока. Однако эти величины легко сравнить так как они должны отличаться ровно в  $\omega^2$  раз. Важно отметить, что в статье [45] для вычисления спектров применялось быстрое преобразование Фурье. Как упоминалось выше, этот метод приводит к большему вычислительному

шуму, который может привести к множественным пикам вблизи плазменной частоты (см. рис. 2 в [45]). На наш взгляд, это наиболее вероятная причина расхождения, хотя должно быть проведено более полное сравнение этих вычислительных методов.

Влияние короткодействующей части потенциала взаимодействия изучается путем замены erf-подобного электрон-ионного потенциала (3.1) на потенциал с отражением на близких расстояниях (3.2). Такая замена слегка увеличивает красное смещение поверхностного плазмона, но только для небольших кластеров с  $N_i < 1000$  (см. рис. 3.4b). Разница между результатами для erf-подобных и отталкивающих потенциалов пренебрежимо мала.

Как отмечалось выше, ионы смещаются от идеальных узлов решетки в соответствии со значением  $\alpha$ . На рис. 3.4b представлены результаты для разных значений  $\alpha$ . Видно, что влияние ионной симметрии можно наблюдать только для самого маленького кластера.

### 3.4. Коэффициенты затухания колебаний

Ещё одной важной величиной, которая может быть получена из параметров приближения результатов МД суммой распределений Лоенца (3.6), является декремент затухания  $\gamma_k$ , который связан с шириной максимума. Зависимость этой величины от размера кластера представлена на рис. 3.5. Как отмечалось выше, максимум, соответствующий колебаниям  $M_i$ , имеет малую амплитуду для больших кластеров и максимум, соответствующий плазменной частоте, отсутствует для маленьких кластеров. Это влияет на статистические ошибки (см величину ошибки) и возможность определить  $\gamma_k$ . С учетом этой неопределенности, параметры затухания для обеих рассматриваемых колебательных мод, практически не зависят от размера кластера, однако, средний коэффициент затухания отличается для разных мод колебаний.

Коэффициент затухания, полученный с помощью МД моделирования, мо-



жет использоваться в качестве входного параметра для компьютерных кодов более высокого уровня в многомасштабной иерархии, такие как гидродинамика [52, 53] или MicPIC [54]. Например, в [53] частота столкновений электронов была выбрана в диапазоне  $\nu/\omega_{\text{pl}} = 10^{-1} - 10^{-2}$ , а результат оказывается сильно зависящим от этого параметра. В [52, 54] используется следующая модель объемного затухания плазмонов

$$\nu(R) = \nu_0 + \nu_1/R. \quad (3.10)$$

Здесь  $\nu_0$  - частота столкновений в традиционной плазме с такими температурой и плотностью, а второй член  $\nu_1$  описывает дополнительную частоту столкновений с поверхностью [55]. Из-за использования теории линейного отклика значение  $\sigma(\omega)$  в (3.4) в рамках нашей модели должно рассматриваться как так называемая внешняя проводимость [45, 56], которая включает только объемную частоту столкновения  $\nu_0$ . Эта же модель используется в [45] (это следует из таблицы в приложении А в [45]). Поэтому наш результат  $\nu_0 \approx 0.26 \pm 0.03 \text{ фс}^{-1}$  находится в разумном согласии с результатом [54], полученным из симуляций MicPIC, для несколько других параметров плазмы:  $\nu_0 = 0.102 \text{ фс}^{-1}$ ,  $\nu_1 = 2.4 \text{ нм фс}^{-1}$ .

В заключение, рассмотрим частоты основных максимумов для различных плотностей ионов  $n_i$  (см. рис. 3.6). Как отмечалось ранее, в нашей модели разные ионные плотности соответствуют разным моментам кластерного расширения в реальном эксперименте. Средняя плотность электронов  $n_e \approx n_i$  при  $Z \ll N_i$ . Как видно из рис. 3.6, отклонения от теоретических значений для поверхностных и объемных плазмонов возрастают по мере увеличения плотности. Другими словами, при расширении кластера отклонения от теоретических значений уменьшаются.

### 3.5. Профили плотности электронов и их влияние на частоту колебаний Ми

Рассмотрим малые колебания электронной подсистемы относительно фиксированного ионного остова кластера. Основной длинноволновый режим соответствует движению электронного облака как твердого тела без деформации. В случае однородных сферических распределений электронов в облаке и в приближении, что ионы и электроны взаимодействуют по строгому закону Кулона, это эквивалентно колебаниям Ми. В этом разделе мы выведем более общее уравнение для частоты колебаний, применимое для произвольного профиля электронной плотности и заданного типа потенциала взаимодействия электронов и ионов, используемого при МД моделировании.

Обозначим смещение электронного облака  $x$  и, используя линейное приближение для частоты колебаний  $\omega$ , получим:

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right|_{x=0}, \quad (3.11)$$

где  $U(x)$  — потенциальная энергия взаимодействия между электронной и ионной подсистемой, а  $M$  — суммарная масса свободных электронов в кластере.

Будем считать ионную подсистему равномерно заряженным шаром с плотностью  $n_i$  и радиусом  $R_i$ . Обозначим электрический потенциал всех ионов в совокупности  $\Phi(\mathbf{r})$ . Тогда потенциальную энергию  $U(x)$  можно записать в виде

$$U(x) = \iiint e n_e(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{r} - x \mathbf{e}_x) d^3 \mathbf{r}, \quad (3.12)$$

где  $n_e(\mathbf{r})$  — распределение плотности электронов. Используя сферическую симметрию профилей плотности ионной и электронной подсистемы, можно перейти к сферическим координатам. Тогда интеграл в уравнении (3.12) может быть представлен в виде

$$U(x) = 2\pi e \int_0^\infty n_e(r) r^2 dr \int_{-1}^1 \Phi(\sqrt{r^2 - 2rx \cos \theta + x^2}) d(\cos \theta), \quad (3.13)$$

где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{x}$ .

Подставив предыдущее выражение в формулу (3.11) и поменяв порядок интегрирования и дифференцирования, получим:

$$\omega^2 = \frac{1}{M} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \Big|_{x=0} = \frac{4\pi e}{3M} \int_0^\infty n_e(r) \Delta \Phi(r) r^2 dr, \quad (3.14)$$

здесь  $\Delta$  обозначает оператор Лапласа, записанный в сферических координатах для трехмерного случая,  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r}$ .

Полная масса электронной подсистемы дается выражением:

$$M = 4\pi \int_0^\infty n_e(r) r^2 dr. \quad (3.15)$$

Согласно уравнению Пуассона

$$\Delta \Phi(r) = \frac{en_i}{\epsilon_0}. \quad (3.16)$$

Особо подчеркнем, что уравнение Пуассона строго верно лишь для чистого кулоновского взаимодействия. Подставив уравнения (3.15) и (3.16) в формулу (3.14), легко получить классический результат теории Ми:

$$\omega_0^2 = \frac{e^2 n_i}{3\epsilon_0}. \quad (3.17)$$

где  $\omega_0$  — так называемая частота Ми. Но в общем случае уравнение Пуассона неверно для любого потенциала, отличного от потенциала Кулона.

Получим выражение  $\Delta \Phi(r)$  для erf-подобного потенциала. Напомним, что мы предполагаем, что ионная подсистема равномерно заряженный шар с плотностью  $n_i$  и радиусом  $R_i$ . В этом случае

$$\Phi(\mathbf{r}) = n_i \iiint_0^{R_i} U_{ei}^{\text{erf}}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}_1 = n_i \iiint_0^{R_i} \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|^2} \text{erf}\left(\frac{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|}{\lambda}\right) d^3 \mathbf{r}_1. \quad (3.18)$$

Способ вычисления (3.18) полностью аналогичен методу вычисления интегрального выражения (3.12). Сначала мы преобразуем эту задачу в сферически симметричную, затем используем дифференцирование под знаком интеграла. В

результате получаем, что

$$\Delta\Phi(\mathbf{r}) = \frac{en_i}{2\varepsilon_0} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{r + R_i}{\lambda} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{r - R_i}{\lambda} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\lambda}{r} \left( e^{-\left(\frac{r+R_i}{\lambda}\right)^2} - e^{-\left(\frac{r-R_i}{\lambda}\right)^2} \right) \right]. \quad (3.19)$$

Введем обозначение

$$\varrho(r, R_i) = \frac{\varepsilon_0}{en_i} \Delta\Phi(\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

Объединив результаты (3.14), (3.15), (3.19) и (3.20), получим основную для этой главы формулу

$$\omega^2(R_i, n_e) = \omega_0^2 \frac{\int_0^\infty n_e(r) \varrho(r, R_i) r^2 dr}{\int_0^\infty n_e(r) r^2 dr}. \quad (3.21)$$

Обсудим три качественных следствия из этой формулы. Для начала отметим, что функция  $\varrho(r, R_i)$  достигает максимума в окрестности поверхности кластера и быстро убывает по мере удаления от неё. Это приводит к тому, что особенности электронной плотности вдали от поверхности кластера не оказывают значительного влияния на частоты колебаний. Именно поэтому колебания Ми называют поверхностными плазмонами, хотя на самом деле это колебание электронной подсистемы как единого целого относительно ионной подсистемы.

Из формулы (3.21) следует, что при увеличении размера кластера роль особенностей электронной плотности и особенностей электрон-ионного взаимодействия становятся все меньше. Это довольно очевидное свойство, с ростом размера кластера отклонения от теории Ми становятся менее значимыми.

Третьим и весьма контринтуитивным следствием из формулы (3.21) является то, что с ростом заряда кластера как целого (с увеличением количества электронов эмиссии) теория Ми выполняется всё лучше. Подытожим, из формулы (3.21) следует, что значительные отклонения от теории Ми возможны только для относительно маленьких и слабо заряженных кластеров.

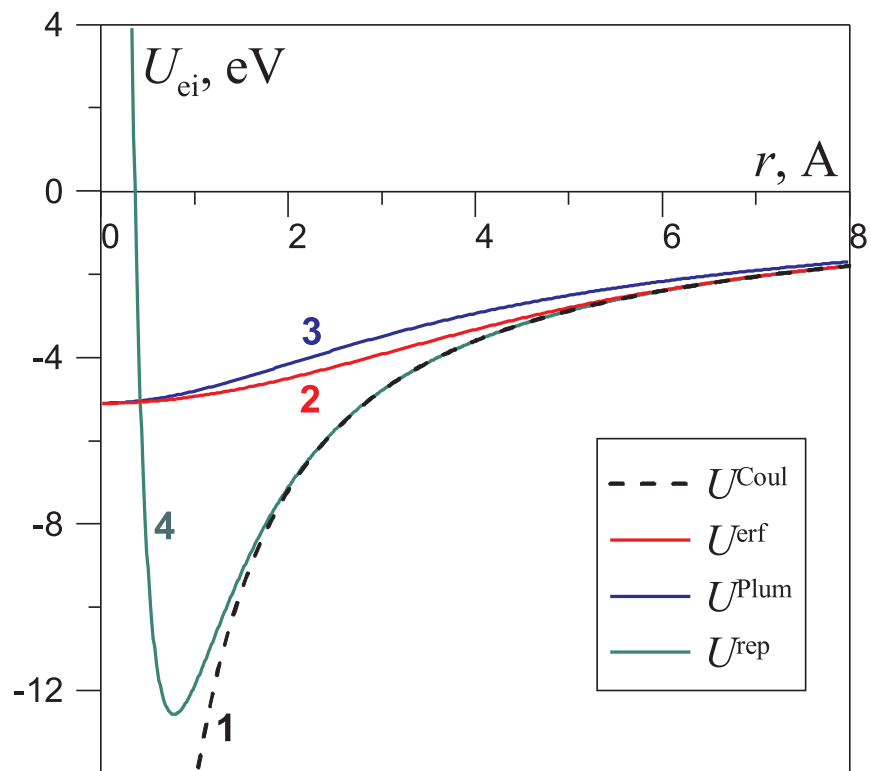


Рис. 3.1. Потенциалы электрон-ионного взаимодействия: 1 – Кулоновский, 2 – erf-подобный (3.1), 3 – Плюмера, 4 – потенциал с отражением (3.2).

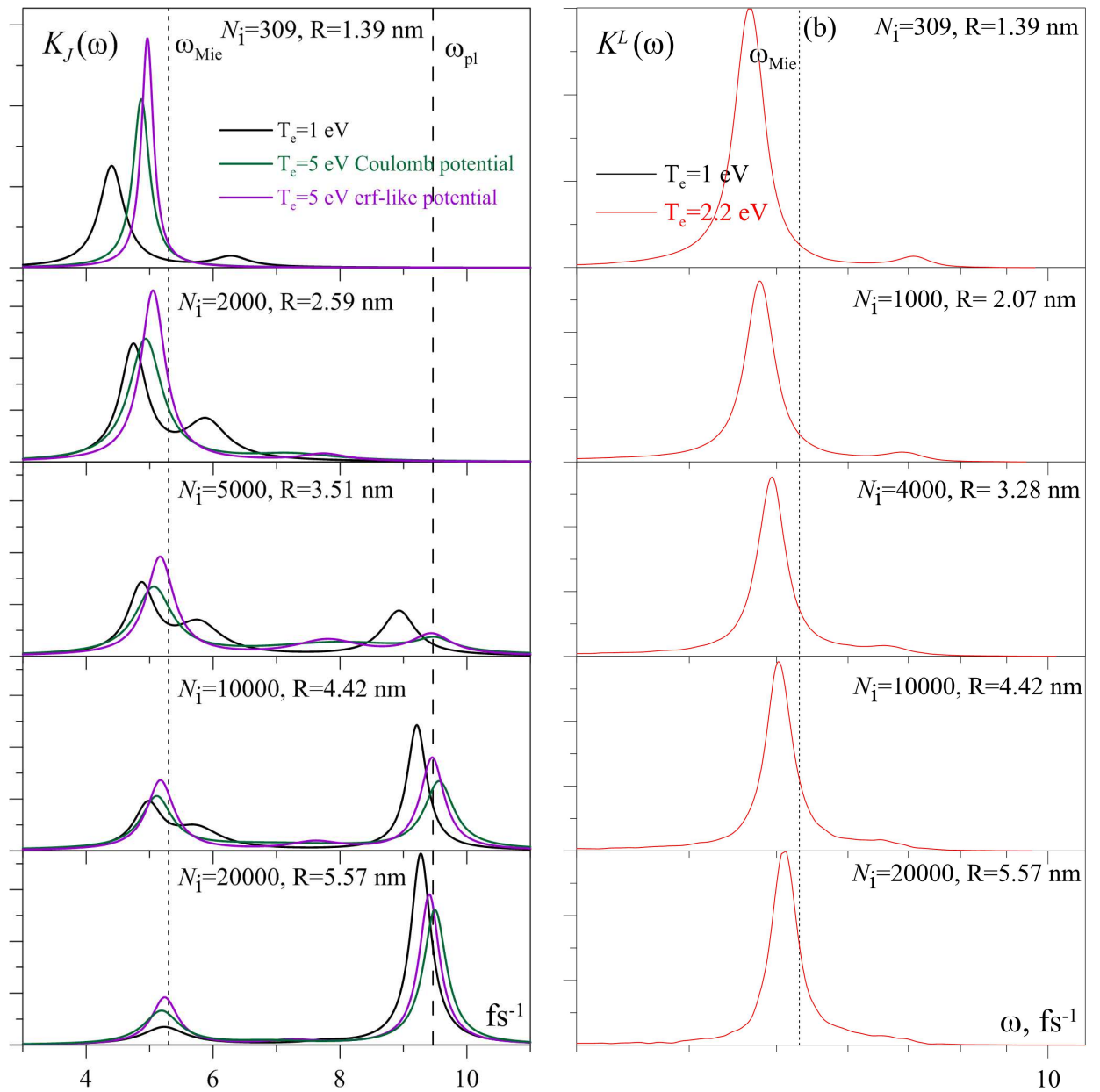


Рис. 3.2. Преобразование Фурье автокорреляционной функции тока (АФТ) для разных количеств ионов в кластере  $N_i$  (радиусов кластера  $R$ ) и различных температур, рассчитанное по внутренней сфере радиусом 2.7 нм (а) и по всей системе целиком (б). Штриховые линии обозначают частоту Ми  $\omega_{\text{Mie}}$  и плазменную частоту  $\omega_{\text{pl}}$ . Плотность ионов во всех случаях одинакова и равна  $n_i = 2.76 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

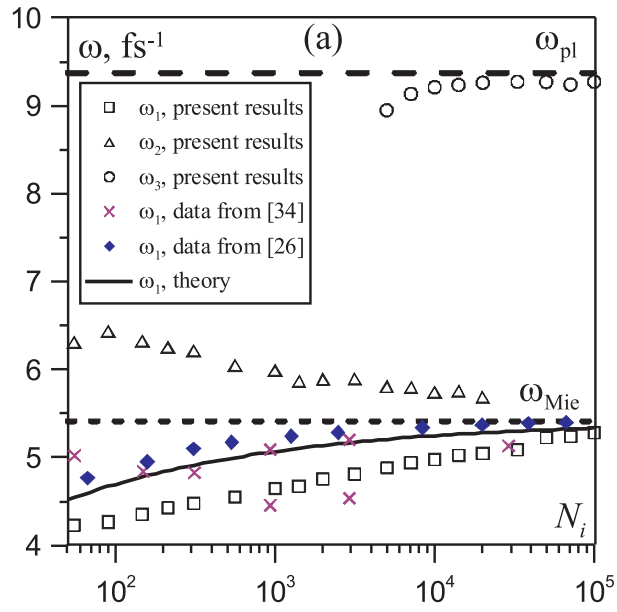


Рис. 3.3. Частоты резонансов в зависимости от размера кластера. Квадраты и треугольники соответствуют первым двум пикам  $K(\omega)$  в окрестности резонанса Ми  $\omega_{\text{Mie}}$ , крестики и сплошные ромбы — данные работы [41] и [52], соответственно; сплошная линия соответствует модели (3.8), кружки — положения максимумов в окрестности плазменной частоты  $\omega_{\text{pl}}$ .

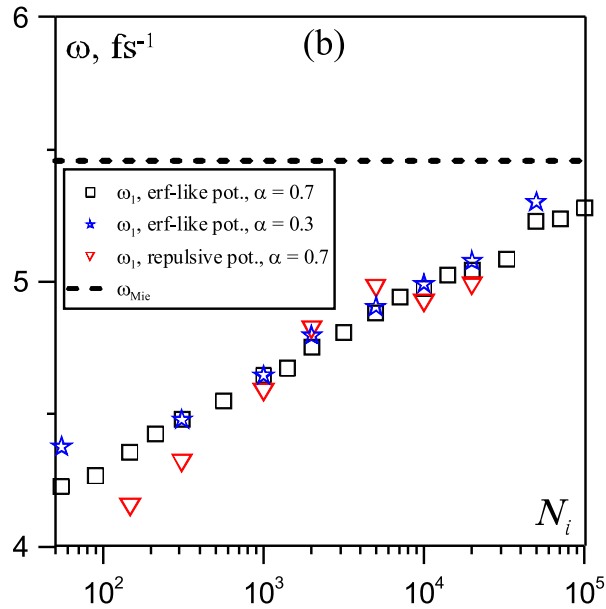


Рис. 3.4. Частоты резонансов в зависимости от размера кластера. Положение максимумов поверхностного резонанса в зависимости от степени разупорядоченности ионной решетки:  $\alpha = 0.7$  (квадраты),  $\alpha = 0.3$  (звездочки), как в случае erf-подобного потенциала (квадраты), так и в случае потенциала с отражением (треугольники).

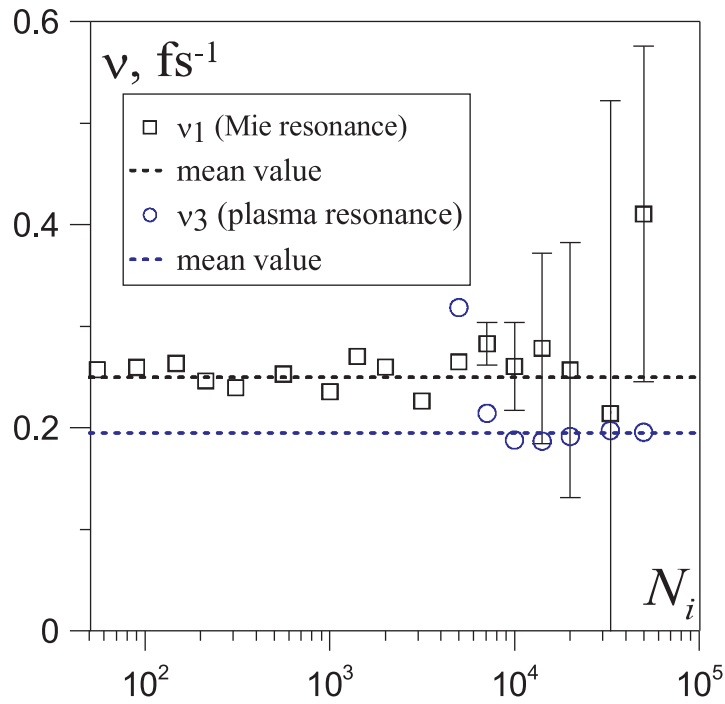


Рис. 3.5. Декремент затухания поверхностного (квадраты) и объемного (кружочки) плазмонов в зависимости от размеров кластера. Погрешности, если они не указаны на рисунке, меньше чем размер символа.

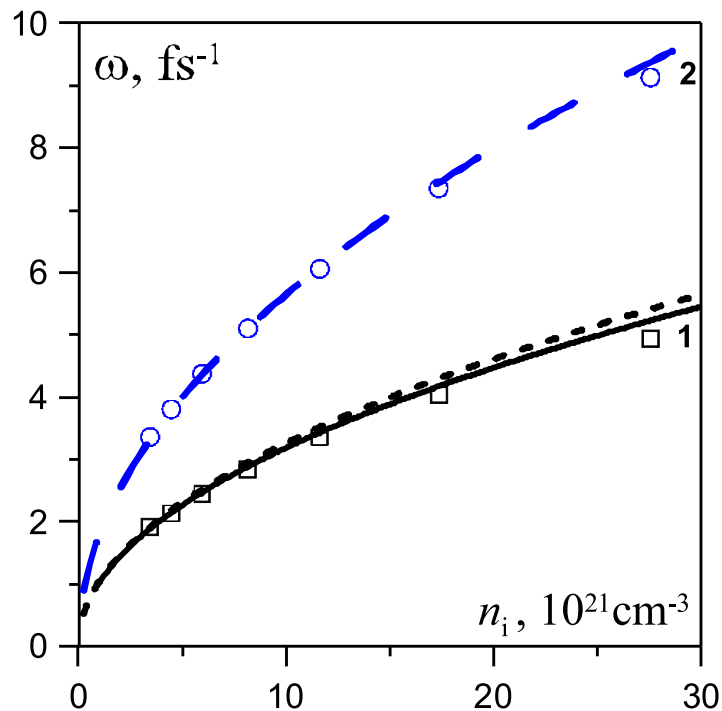


Рис. 3.6. Частоты поверхностного (1) и объемного (2) плазмонов в зависимости от плотности ионов в кластере: точки — результаты МД моделирования, штриховые линии — частоты Ми и плазменная частота, соответственно. Сплошная линия соответствует подстановке в модель (3.8). Количество ионов в системе  $N_i = 7100$ ,  $T = 1$  эВ.



## Глава 4

### Эмиссия электронов и зарядка кластеров

Ключевым различием между плазмой и наноплазмой является наличие в последней нескомпенсированного положительного заряда или, другими словами, отсутствие квазинейтральности. Эта глава будет посвящена теоретическому исследованию этого свойства. В отличие от предыдущего раздела, где основные результаты получены из МД моделирования, а аналитические формулы лишь обобщают полученные результаты, в этой главе основным результатом являются теоретические выражения, а МД служит лишь для проверки результатов.

Выведена система дифференциальных уравнений, описывающих ток электронной эмиссии из наноплазмы и уносимый электронами поток энергии. Проведено сравнение результатов теоретической модели с данными независимого компьютерного моделирования и собственными расчетами. Показано хорошее совпадение результатов на больших временах и значительные отклонения на малых. На основании этого сравнения обсуждаются преимущества и недостатки полученной модели, а так же её границы применимости. В качестве простого следствия из системы дифференциальных уравнений получена формула, описывающая изменение температуры электронов в результате эмиссии в зависимости от размера кластера и начальной температуры электронов в случае замороженной ионной подсистемы. Показано отличное совпадение решений этого уравнения с данными МД, что послужило еще одной проверкой для полученной модели эмиссии. Объединив её с простейшей моделью расширения кластера [57] и сравнив с независимыми результатами моделирования, мы применили её для качественного объяснения экспериментальных данных. В частности были объяснены двух температурные спектры эмиссии электронов, а также отсутствие зависимости углового распределения электронов из высокотемпературного пика от направления поляризации лазера.

## 4.1. Теоретическая модель термоэмиссии из наноплазмы

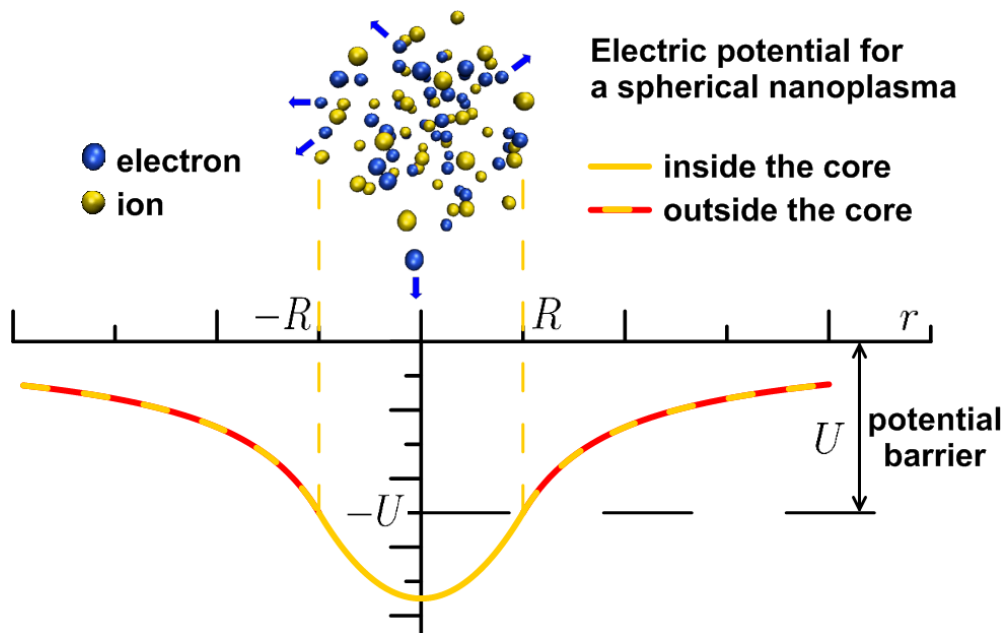


Рис. 4.1. На рисунке схематически изображен однократно ионизированный кластер  $\text{Na}_{55}$ . Ниже показана зависимость электростатического потенциала от расстояния до центра наноплазмы. Высота потенциального барьера  $U$  это разница между потенциалом на поверхности кластера и в бесконечности.

Рассмотрим ионизованный сферический наноразмерный кластер (наноплазму) радиуса  $R$ . Предположим, что плазма невырождена и не является релятивистской. Эти условия хорошо удовлетворяются для широкого диапазона параметров лазерного импульса и мишени.

В этой главе мы обсудим процессы, которые происходят после образования наноплазмы, но не будем интересоваться способом её генерации. Без ограничения общности можно предположить, что плазма генерируется лазером. Мы рассматриваем некоторый момент сразу после воздействия лазерного импульса. Пусть нанокластер состоит из ионов  $N_i$  со средней степенью ионизации  $\bar{z}_i$  и  $N_e$  свободных электронов. Пусть  $Q \equiv e(N_e - \bar{z}_i N_i)$  обозначает общий кластерный заряд. Число испущенных электронов  $Z$  связано с полным зарядом выражением  $Q = -eZ$ .

Рассмотрим один электрон внутри наноплазмы. Необходимо выполнение

трех условий для того, чтобы электрон покинул поверхность ядра: электрон должен располагаться вблизи поверхности; его скорость  $v$  должна быть направлена наружу; его энергия  $E$  должна быть достаточна для преодоления потенциального барьера  $U$ . Каждый эмитированный электрон увеличивает заряд ядра и высоту потенциального барьера.

Будем считать, что плотность электронов внутри кластера — это постоянная величина  $n_e$ , не зависящая от расстояния до центра. Другими словами, будем считать кластер заряженным шаром с некоторым нескомпенсированным положительным зарядом (рис. 4.1). Эта гипотеза основывается на результатах компьютерного моделирования, проведенного в работах [9, 10]. Стоит уточнить, что имеется в виду. В статье [9] показано, что электронная плотность внутри кластера отличается от однородной, но также из неё следует, что это мало влияет на потенциал кластера вне его поверхности. А только он будет важен в дальнейших рассуждениях. Будем считать границу ядра резкой, а плотность электронов вне кластера пренебрежимо малой. Из этой гипотезы следует, что частота электрон-электронных столкновений вне поверхности кластера мала. А значит можно считать, что электрон покинувший поверхность движется бесстолкновительно в совокупном электрическом поле кластера. Разница потенциалов между поверхностью наноплазмы и бесконечностью составляет  $U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{R}$ .

Плотность электронов  $n_e$  внутри кластера высока и равняется приблизительно  $10^{26} - 10^{28}$ , что близко к плотностям в твердом теле. Это приводит к высокой электронной теплопроводности и высокой скорости выравнивания температур и распределений по скоростям  $f_v$ . Поэтому будем считать, что распределение электронов по скоростям Максвелловское с температурой  $T$ . На рисунке 4.2 проиллюстрировано распределение электронов  $f_E$  по энергиям. Часть электронов имеющая, энергиею выше, чем высота потенциального барьера, может покинуть кластер. Будем называть их в дальнейшем горячими электронами, остальные же будем называть теплыми. За некоторое время вылетает часть электронов из хвоста распределения на рисунке 4.2, их доля залита красным.

Каждый вылетевший электрон изменяет температуру и распределение по энергиям оставшихся электронов, но мы пренебрежём этим эффектом и будем считать, что равновесное распределение устанавливается бесконечно быстро.

Рассмотрим вспомогательную задачу. Определим, сколько частиц падает на единицу площади в единицу времени в идеальном газе с заданным распределением частиц по модулям скорости  $f_v$  [58] (326).

Рассмотрим сначала частный случай, когда абсолютные значения скоростей всех частиц одинаковы и равны  $v$ , но их распределение по скоростям изотропно. В этом случае число частиц в единице объема, направления скоростей которых лежат внутри телесного угла  $d\Omega$ , будет  $dn = nd\Omega/4\pi$ . Рассмотрим молекулы, ударяющиеся об единицу площади стенки и подлетающие к ней с углами падения между  $\theta$  и  $\theta + d\theta$ . Для них:

$$d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta, \quad dn = \frac{1}{2}n \sin \theta d\theta.$$

Число ударов молекул рассматриваемого типа об единицу площади стенки в единицу времени равно

$$dj = \frac{1}{2}nv \sin \theta \cos \theta d\theta.$$

Интегрируя это выражение в пределах от 0 до  $\pi/2$ , найдем:

$$j(v) = \frac{1}{4}nv. \quad (4.1)$$

Если абсолютные скорости молекул различны, то полная плотность тока дается выражением

$$j = \int_0^{\infty} j(v) f_v dv = \frac{1}{4}n \int_0^{\infty} v f_v dv. \quad (4.2)$$

Формально задача была решена для идеального газа, но этот результат остается верным и для плазмы. Каковы бы ни были параметры невырожденной плазмы, всегда можно выбрать единицу времени в рассуждениях выше так, что количество столкновений за единицу времени будет пренебрежимо мало.

Полный ток из кластера определяется выражением:

$$I = 4\pi R^2 j = \pi n_e R^2 \int_0^{\infty} v f_v dv. \quad (4.3)$$

Однако, не все электроны сумеют преодолеть разницу потенциалов между поверхностью кластера и бесконечностью  $U = \frac{e^2 Z}{4\pi\epsilon_0 R}$ , где  $eZ$  — заряд кластера. С учетом этого, ток эмиссии с кластера дается выражением

$$\frac{dZ}{dt} = 4\pi R^2 j = \pi n_e R^2 \int_{\sqrt{2U/m_e}}^{\infty} v f_v dv. \quad (4.4)$$

Предположим, что распределение электронов по скоростям максвелловское, тогда

$$\frac{dZ}{dt} = \pi n_e R^2 \int_{\sqrt{2U/m_e}}^{\infty} 4\pi v^3 \left(\frac{m_e}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2kT}\right) dv. \quad (4.5)$$

Выполним замену

$$\varphi = \frac{m_e v^2}{2kT}, \quad d\varphi = \frac{m_e v}{kT} dv.$$

После замены получим

$$\begin{aligned} \frac{dZ}{dt} &= 2\sqrt{2\pi} n_e R^2 \int_{\sqrt{2U/m_e}}^{\infty} \left(\frac{m_e}{kT}\right)^{-1/2} \left(\frac{m_e v^2}{2kT}\right) \exp\left(-\frac{m_e v^2}{2kT}\right) \left(\frac{m_e v}{kT} dv\right) = \\ &= 2\sqrt{\frac{2\pi kT}{m_e}} n_e R^2 \int_{U/kT}^{\infty} \varphi \exp(-\varphi) d\varphi. \end{aligned}$$

Выполним подстановку

$$\int \varphi \exp(-\varphi) d\varphi = -(1 + \varphi) \exp(-\varphi),$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2\sqrt{\frac{2\pi kT}{m_e}} n_e R^2 \left[ -(1 + \varphi) \exp(-\varphi) \right] \Big|_{U/kT}^{\infty}.$$

После подстановки выражение (4.5) принимает вид

$$\frac{dZ}{dt} = 2\sqrt{\frac{2\pi kT}{m_e}} n_e R^2 \left(1 + \frac{U}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (4.6)$$

Очевидно, что вероятность вылета горячих электронов выше вероятности вылета холодных. Начиная с некоторого значения  $Z$ , из кластера могут вылететь только электроны, чья энергия выше  $kT$ . Если учесть, что полное количество электронов невелико, то вылет даже небольшого числа из них может существенно изменить температуру ядра кластера [9].

Оценим, как ток эмиссии изменяет температуру кластера. Полная кинетическая энергия кластера равна  $\frac{3}{2}N_e kT$ . Заряд кластера  $Z$ , количество электронов  $N_e$ , ионов  $N_i$  и средняя степень ионизации  $\bar{z}_i$  связаны соотношением

$$Z = \bar{z}_i N_i - N_e. \quad (4.7)$$

Очевидно, что энергия уносимая с кластера током эмиссии за единицу времени, равна количеству электронов, вылетающих в единицу времени  $\frac{dZ}{dt}$  умноженному на среднюю энергию вылетающего электрона  $\bar{E}_{\text{emitted}}$ . Приравнивая изменение энергии кластера и поток уносимой эмиссией энергии, имеем

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{3}{2} N_e kT \right) = - \frac{dZ}{dt} \bar{E}_{\text{emitted}}. \quad (4.8)$$

Раскроем скобки в левой части с учетом того, что  $dZ = -dN_e$  (последнее следует из (4.7))

$$\frac{3}{2} \left( \frac{d(kT)}{dt} N_e - kT \frac{dZ}{dt} \right) = - \frac{dZ}{dt} \bar{E}_{\text{emitted}}. \quad (4.9)$$

Итак, основное уравнение для изменения температуры выглядит следующим образом

$$\frac{d(kT)}{dt} = - \frac{2}{3} \frac{1}{N_e} \frac{dZ}{dt} \left[ \bar{E}_{\text{emitted}} - \frac{3}{2} kT \right]. \quad (4.10)$$

Система уравнений (4.6) и (4.10) и представляет собой модель термоэмиссии электронов из кластера.

Найдем значение величины  $\bar{E}_{emitted}$ . Распределение вылетевших (но необязательно преодолевших барьер) электронов по скоростям и энергиям имеет вид

$$\psi_v = \frac{v f_v}{\int_0^{\infty} v f_v dv}, \quad (4.11)$$

$$\psi_E = \frac{\sqrt{\frac{2E}{m_e}} f_E}{\int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f_E dE}. \quad (4.12)$$

С учетом этого средняя энергия вылетевших (преодолевших барьер) электронов:

$$\bar{E}_{emitted} = \frac{\int_U^{\infty} E \psi_E dE}{\int_U^{\infty} \psi_E dE} = \frac{1}{\int_U^{\infty} \psi_E dE} \int_U^{\infty} 2E \sqrt{\frac{2E}{m_e}} \sqrt{\frac{E}{\pi(kT)^3}} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dE. \quad (4.13)$$

Проинтегрируем отдельно числитель этого выражения

$$\int_U^{\infty} E^2 \sqrt{\frac{8}{m_e \pi (kT)^3}} \exp\left[-\frac{E}{kT}\right] dE = kT \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}} \int_{U/kT}^{\infty} \varphi^2 \exp(-\varphi) d\varphi. \quad (4.14)$$

Выполним подстановку

$$\begin{aligned} \int \varphi^2 \exp(-\varphi) d\varphi &= -(2 + 2\varphi + \varphi^2) \exp(-\varphi), \\ \int_U^{\infty} E \psi_E dE &= 2kT \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}} \left[ -(1 + \varphi + \frac{1}{2}\varphi^2) \exp(-\varphi) \right] \Big|_{U/kT}^{\infty}, \\ \int_U^{\infty} E \psi_E dE &= 2kT \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}} \left[ 1 + \frac{U}{kT} + \frac{1}{2} \left( \frac{U}{kT} \right)^2 \right] \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \end{aligned} \quad (4.15)$$

Сравнив (4.4) и (4.6), получим

$$\int_U^{\infty} \psi_E dE = \int_U^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f_E dE = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}} \left(1 + \frac{U}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right). \quad (4.16)$$

Тогда из (4.13), (4.15) и (4.16) следует

$$\frac{2}{3} \left[ \overline{E}_{\text{emitted}} - \frac{3}{2} kT \right] = \frac{1}{3} kT + \frac{2}{3} \frac{U^2}{U + kT}. \quad (4.17)$$

Окончательная система уравнений модели имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dZ}{dt} = \sqrt{\frac{8\pi kT}{m_e}} n_e R^2 \left(1 + \frac{U}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \\ \frac{d(kT)}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{1}{N_e} \frac{dZ}{dt} \left[ \frac{1}{2} kT + \frac{U^2}{U+kT} \right], \\ U = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z}{R}. \end{cases} \quad (4.18)$$

## 4.2. Сравнение результатов модели с данными молекулярной динамики

Обсудим свойства полученной модели, сравнив её с результатами компьютерного моделирования. Эмиссия электронов из нанокластеров детально исследовалась в работе [9]. Преимущество этой работы перед многими молекулярно-динамическими моделями заключается в том, что ионы искусственно сделаны неподвижными, что позволяет исследовать происходящее в электронной подсистеме, игнорируя разлет кластера.

К сожалению, задачу Коши для системы уравнений (4.18) не удастся решить аналитически, но она может быть с легкостью решена численно. Здесь и далее использовалась простейшая численная схема первого порядка с предварительным выбором достаточно малого шага по времени. Сравнение данных, полученных в работе [9] с численным решением системы уравнений (4.18) представлено на рис. 4.3. Аналогичное сравнение с данными МД, полученными в этой работе, представлено на графике 4.4. Видно, что на больших временах данные молекулярной динамики и решение системы уравнений оказываются близки. На малых временах совпадение оказывается значительно хуже. Одно из возможных объяснений этого расхождения заключается в особенностях проведенного в работе [9] моделирования. Как и в любом МД моделировании система моделируется конечное время. Это означает, что проверить, улетит электрон



на бесконечность или нет, можно лишь приближенно. В МД электрон считается вылетевшим на бесконечность, если он преодолел некоторое, наперед заданное, довольно большое расстояние от кластера. Получается, что точки МД на графике сдвинуты на время полета электрона от поверхности кластера до условного радиуса отсечения. Это приближение не изменяет данные о полном вылете электронов и мало влияет на вид графика на больших временах. Но данные МД оказываются сдвинутыми вправо на малых временах, что и наблюдается на графиках.

Возможным объяснением разницы, наблюдаемой при сравнении, может служить лишь приближенное выполнение гипотез, на которых основан вывод модели (4.18). В модели проигнорировано взаимодействие между вылетевшими электронами, а рассматривается лишь поле нескомпенсированного заряда. Это приближение заведомо очень хорошо выполняется (это видно при рассмотрении данных МД динамики), но справедливость этого приближения в начальный момент времени, когда кластер покидает одновременно много электронов вызывает сомнения и требует дальнейшего исследования.

Третьим возможным объяснением выявленных различий является то, что в теоретической модели распределение электронов предполагается Максвелловским, а скорость термализации электронной подсистемы бесконечно быстрой. Вообще говоря, это выполняется лишь приближенно. Считается, что для данных температур и плотностей плазмы это утверждение выполняется с высокой точностью. Для наноплазмы это можно проверить с помощью МД моделирования. Но с высокой точностью может быть измерено распределение по энергиям электронов лишь в диапазоне малых энергий (от 0 до нескольких  $kT$ ). Как видно из моделирования, многим электронам приходится преодолевать потенциальный барьер высотой в  $10-15 kT$ . Это означает, что точность модели прямо определяется разницей между хвостом реального распределения электронов по энергиям и Максвелловского.

### 4.3. Сравнение с экспериментальными результатами

Для сравнение представленной модели с результатами экспериментов её нужно объединить с некоторой моделью расширения кластера. Мы будем претендовать лишь на качественное сравнение с экспериментом, поэтому добавим к нашей модели простейшее уравнение расширение кластера, взятое из работ [57, 59]. Оно игнорирует все явления, кроме электростатической силы взаимодействия нескомпенсированного заряда с поверхностью кластера. Тогда получится объединенная система дифференциальных уравнений, в которой два первых уравнения соответствуют модели эмиссии, а третье — расширению кластера:

$$\begin{cases} \frac{dZ}{dt} = \sqrt{\frac{8\pi kT}{m_e}} n_e R^2 \left(1 + \frac{U}{kT}\right) \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \\ \frac{d(kT)}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{1}{N_e} \frac{dZ}{dt} \left[\frac{1}{2}kT + \frac{U^2}{U+kT}\right], \\ M_i \frac{d^2 R}{dt^2} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z\bar{z}_i}{R^2}. \end{cases} \quad (4.19)$$

Прежде, чем перейти к сравнению с экспериментом, проверим полученную модель на данных компьютерного моделирования. Это особенно важно, поскольку нами используется простейшая модель расширения, которая игнорирует много значимых явлений, таких как: кинетическое давление электронного газа или охлаждение подсистемы за счет адиабатического расширения.

Результаты решения задачи Коши 4.19 для различных начальных условий представлены на графике 4.5. Видно качественное согласие с данными МД моделирования [36]. На основании данного сравнения, можно утверждать, что роль эмиссии электронов может быть определяющей для температуры кластера и может менять её на порядок.

Подставив в модель характерные параметры наноплазмы, достигаемые в эксперименте [60], получим, что из модели 4.19 следует, что средняя энергия электронов эмиссии окажется равной 1.3 эВ, а температура электронов внутри плазмы 0.3 эВ. В эксперименте, без указания источника, детектируются две группы электронов с температурами 0.2 эВ и 1.3 эВ, соответственно. Это позво-

ляет предположить, что разделение электронов на две группы с разными температурами, наблюдаемое в эксперименте, может быть объяснено механизмом термоэлектронной эмиссии из наноплазмы.

#### 4.4. Выводы

Представлена модель термоэмиссии электронов с поверхности наноплазмы. Модель состоит из системы двух дифференциальных уравнений, описывающих поток электронов с поверхности и поток уносимой ими энергии соответственно. Численные решения задачи Коши для данной модели сравниваются с различными МД расчетами, при этом наблюдается хорошее совпадение. Важными условиями для применимости модели является выполнение гипотез в которых она выводилась, а именно, то что плазма кластера считается невырожденной и нерелятивистской. Более того, распределение электронов по энергиям должно быть близким к Максвелловскому. Предложенная система уравнений позволяет продемонстрировать, что роль эмиссии может быть определяющей при определении температуры кластера. На основании модели можно предположить, что наблюдаемые в экспериментах две группы электронов с ярко выраженными разными температурами, могут быть объяснены механизмом термоэлектронной эмиссии с поверхности наноплазмы.

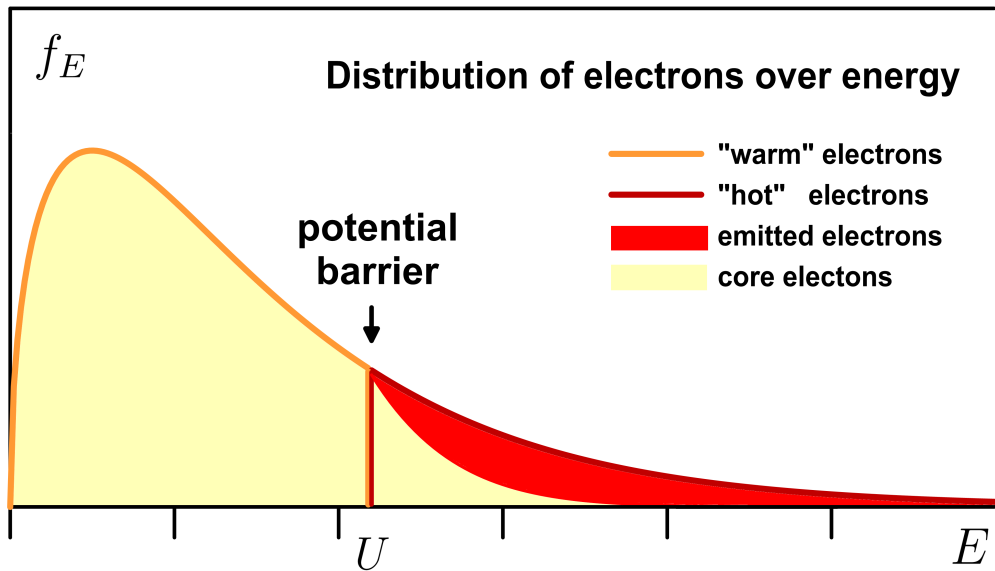


Рис. 4.2. Распределение электронов в наноплазме по энергиям. Оранжевый цвет линий соответствует “теплым” электронам, энергия которых недостаточна для того, чтобы покинуть кластер. Темно-красными линиями обозначена часть распределения, соответствующая “горячим” электронам, энергия которых достаточна для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер  $U$  и покинуть кластер. Красным залита доля электронов, которая покинет кластер за некоторое время. Желтым обозначена доля электронов, которые останутся в наноплазме.

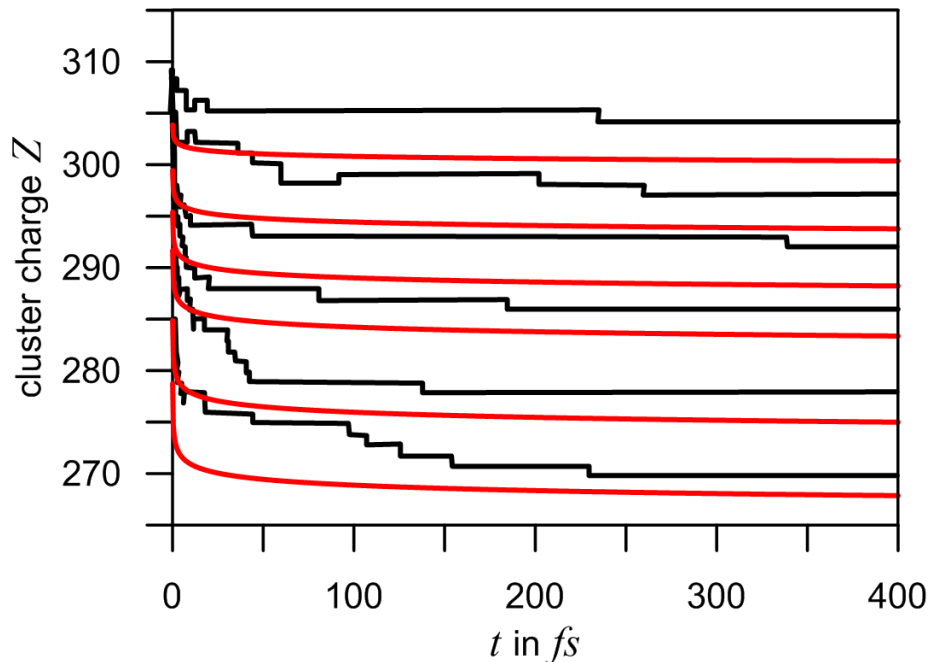


Рис. 4.3. Зависимость числа электронов внутри кластера  $N_{309}$  от времени. Разными буквами обозначены кривые, которые соответствуют разным начальным температурам кластера. Красные линии рассчитаны по модели 4.18, черные линии — результаты МД моделирования, полученные в работе [9].

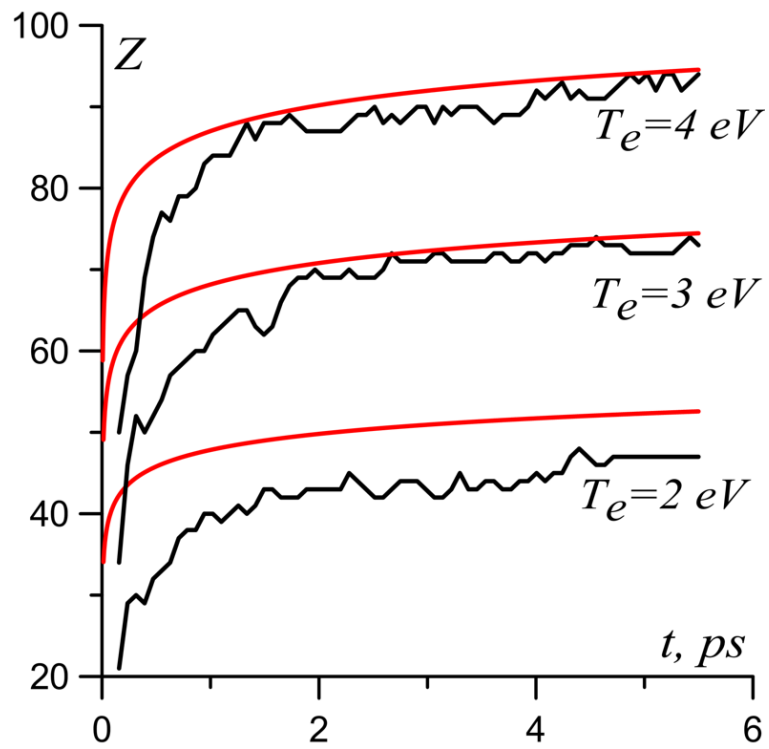


Рис. 4.4. Зависимость заряда кластера  $\text{Na}_{2000}$  (в зарядах электрона) от времени. На картинке подписаны начальные температуры электронов в кластере. Красные линии — расчеты по модели 4.18, черные линии — результаты МД моделирования.

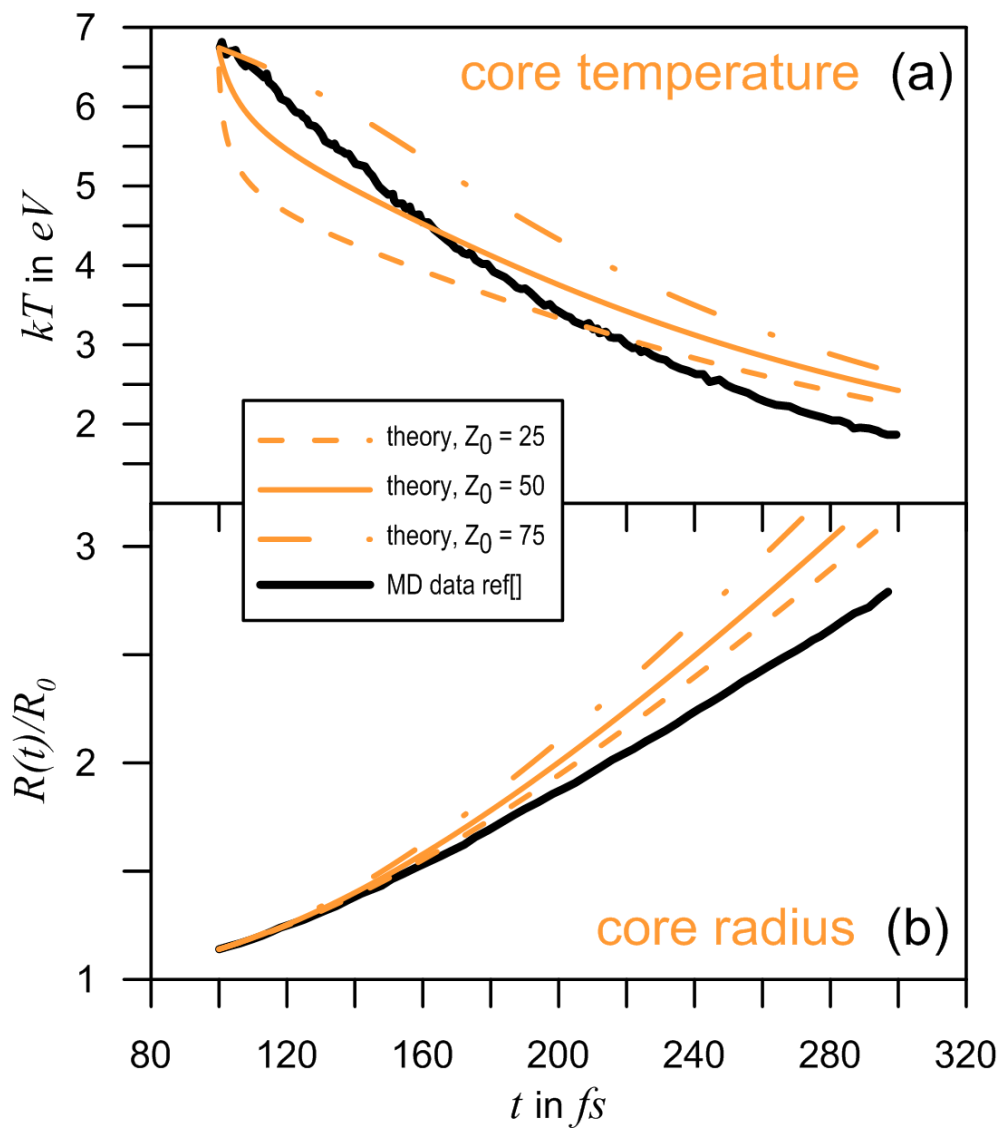


Рис. 4.5. Зависимость температуры (a) и радиуса (b) кластера  $\text{Na}_{309}$  от времени. Оранжевые линии — расчеты по модели 4.19, черные линии — результаты МД моделирования [36].

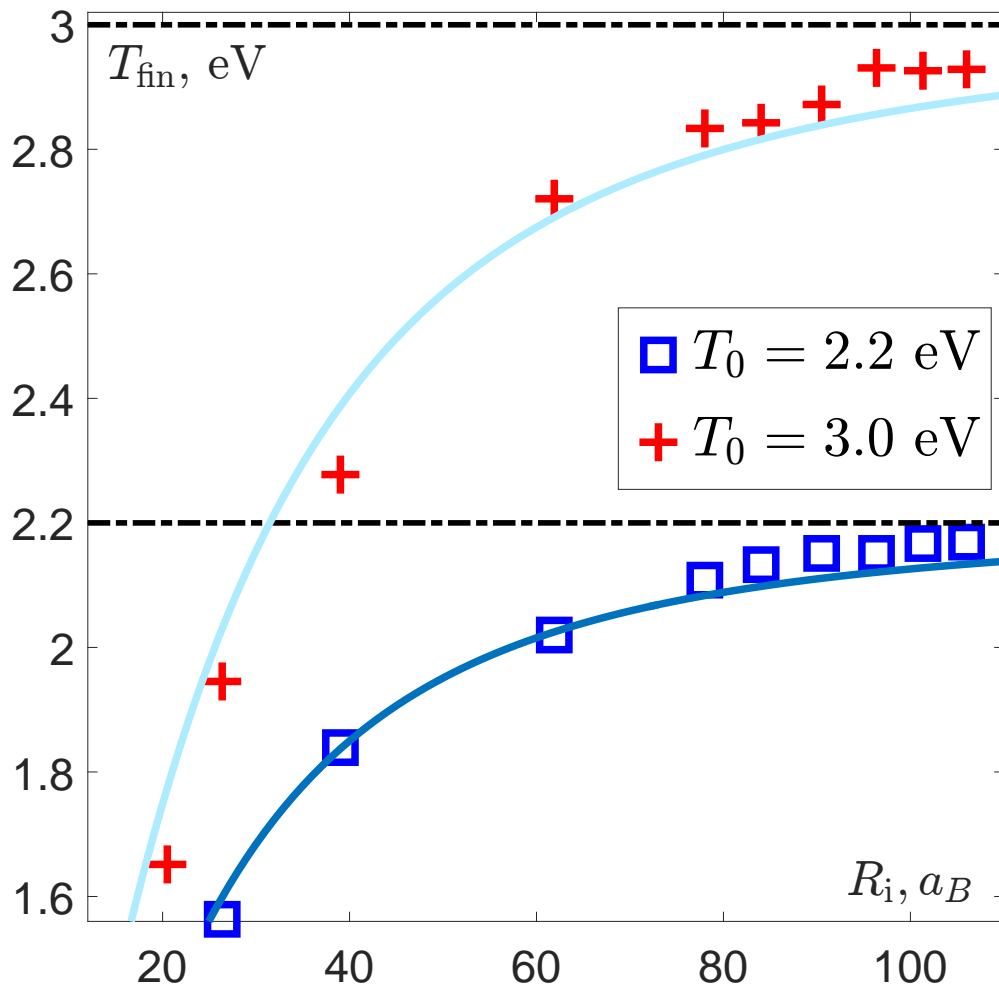


Рис. 4.6. Конечная температура  $T_{\text{fin}}$  электронов в зависимости от размера кластера  $R_i$ . Точки соответствуют результатам МД моделирования для различных начальных температур  $T_0$ . Сплошные линии — результаты приближенного решения уравнения (4.18).

## Флуктуации термодинамических величин и фликкер-шум

Хорошо известно, что флуктуации термодинамических величин характеризуются функцией распределения Гаусса. Согласно подходу Эйнштейна, вероятность термодинамических флуктуаций вблизи точки равновесия описывается соотношением [61]:

$$w(\Delta x) \sim \exp^{\Delta S(\Delta x)}, \quad (5.1)$$

где  $\Delta x$  — отклонение термодинамической величины от равновесного значения,  $\Delta S(\Delta x)$  — отклонение энтропии от ее равновесного значения в зависимости от величины флуктуации. Предполагая, что энтропия является аналитической функцией и учитывая, что точка равновесия соответствует точке ее максимума, ее можно представить в виде степенного ряда:  $\Delta S(\Delta x) = a_2 \Delta x^2 + a_3 \Delta x^3 + \dots$  Первый член этого ряда дает гауссовское распределение (5.1) для пренебрежимо малых отклонений  $x$  от равновесия.

В статье [15] описаны негауссовские флуктуации давления в плазме, полученные при анализе результатов МД моделирования. Разрешить этот парадокс было одним из мотивов для начала работы, описанной в данной главе. Популярное утверждение, что флуктуации играют большую роль в физике наноразмерных систем, лишь увеличило наш интерес к этой задаче.

В этой главе флуктуации давления в равновесной неидеальной плазме определялись методом МД. Выбрана модель “Кулон с полочкой” (5.2) в первую очередь потому, что это простейшая модель плазмы. Плазма предварительно выводилась на равновесие. Качество достижения равновесия контролировалось особо тщательно с помощью многократных перезапусков новых траекторий с конца предыдущей и сравнения средних значений температуры, давления и потенциальной энергии. Вычисление давления основано на формуле вириала. В



главе даны обоснования её применимости в данной работе без каких либо поправок.

При исследовании флуктуаций с помощью численного метода важно разделять физические флуктуации и шум, внесенный вычислительными ошибками. Поэтому в работе даны оценки роли трех традиционных для МД источников ошибок: ошибки вычисления сил, ошибки суммирования сил, и ошибки интегрирования уравнений движения. Также рассмотрен новый источник ошибок. На основе физических свойств систем с дальнедействующими потенциалами аналитически показано, что потенциально источником вычислительных ошибок может становиться суммирование в выражении для вычисления вириала. Показано, что физически обоснованные флуктуации давления имеют как минимум три знака точности.

Исследованы системы в диапазоне параметра неидеальности от 0.1 до 2. Построены эмпирические спектры мощности флуктуаций давления в системе. Полученные спектры отличаются от спектров белого шума. Они могут быть аппроксимированы зависимостями типа  $1/f^\alpha$ , где  $f$  — частота, с различными значениями  $\alpha$ .

Шум со спектром  $1/f$  принято называть фликкер-шумом. Он и ранее обнаруживался в МД моделировании заряженных систем, но все эти случаи относились к биологическим моделям, и авторы не уделяли внимание термодинамическим следствиям полученных результатов [62–65]. В данной работе продемонстрировано, что это свойство может наблюдаться в предельно простой кулоновской системе и не может быть объяснено близостью фазового перехода или какими-то биологическими особенностями системы. В работе обсуждается, почему данные примеры не противоречат общепринятой теории флуктуаций термодинамических величин, а дополняют её.

## 5.1. Метод моделирования

Исследуемая модель аналогична рассмотренной в работе [15]. Рассматривается система невырожденных электронов и однозарядных ионов с массами  $m$  и  $M$ , соответственно. Отношение масс выбирается равным  $M/m = 100$ , так как при  $M/m \geq 100$  этот параметр мало влияет на динамику электронов [66]. Для интегрирования уравнений движения использовалась схема второго порядка точности Leap-Frog с шагом времени  $\Delta t = 1.66 \cdot 10^{-18}$  с. Для первоначального вывода на равновесие применялся термостат Ланжевена. Представленные в этой главе результаты, получены из анализа равновесной траектории МД без использования какого-либо термостата, общая длительность работы которого составляла 8.3 пс, что соответствует  $5 \cdot 10^6$  шагам во времени. Температура ионов и электронов равна  $T = 11600$  К. Число ионов и электронов в системе составляет  $N = 1000$ . Используются периодические граничные условия. Особое внимание уделяется точности вывода системы на равновесие.

При МД моделировании использовался простой оболочечный потенциал:

$$\begin{cases} U(r_{ij}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, & r_{ij} \geq r_{\text{cut}}, \\ U(r_{ij}) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\text{cut}}} = E_0 = -5.0 \text{ eV}, & r_{ij} < r_{\text{cut}}. \end{cases} \quad (5.2)$$

Электрон-электронное и ион-ионные взаимодействия описываются потенциалом Кулона. Потенциальная энергия системы парно-аддитивна. Это означает, что полная потенциальная энергия системы — это сумма потенциальных энергий взаимодействия всех пар частиц.

## 5.2. Метод вычисления давления

Методика расчетов давления, используемая в этой статье, является обычной для этого класса задач [67–70]. Давление  $P$  может быть рассчитано из механистических соображений, приравнивающих внешние и внутренние силы в МД ячейке [67, 71], а может быть получено как следствие из теоремы Бого-

любова-Зубарева [72]. Еще один вариант вывода этой формулы представлен в книге [73]. Эти подходы независимо приводят к вириальному выражению давления в атомной системе:

$$P = \frac{k_B T N}{V} - \frac{1}{3V} \overline{\sum_i \mathbf{f}_i \mathbf{r}_i}. \quad (5.3)$$

Каждый из упомянутых выше вариантов доказательства использует различные варианты начальных предположений о системе, потенциале или периодических граничных условиях. Мы не ставим целью исследовать применимость формулы (5.3) для всех возможных МД моделей. Хотя дискуссия на эту тему существует, она во многом сформирована под влиянием двух факторов. Первый заключается в том, что в наиболее распространённых учебниках по статистической физике формула (5.3) доказана только для короткодействующих потенциалов. Второй — в том, что авторы, одного из наиболее популярных учебников по МД [67] приводят формулу без доказательства и добавляют комментарий, что им не удалось найти это доказательство. Данная работа не обсуждает применимость формулы (5.3) для произвольного потенциала. Два разных доказательства приведены в работах [72, 73], они оба применимы к потенциалу (5.2), который используется в настоящей работе.

Хорошо известно, что моделирование МД с периодическими граничными условиями — это только приближение бесконечных сред. Так называемые дальнедействующие поправки уравнения (5.3) обычно используются для учета разницы между бесконечной системой и системой с периодическими граничными условиями [74, 75]. Потенциал (5.2) является парно-аддитивным. Работа [69] показывает, что в этом случае никакая коррекция на дальнедействие не нужна.

При подготовке данной работы к публикации обсуждался выбор граничных условий [76]. Роль различных граничных условий детально исследована в работе [77]. В ней продемонстрировано, что периодические граничные условия обеспечивают наилучшую точность вычислений по сравнению с отражающими граничными условиями или потенциальным барьером.

Для дальнейшего обсуждения важно подчеркнуть, что все доказательства формулы (5.3) явно или неявно используют подход Гиббса.

### 5.3. Численный шум и физические флуктуации давления

Флуктуация любой величины, определяемая из моделирования МД, состоит из физических флуктуаций и численных ошибок. Важной задачей при исследовании флуктуаций давления является оценка вклада последнего фактора. Существует три основных источника численных ошибок МД: ошибка в вычислении сил действующих между двумя частицами, суммирование сил, действующих на частицы и интегрирование уравнения движения. Вклад этих ошибок может быть оценен по изменению давления при повышении точности вычисления сил или уменьшении шага по времени. Было установлено, что относительная погрешность трех источников, изложенных выше, не превышает  $10^{-8}$ .

Также было обнаружено, что увеличение количества частиц  $N$  в системе приводит к быстрому увеличению вычислительной погрешности, но дисперсия давления ведет себя как  $N^{-1/2}$ , в полном согласии с общепринятой теорией. Таким образом, увеличение числа частиц в системе приводит к быстрому увеличению отношения между численными и физическим колебаниями давления. Источником этого является суммирование в правой части уравнения (5.3). Это можно доказать аналитически.

Заменяем суммирование по частицам на суммирование по парам:

$$\sum_i^N f_i r_i = \sum_i^N \sum_{j>i}^N f_{ij} r_{ij} = W. \quad (5.4)$$

Представим вириал системы  $W$  как сумму трех переменных, где  $W_{ee}$ ,  $W_{ii}$  и  $W_{ie}$  — вириалы всех электрон-электронных, ион-ионных и электрон-ионных взаимодействий соответственно:

$$W = W_{ee} + W_{ii} + W_{ie}. \quad (5.5)$$

Согласно [73], вы можете заменить суммирование по парам частиц на интегрирование по средней плотности  $n$ , с учетом межчастичной парнокорреляционной функции  $g(r)$ . Без ограничения общности можно считать, что молекулярная ячейка является сферической с радиусом  $R$ :

$$W_{ee} = \sum_i^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} f_{ij}^{ee} r_{ij} = \sum_i^{N_e} w_i^{ee}, \quad (5.6)$$

где

$$\begin{aligned} w_i^{ee} &= \sum_{j>i}^{N_e} r_{ij}^{ee} f_{ij} = \int_0^R [r f(r)] (n_e g_{ee}(r)) (4\pi r^2 dr) = \\ &= 4\pi n_e \int_0^R g_{ee}(r) \left(-\frac{1}{r^2}\right) r^3 dr = -4\pi n_e \int_0^R g_{ee}(r) r dr. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Для упрощения выкладок коэффициент  $\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}$  в дальнейшем опущен. Одно из основных свойств парной корреляционной функции:  $\lim_{r \rightarrow \infty} (g(r)) = 1$ . Разделим полученное интегральное выражение на две части: дальнодействующую и короткодействующую. Будем считать, что  $g(r) = 1$  на достаточно больших расстояниях  $r$ :

$$\begin{aligned} w_i^{ee} &\approx -4\pi n_e \left[ \int_0^\varepsilon g_{ee}(r) r dr + \int_\varepsilon^R r dr \right] = \\ &= \varphi_{ee}(\varepsilon) + 2\pi n_e R^2 \sim R^2 \sim N^{\frac{2}{3}}, \\ W_{ee} &= N_e (\varphi_{ee}(\varepsilon) + 2\pi n_e R^2) \sim N^{\frac{5}{3}}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Аналогично могут быть получены следующие выражения:

$$W_{ii} \approx N_i (\varphi_{ii}(\varepsilon) + 2\pi N_i n_i R^2) \sim N^{\frac{5}{3}}, \quad (5.9)$$

$$W_{ei} \approx (N_i + N_e) \varphi_{ei}(\varepsilon) - 2\pi R^2 (N_i n_e + N_e n_i) \sim N^{\frac{5}{3}}. \quad (5.10)$$

Из этого видно, что вириал  $W$  является малой разницей между двумя быстро стремящимися в бесконечность и очень близкими по модулю величинами

$W_{ei}$  и  $W_{ee} + W_{ii}$ . Этот вывод из уравнения (5.8), (5.9), (5.10) полностью подтверждаются результатами МД. Суммирование таких величин — классическая проблема вычислительной математики. Существенно повысить точность суммирования можно, предварительно отсортировав по модулю пары  $\mathbf{f}_i \mathbf{r}_i$ . Заметим, что вычислительная проблема в формуле (5.3) существует только в системах с дальнедействующими потенциалами, так как  $\lim_{R \rightarrow \infty} w_i^{ee}(R) = \text{const}$  для короткодействующих потенциалов.

После анализа всех источников вычислительных ошибок можно заключить, что отношение амплитуд численного шума и термодинамических флуктуаций меньше  $10^{-3}$  для всех результатов, представленных в работе.

## 5.4. Спектр мощности флуктуаций давления

Рассмотрим систему с температурой  $T = 11600$  К и плотностью  $n_e = n_i = 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . Согласно статье [15], при этих параметрах наиболее очевидна разница между распределением Гаусса и распределением флуктуаций давления. Период электронных плазменных колебаний в этой системе равен  $\tau_e = 1/f_e = 2\pi/\omega_e = \sqrt{\epsilon_0 m_e / (e^2 n_e)} = 49$  фс. Длина МД траектории — 8.3 пс или приблизительно 169 периодов плазменных колебаний. Соответственно, параметр неидеальности в такой плазме равен  $\Gamma = 0.4$ .

Среднее значение давления  $P_{\text{avg}}$  и его дисперсия вычислялись по общепринятым формулам. На рисунке 5.2 показана зависимость нормированного равновесного давления в электрон-ионной системе от времени. Без какого-либо анализа очевидно, что  $P(t)$  не является белым шумом. Для анализа свойств этого процесса мы оцениваем спектр давления как функцию времени. Существует обычный способ вычисления спектра  $S(\omega) = |\mathcal{F}\{P(t)\}|^2$ , где  $\mathcal{F}$  - преобразование Фурье. Но здесь используется метод Уэлча. Хотя математически этот метод эквивалентен преобразованию Фурье, они отличаются с вычислительной точки зрения. Метод Уэлча более точен (см. [78]). Вопрос был подробно разобран в

главе 1.

Спектр флуктуаций давления приведен на рисунке 5.1. Согласно подходу Эйнштейна [61], этот спектр должен быть спектром белого шума ( $S(\omega) = \text{const}$ ). Однако, результаты МД показывают, что полученную кривую можно аппроксимировать суперпозицией трех линий:

$$\begin{cases} S(\omega) = c_1/f, & 0.03 < f < 0.3 \text{ fs}^{-1}, \\ S(\omega) = c_2/f^3, & 2 < f < 20 \text{ fs}^{-1}, \\ S(\omega) = c_3/f^5, & f > 20 \text{ fs}^{-1}, \end{cases} \quad (5.11)$$

где  $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_3$  — некоторые константы, а  $f = \omega/2\pi$ . Форма спектра позволяет утверждать, что фликкер-шум наблюдается при флуктуациях давления равновесной плазмы.

Для кулоновских систем давление и потенциальная энергия являются сильно коррелированными величинами [72, 79]. Существуют работы [62–65], в которых сообщается о фликкер-шуме в потенциальной энергии исследуемых в них систем. Во всех случаях, это различные биофизические МД-системы с сильным кулоновским взаимодействием. Это демонстрирует, что фликкер-шум наблюдается для довольно широкого диапазона различных кулоновских систем.

## 5.5. Обсуждение результатов

Результатом данной главы стало исследование спектра давления равновесной неидеальной плазмы. В соответствии с результатом [15] флуктуации давления плазмы с температурой  $T = 11600$  К и плотностью  $n_e = n_i = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  являются негауссовскими. На основе полученного спектра сделан вывод о том, что флуктуации давления имеют характер фликкер-шума.

Показано, что точность расчетов по формуле (5.3) требует особого внимания в случае дальнедействующих потенциалов. Дается физическое объяснение причин этого явления.

Статья [72] показывает, что флуктуации давления в приближении Гиббса и Эйнштейна неравны. Более того, их физическое значение обычно неэквивалентно. Любые выводы о гауссовском распределении флуктуаций давления получены с использованием подхода Эйнштейна. В то же время все результаты основаны на вириальном уравнении, полученном в подходе Гиббса. Это и есть причина парадокса, о которой говорится во введении.



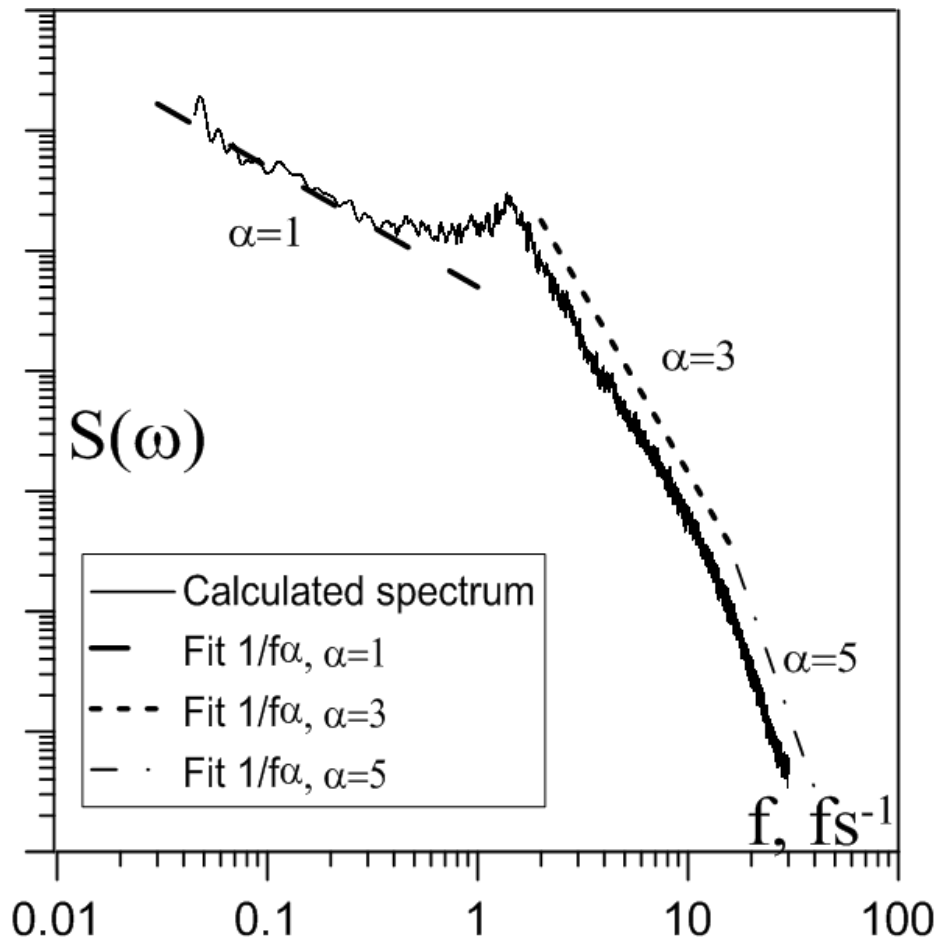


Рис. 5.1. Спектр мощности флуктуаций давления плазмы  $S(\omega)$ ,  $f = \omega/2\pi$  в системе с температурой  $T_e = T_i = 11600$  К и плотностью  $n_e = n_i = 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . Сплошная линия — результат МД моделирования, пунктирные линии — аппроксимация полученных данных зависимостями типа  $1/f^\alpha$  с различными значениями  $\alpha$ .

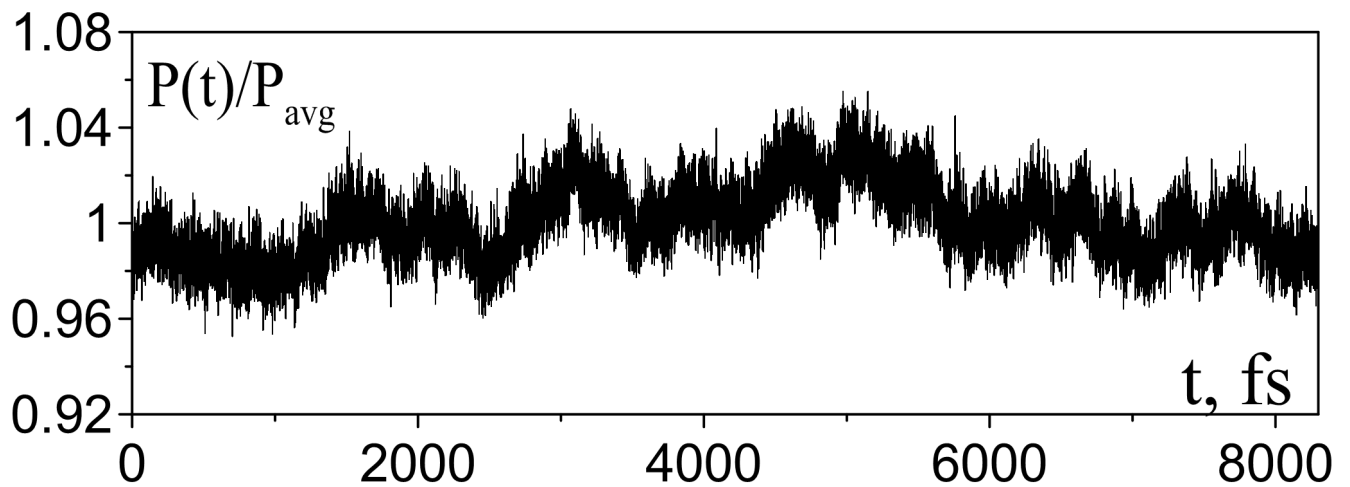


Рис. 5.2. Зависимость давления, вычисленного по формуле вириала, от времени  $P(t)$ , нормированного на среднее давление плазмы  $P_{\text{avg}}$  в системе с температурой  $T_e = T_i = 11600$  К и плотностью  $n_e = n_i = 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ .

## Заключение

1. Разработана программа молекулярно-динамического моделирования неидеальной электрон-ионной плазмы, адаптированная для выполнения на графических ускорителях Nvidia. В результате оптимизации достигнуто ускорение более чем в 100 раз при использовании одного графического ускорителя Nvidia M2050 по сравнению с ядром универсального процессора Intel Xeon E5520. Показано, что разработанная программа позволяет получить достоверные результаты при моделировании динамики электронов в системах с более чем  $2 \cdot 10^5$  частиц на одном ускорителе.
2. С помощью молекулярно-динамического моделирования неидеальной кластерной наноплазмы рассчитаны частоты и декременты затухания основных мод электронных колебаний в зависимости от размера кластера, электронной плотности и температуры. Исследовано влияние потенциала межчастичного взаимодействия и пространственного расположения ионов в кластере на результаты моделирования. Получены распределения электронной плотности в ионизированном нанокластере. Предложена теоретическая модель, объясняющая сдвиг частоты колебаний  $M_i$  в красную область спектра на основе пространственной неоднородности плотности электронов.
3. Выведена система дифференциальных уравнений описывающих электронную эмиссию из наноплазмы. На их основании получена формула, описывающая изменение температуры электронов в результате эмиссии в зависимости от размера кластера и начальной температуры электронов. Проведено сравнение результатов теоретической модели с данными компьютерного моделирования. Предложено объяснение аномального спектра экспериментально наблюдаемой эмиссии электронов.
4. На основе молекулярно-динамического моделирования исследован спектр

флуктуаций давления в равновесной неидеальной плазме. Показано, что, несмотря на увеличения роли ошибок округления с ростом размера системы, негауссовский спектр флуктуаций давления является свойством модельной системы и не связан с численными ошибками. Полученный спектр флуктуаций давления при больших частотах имеет степенную зависимость от частоты, что соответствует определению фликкер-шума.

## Список литературы

1. Shao Y., Ditmire T., Tisch J. et al. Multi-keV Electron Generation in the Interaction of Intense Laser Pulses with Xe Clusters // [Physical Review Letters](#). 1996. Vol. 77, no. 16. P. 3343–3346.
2. Ditmire T., Smith R., Tisch J., Hutchinson M. High Intensity Laser Absorption by Gases of Atomic Clusters // [Physical Review Letters](#). 1997. Vol. 78, no. 16. P. 3121–3124.
3. Ditmire T., Springate E., Tisch J. et al. Explosion of atomic clusters heated by high-intensity femtosecond laser pulses // [Physical Review A](#). 1998. Vol. 57, no. 1. P. 369–382.
4. Hickstein D. D., Dollar F., Gaffney J. A. et al. Observation and control of shock waves in individual nanoplasmas // [Physical Review Letters](#). 2014. Vol. 112, no. 11. P. 115004.
5. Ostrikov K. K., Beg F., Ng A. Colloquium : Nanoplasmas generated by intense radiation // [Reviews of Modern Physics](#). 2016. Vol. 88, no. 1. P. 011001.
6. Krainov V. P., Smirnov B. M., Smirnov M. B. Femtosecond excitation of cluster beams // [Physics-Uspekhi](#). 2007. Vol. 50, no. 9. P. 907.
7. Fennel T., Meiwes-Broer K.-H., Tiggesbäumker J. et al. Laser-driven nonlinear cluster dynamics // [Rev. Mod. Phys.](#) 2010. Vol. 82, no. 2. P. 1793–1842.
8. Raitza T., Reinholz H., Röpke G. et al. Laser excited expanding small clusters: Single time distribution functions // [Contributions to Plasma Physics](#). 2009. Vol. 49. P. 496–506.
9. Reinholz H., Broda I. A. M., Raitza T., Röpke G. Size Dependence of Minimum Charge of Excited Nano-Plasmas // [Contrib. Plasma Phys.](#) 2013. Vol. 53, no. 4-5. P. 263–269.
10. Tachibana T., Jurek Z., Fukuzawa H. et al. Nanoplasma Formation by High Intensity Hard X-rays // [Scientific reports](#). 2015. Vol. 5.
11. Цытович В. Н. Лекции по нелинейной физике плазмы. Москва, 1990.

12. Эккер Г., Богданкевич Л. С., Данилкин И. С. Теория полностью ионизованной плазмы: Пер. с англ. Мир, 1974.
13. Bystryi R. G., Morozov I. V. Electronic oscillations in ionized sodium nanoclusters // [Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics](#). 2014. Vol. 48, no. 1. P. 015401.
14. Morozov I. V., Kazennov A. M., Bystryi R. G. et al. Molecular dynamics simulations of the relaxation processes in the condensed matter on GPUs // [Computer Physics Communications](#). 2011. Vol. 182.
15. Быстрый Р. Г., Лавриненко С., Ланкин А. В. et al. Флуктуации давления в неидеальной невырожденной плазме // [Теплофизика Высоких Температур](#). 2014. Vol. 52, no 4. P. 494–503.
16. Bystryi R. G. Molecular dynamic study of pressure fluctuations spectrum in plasma // [Journal of Physics: Conference Series](#). 2015. Vol. 653. P. 012154.
17. Фортвов В. Е., Храпак А. Г., Якубов И. Т. Физика неидеальной плазмы. Монография. Физматлит, 2010.
18. Захаров В. Е., Карась В. И. Неравновесные колмогоровского типа распределения частиц и их приложения // [Успехи физических наук](#). 2013. Vol. 183, no. 1. P. 55–85.
19. Povarnitsyn M. E., Itina T. E., Levashov P. R., Khishchenko K. V. Mechanisms of nanoparticle formation by ultra-short laser ablation of metals in liquid environment // [Physical Chemistry Chemical Physics](#). 2013. Vol. 15, no. 9. P. 3108–3114.
20. Sofronov A. V., Krainov V. P. X-ray generation by electron photo-recombination in charged atomic clusters formed in intense femtosecond laser pulses // [Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics](#). 2013. Vol. 46, no. 1. P. 015601.
21. Doppner T., Teuber S., Schumacher M. et al. Charging dynamics of metal clusters in intense laser fields // [Applied Physics B](#). 2000. Vol. 71, no. 3. P. 357–360.
22. Döppner T., Teuber S., Diederich T. et al. Dynamics of free and embedded lead

- clusters in intense laser fields // [European Physical Journal D](#). 2003. Vol. 24, no. 1-3. P. 157–160.
23. Döppner T., Fennel T., Radcliffe P. et al. Ion and electron emission from silver nanoparticles in intense laser fields // [Phys. Rev. A](#). 2006. — Mar. Vol. 73. P. 031202.
24. Fennel T., Döppner T., Passig J. et al. Plasmon-Enhanced Electron Acceleration in Intense Laser Metal-Cluster Interactions // [Physical Review Letters](#). 2007. — Apr. Vol. 98. P. 143401.
25. Xia C., Yin C., Kresin V. V. Photoabsorption by Volume Plasmons in Metal Nanoclusters // [Physical Review Letters](#). 2009. — Apr. Vol. 102. P. 156802.
26. Belkacem M., Megi F., Reinhard P.-G. et al. Coulomb explosion of simple metal clusters in intense laser fields // [Phys. Rev. A](#). 2006. Vol. 73, no. 5. P. 051201.
27. Морозов И. В., Норман Г. Э. Столкновения и плазменные волны в неидеальной плазме // [Журнал экспериментальной и теоретической физики](#). 2005. Vol. 127, no. 2. P. 412–430.
28. Alder B., Wainwright T. Phase transition for a hard sphere system // [The Journal of chemical physics](#). 1957. Vol. 27, no. 5. P. 1208–1209.
29. Kadau K., Germann T. C., Lomdahl P. S. Molecular dynamics comes of age: 320 billion atom simulation on BlueGene/L // [International Journal of Modern Physics C](#). 2006. Vol. 17, no. 12. P. 1755–1761.
30. Kuksin A. Y., Stegailov V., Yanilkin A. Atomistic simulation of plasticity and fracture of nanocrystalline copper under high-rate tension // [Physics of the Solid State](#). 2008. Vol. 50, no. 11. P. 2069–2075.
31. Kuksin A. Y., Morozov I., Norman G. et al. Standards for molecular dynamics modelling and simulation of relaxation // [Molecular Simulation](#). 2005. Vol. 31, no. 14-15. P. 1005–1017.
32. Kuksin A., Norman G., Stegailov V. et al. Dynamic fracture kinetics, influence of temperature and microstructure in the atomistic model of aluminum // [International Journal of Fracture](#). 2010. Vol. 162, no. 1. P. 127–136.

33. Plimpton S. J. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comput. Phys.* 1995. Vol. 117. P. 1–19. URL: <http://lammps.sandia.gov>.
34. Anderson J. A., Lorenz C. D., Travesset A. General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units // *J. Comput. Phys.* 2008. Vol. 227. P. 5342—5359.
35. Brown W. M., Wang P., Plimpton S. J., Tharrington A. N. Implementing molecular dynamics on hybrid high performance computers—short range forces // *Computer Physics Communications.* 2011. Vol. 182, no. 4. P. 898–911.
36. Raitza T., Reinholz H., Röpke G. et al. Laser excited expanding small clusters: Single time distribution functions // *Contributions to Plasma Physics.* 2009. Vol. 49, no. 7. P. 496–506.
37. Kubo R., Toda M., Hashitsume N. *Statistical physics II: nonequilibrium statistical mechanics.* Springer Science & Business Media, 2012. Vol. 31.
38. Боресков А., Харламов А. *Основы работы с технологией CUDA.* Litres, 2017.
39. Reinholz H., Raitza T., Röpke G., Morozov I. V. Optical and Transport Properties in Dense Plasmas Collision frequency from bulk to cluster // *Int. J. Mod. Phys. B.* 2008. Vol. 22. P. 4627–4641.
40. Raitza T., Reinholz H., Röpke G., Morozov I. Collision frequency of electrons in laser excited small clusters // *J. Phys. A.* 2009. Vol. 42. P. 214048.
41. Raitza T., Röpke G., Reinholz H., Morozov I. Spatially resolved dynamic structure factor of finite systems from molecular dynamics simulations // *Phys. Rev. E.* 2011. Vol. 84. P. 036406.
42. Zwicknagel G., Pschiwul T. Dynamic response of two-component model plasmas // *Contributions to Plasma Physics.* 2003. Vol. 43, no. 5-6. P. 393–397.
43. Filinov A., Bonitz M., Ebeling W. Improved Kelbg potential for correlated Coulomb systems // *J. Phys. A.* 2003. Vol. 36, no. 22. P. 5957.
44. Belkacem M., Megi F., Reinhard P.-G. et al. A molecular dynamics description of clusters in strong laser fields // *Eur. Phys. J. D.* 2006. Vol. 40, no 2. P. 247–255.

45. Winkel M., Gibbon P. Spatially Resolved Electronic Correlations in Nanoclusters // Contributions to Plasma Physics. 2013. Vol. 53, no. 4-5. P. 254–262.
46. Ebeling W., Kraeft W.-D., Kremp D. Theory of Bound States and Ionization Equilibrium in Plasmas and Solids. Berlin Akademie-Verlag, 1976.
47. Saalman U., Siedschlag C., Rost J. M. Mechanisms of cluster ionization in strong laser pulses // [Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics](#). 2006. Vol. 39, no. 4. P. R39–R77.
48. Kuksin A. Y., Morozov I. V., Norman G. E. et al. Standard of molecular dynamics modelling and simulation of relaxation // Mol. simul. 2005. Vol. 31. P. 1005–1017.
49. Zubarev D., Morozov V., Röpke G. Statistical Mechanics of Nonequilibrium Processes II. Akademie Verlag, Berlin, 1997.
50. Morozov I. V., Norman G. E. Collisions and plasma waves in nonideal plasmas // J. Exp. Theor. Phys. 2005. Vol. 100, no. 2. P. 370–384.
51. Stoica P., Moses R. L. Spectral analysis of signals. Pearson/Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2005.
52. Fomichev S. V., Zaretsky D. F. Vlasov theory of Mie resonance broadening in metal clusters // J. Phys. B. 1999. Vol. 32, no. 21. P. 5083–5102.
53. Gildenburg V. B., Kostin V. A., Pavlichenko I. A. Resonances of surface and volume plasmons in atomic clusters // Phys. Plasmas. 2011. Vol. 18. P. 092101.
54. Varin C., Peltz C., Brabec T., Fennel T. Attosecond Plasma Wave Dynamics in Laser-Driven Cluster Nanoplasmas // Physical Review Letters. 2012. Vol. 108, no. 17. P. 175007.
55. Megi F., Belkacem M., Bouchène M. A. et al. On the importance of damping phenomena in clusters irradiated by intense laser fields // J. Phys. B. 2003. Vol. 36, no. 2. P. 273.
56. Morozov I., Reinholz H., Röpke G. et al. Molecular dynamics simulations of optical conductivity of dense plasmas // Phys. Rev. E. 2005. Vol. 71. P. 066408.
57. Krainov V. P., Smirnov B. M., Smirnov M. B. Femtosecond excitation of cluster



- beams // *Physics-Uspekhi*. 2007. Vol. 50, no. 9. P. 907.
58. Сивухин Д. В. Сборник задач по общему курсу физики (термодинамика и молекулярная физика). 1976.
59. Смирнов М. Б. Спектр ионов при возбуждении кластерного пучка лазерным импульсом // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2014. Vol. 146, no. 3. P. 420–428.
60. Kumarappan V., Krishnamurthy M., Mathur D. Two-dimensional effects in the hydrodynamic expansion of xenon clusters under intense laser irradiation // *Physical Review A*. 2002. Vol. 66. P. 1–4.
61. Landau L. D., Lifshitz E. *Statistical physics*. Pt. 1. 1969. Vol. 1.
62. Bizzarri A. R., Cannistraro S. Flickering noise in the potential energy fluctuations of proteins as investigated by MD simulation // *Phys. Lett. A*. 1997. Vol. 236, no. 5. P. 596–601.
63. Bizzarri A. R., Cannistraro S. Molecular dynamics simulation of plastocyanin potential energy fluctuations: 1/f noise // *Physica A*. 1999. Vol. 267, no. 3. P. 257–270.
64. Sasai M., Ohmine I., Ramaswamy R. Long time fluctuation of liquid water: 1/f spectrum of energy fluctuation in hydrogen bond network rearrangement dynamics // *The Journal of chemical physics*. 1992. Vol. 96, no. 4. P. 3045–3053.
65. Dewey T. G., Bann J. G. Protein dynamics and 1/f noise. // *Biophys. J*. 1992. Vol. 63, no. 2. P. 594.
66. Morozov I., Norman G. E. Collisions and Langmuir waves in nonideal plasmas // *JETP*. 2005. Vol. 100, no. 2. P. 370–384.
67. Allen M., Tildesley D. *Computer simulation of liquids*. Oxford: university press, 1980.
68. Maiorov S., Tkachev A., Yakovlenko S. Metastable state of supercooled plasma // *Phys. Scripta*. 1995. Vol. 51, no. 4. P. 498.
69. Louwerse M. J., Baerends E. J. Calculation of pressure in case of periodic boundary conditions // *Chemical physics letters*. 2006. Vol. 421, no. 1. P. 138–141.

70. Butlitsky M., Zelener B., Zelener B. Critical point of gas-liquid type phase transition and phase equilibrium functions in developed two-component plasma model // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 141, no. 2. P. 024511.
71. Kvasnikov I. Thermodynamics and statistical physics. Moscow, 2002. Vol. 2.
72. Rudoi Y. G., Sukhanov A. D. Thermodynamic fluctuations within the Gibbs and Einstein approaches // *Phys-Usp+*. 2000. Vol. 43, no. 12. P. 1169–1199.
73. Fisher I., Rice S., Gray P. Statistical theory of liquids. Chicago: University of Chicago Press, 1964.
74. Thompson A. P., Plimpton S. J., Mattson W. General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions // *The Journal of chemical physics*. 2009. Vol. 131, no. 15. P. 154107.
75. Winkler R. G. Virial pressure of periodic systems with long range forces // *The Journal of chemical physics*. 2002. Vol. 117, no. 5. P. 2449–2450.
76. Maiorov S. Computation of temperature and pressure fluctuations in the Coulomb system // *High Temperature*. 2014. Vol. 52, no. 4. P. 609–611.
77. Lavrinenko Y., Morozov I., Valuev I. Reflecting Boundary Conditions for Classical and Quantum Molecular Dynamics Simulations of Nonideal Plasmas // *Contributions to Plasma Physics*. 2016. Vol. 56, no. 5. P. 448–458.
78. Stoica P., Moses R. L. Spectral analysis of signals. Pearson/Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2005.
79. Pedersen U. R., Bailey N. P., Schrøder T. B., Dyre J. C. Strong pressure-energy correlations in van der Waals liquids // *Physical Review Letters*. 2008. Vol. 100, no. 1. P. 015701.

## Список иллюстративного материала

1.1	Потенциал Леннарда-Джонса в зависимости от расстояния между частицами. . . . .	21
1.2	Потенциал Кулона (пунктирная линия) и потенциал электрон-ионного взаимодействия с поправкой на малых расстояниях (сплошная линия) . . . . .	28
1.3	Спектры автокорреляторов тока. Точки – результат численного эксперимента. Сплошная линия – интерполяция численных результатов . . . . .	28
2.1	Время выполнения одного шага МД в зависимости от числа частиц для потенциала электрон-ионного взаимодействия. Треугольники с вершиной вверх – ЦПУ версия, кружочки – ГУ версия. . . . .	38
2.2	Время выполнения одного шага МД в зависимости от числа частиц для потенциала электрон-ионного взаимодействия. Различные кривые соответствуют различным числам потоков (threads). . . . .	38
2.3	Отношение производительности ЦПУ и ГУ для потенциала электрон-ионного взаимодействия в зависимости от числа частиц в системе. Крестики – однопоточная программа. Треугольники – многопоточная. . . . .	39
3.1	Потенциалы электрон-ионного взаимодействия: 1 – Кулоновский, 2 – erf-подобный (3.1), 3 – Плюмера, 4 – потенциал с отражением (3.2). . . . .	53

- 3.2 Преобразование Фурье автокорреляционной функции тока (АФТ) для разных количеств ионов в кластере  $N_i$  (радиусов кластера  $R$ ) и различных температур, рассчитанное по внутренней сфере радиусом 2.7 нм (а) и по всей системе целиком (b). Штриховые линии обозначают частоту Ми  $\omega_{\text{Mie}}$  и плазменную частоту  $\omega_{\text{pl}}$ . Плотность ионов во всех случаях одинакова и равна  $n_i = 2.76 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ . . . . . 54
- 3.3 Частоты резонансов в зависимости от размера кластера. Квадраты и треугольники соответствуют первым двум пикам  $K(\omega)$  в окрестности резонанса Ми  $\omega_{\text{Mie}}$ , крестики и сплошные ромбы — данные работы [41] и [52], соответственно; сплошная линия соответствует модели (3.8), кружки — положения максимумов в окрестности плазменной частоты  $\omega_{\text{pl}}$ . . . . . 55
- 3.4 Частоты резонансов в зависимости от размера кластера. Положение максимумов поверхностного резонанса в зависимости от степени разупорядоченности ионной решетки:  $\alpha = 0.7$  (квадраты),  $\alpha = 0.3$  (звездочки), как в случае erf-подобного потенциала (квадраты), так и в случае потенциала с отражением (треугольники). . . . . 55
- 3.5 Декремент затухания поверхностного (квадраты) и объемного (кружочки) плазмонов в зависимости от размеров кластера. Погрешности, если они не указаны на рисунке, меньше чем размер символа. 56
- 3.6 Частоты поверхностного (1) и объемного (2) плазмонов в зависимости от плотности ионов в кластере: точки — результаты МД моделирования, штриховые линии — частоты Ми и плазменная частота, соответственно. Сплошная линия соответствует подстановке в модель (3.8). Количество ионов в системе  $N_i = 7100$ ,  $T = 1 \text{ эВ}$ . . . . . 56

- 4.1 На рисунке схематически изображен однократно ионизированный кластер  $\text{Na}_{55}$ . Ниже показана зависимость электростатического потенциала от расстояния до центра наноплазмы. Высота потенциального барьера  $U$  это разница между потенциалом на поверхности кластера и в бесконечности. . . . . 58
- 4.2 Распределение электронов в наноплазме по энергиям. Оранжевый цвет линий соответствует “теплым” электронам, энергия которых недостаточна для того, чтобы покинуть кластер. Темно-красными линиями обозначена часть распределения, соответствующая “горячим” электронам, энергия которых достаточна для того, чтобы преодолеть потенциальный барьер  $U$  и покинуть кластер. Красным залита доля электронов, которая покинет кластер за некоторое время. Желтым обозначена доля электронов, которые останутся в наноплазме. . . . . 68
- 4.3 Зависимость числа электронов внутри кластера  $\text{Na}_{309}$  от времени. Разными буквами обозначены кривые, которые соответствуют разным начальным температурам кластера. Красные линии рассчитаны по модели 4.18, черные линии — результаты МД моделирования, полученные в работе [9]. . . . . 68
- 4.4 Зависимость заряда кластера  $\text{Na}_{2000}$  (в зарядах электрона) от времени. На картинке подписаны начальные температуры электронов в кластере. Красные линии — расчеты по модели 4.18, черные линии — результаты МД моделирования. . . . . 69
- 4.5 Зависимость температуры (а) и радиуса (b) кластера  $\text{Na}_{309}$  от времени. Оранжевые линии — расчеты по модели 4.19, черные линии — результаты МД моделирования [36]. . . . . 70

- 4.6 Конечная температура  $T_{\text{fin}}$  электронов в зависимости от размера кластера  $R_i$ . Точки соответствуют результатам МД моделирования для различных начальных температур  $T_0$ . Сплошные линии — результаты приближенного решения уравнения (4.18). . . . . 71
- 5.1 Спектр мощности флуктуаций давления плазмы  $S(\omega)$ ,  $f = \omega/2\pi$  в системе с температурой  $T_e = T_i = 11600$  К и плотностью  $n_e = n_i = 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . Сплошная линия — результат МД моделирования, пунктирные линии — аппроксимация полученных данных зависимостями типа  $1/f^\alpha$  с различными значениями  $\alpha$ . . . . . 81
- 5.2 Зависимость давления, вычисленного по формуле вириала, от времени  $P(t)$ , нормированного на среднее давление плазмы  $P_{\text{avg}}$  в системе с температурой  $T_e = T_i = 11600$  К и плотностью  $n_e = n_i = 5 \cdot 10^{18}$  см $^{-3}$ . . . . . 81