

Simulation der Laserablation an Metallen

Diplomarbeit von
Christian Markus Ulrich

Hauptberichter:
PD Dr. Johannes Roth
Institut für Theoretische und Angewandte Physik
Universität Stuttgart

Mitberichter:
Prof. Dr. Manfred Fahnle
Max-Planck-Institut für Metallforschung
Büsnau

März 2007

Ich erkläre, dass ich die Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe und dass alle Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinne nach anderen Werken entnommen sind, durch Angabe der Quellen als Entlehnungen kenntlich gemacht worden sind.

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Thematik	2
1.1	Zielsetzung der Arbeit	3
1.2	Aufbau der Arbeit	3
II	Theorie	5
2	LASER	6
2.1	Grundlegendes	6
2.2	Resonatoren und Strahlprofile	6
2.3	Ultrakurze Pulse	8
2.3.1	Q-Switching	8
2.3.2	Modenkopplung (mode coupling)	8
3	Auftretende Prozesse	10
3.1	Absorption	10
3.2	Nichtgleichgewichtsverteilung und ballistischer Energietransport	12
3.3	Thermalisierung	13
3.4	Wärmeleitung	15
3.5	Aufheizung des Gitters	15
3.6	Materialabtrag	17
3.6.1	Verdampfung (vaporization)	17
3.6.2	Phasenexplosion	18
3.6.3	Spallation	19
4	Materialkonstanten	20
4.1	Elektronische Wärmekapazität c_e	20
4.2	Elektronische Wärmeleitfähigkeit κ_e	21
4.3	Elektron-Phonon-Kopplungskonstante G	22
4.4	Wärmekapazität des Gitters c_p	23

5	Analytische Lösungen	25
5.1	Klassische Wärmeleitungsgleichung	25
5.2	Zwei-Temperatur-Modell	26
5.2.1	Problemstellung ohne Temperaturgradienten (reine Relaxation)	26
III	Simulation	30
6	Methode der finiten Differenzen (FD)	31
6.1	Diskretisierung	31
6.2	Numerische Behandlung des elektronischen Systems	32
6.3	Numerische Stabilität	32
7	Molekulardynamik	34
7.1	Grundgleichungen	34
7.1.1	Potentiale	35
7.1.2	Einheiten	37
7.1.3	Quellterm für die zeitabhängige Lasereinkopplung	38
7.2	Das IMD-Paket	40
7.3	Naive Lasereinkopplung	42
7.4	Hybride Simulation (FD+MD)	45
7.4.1	Elektronen	46
7.4.2	Gitter	46
7.4.3	Implementierung	47
7.5	Auftretende Probleme	49
7.5.1	Begrenzte Simulationsbox	49
7.5.2	Neu aktivierte FD-Zellen	52
7.5.3	Reflektierte Druckwellen	53
8	Programmtests	54
8.1	Energieerhaltung	54
8.2	Relaxationstest	57
8.3	Test der elektronischen Wärmeleitung	59
9	Durchgeführte Beispielrechnungen	61
9.1	Vergleich der entwickelten Einkopplungsmethoden	61
9.1.1	Materialparameter	61
9.1.2	Exponentielles Temperaturprofil	62
9.1.3	Einkopplung durch Reskalierung	66
9.1.4	Zwei-Temperatur-Simulationen	66
9.2	Einfluss der Materialparameter	72

IV	Zusammenfassung	73
V	Abbildungsverzeichnis	76
VI	Symbolverzeichnis	79

Teil I
Einleitung

Kapitel 1

Thematik

Seit der Erfindung des CO₂-Gaslasers im Jahr 1964[1] spielten Laser auch in der Industrie eine zunehmend wichtigere Rolle. Nun stand ein Lichtstrahl im Wellenlängenbereich um 10 μm mit Leistungen von mehreren Kilowatt zur Verfügung, den man auf Bruchteile eines Millimeters fokussieren konnte. Besonders in einigen Bereichen der Materialbearbeitung erwies er sich als wertvolles Werkzeug zum Schneiden, Gravieren, Bohren und Schweißen und konnte sich gegen traditionelle, mechanische Maschinen wie Stanzen, Sägen, Bohrer, Fräsen und Ähnliches durchsetzen.

Die größten Vorteile des Lasers stellen dabei die berührungslose und dadurch sehr verschleißarme Betriebsweise und die hohe erzielbare Präzision dar. Eine mechanische Abnutzung wie bei Sägebändern oder Fräsköpfen tritt nicht mehr auf, so dass selbst sonst problematische Materialien, wie harter Werkzeugstahl, spröde Keramik, Glas und sogar Diamant durchtrennt und bearbeitet werden können. Die Fokussieroptik lässt sich in relativ kleinen, praktisch beliebig positionierbaren vielachsigen Laserköpfen unterbringen, mit denen man der Oberfläche von auch sehr unregelmäßig geformten Werkstücken folgen kann.

Mit der Entwicklung von ultrakurz gepulsten Laserquellen (besonders des modengekoppelten Ti:Saphir-Lasers) taten sich weitere Möglichkeiten auf. Kurze Pulse sind insofern vorteilhaft, als die Einwirkungszeit des Lasers sich drastisch verkürzt, die Wärmeleitfähigkeit des bearbeiteten Materials jedoch endlich bleibt. Dies ermöglicht eine örtlich sehr begrenzte Überhitzung mit effizientem Materialabtrag, ohne das Werkstück im ganzen stark zu erwärmen, was z.B. in der Dentalmedizin offensichtlich wünschenswert ist.

Mit jeder weiteren Verringerung der Pulsdauer erhöhen sich jedoch die Schwierigkeiten, theoretisch das Ergebnis der Materialbearbeitung vorherzusagen, da immer mehr sich überschneidende und wechselwirkende physikalische Prozesse in einem immer größeren Bereich von Zeitskalen zu berücksichtigen sind. Diese reichen bei ultrakurzen Pulsen von wenigen Femtosekunden (der Zeitskala des Laserpulses) bis zu Nanosekunden oder gar Mikrosekunden bis zum vollständigen Erstarren der Schmelze.

Die Vorgänge auf längeren Zeitskalen erfordern eine Modellierung mit Methoden aus der Kontinuumsmechanik, die z.B. die Bewegung der Schmelze mit Finite-Elemente-Methoden (FEM) simulieren[5]. Solche Rechnungen beruhen oft auf empirischen Zustandsgleichungen

für das Materialverhalten, deren Parameter für die extremen Drücke und Temperaturen bei der Laserablation nicht genau bekannt sind. Molekulardynamiksimulationen kombiniert mit ab-initio-Methoden zur Bestimmung der interatomaren Potentiale versprechen die Möglichkeit, Simulationsergebnisse zu vergleichen und Materialparameter in der FEM anzupassen, um diese weniger rechenintensiven Verfahren auch auf kleineren Zeitskalen anzuwenden.

1.1 Zielsetzung der Arbeit

Die Zielsetzung der Arbeit ist die Simulation der Absorption von Laserpulsen und der dadurch verursachten thermischen und mechanischen Effekte in Metallen auf Parallelrechnern. Dies sollte geschehen durch die eigenständige Programmierung von Zusatzmodulen für den am Institut für Theoretische und Angewandte Physik gepflegten Molekulardynamik-Code IMD (ITAP Molecular Dynamics) und deren Verwendung zur Untersuchung der ersten ~ 100 ps von Laserablationsprozessen.

Der Quellcode war dazu um Algorithmen zur phänomenologischen Einkopplung von Energie aus dem Lichtfeld eines Lasers zu erweitern.

Für die notwendige Simulation elektronischer Eigenschaften, die in klassischen Molekulardynamiksimulationen nicht berücksichtigt sind, sollte hierbei eine Implementation des sogenannten Zwei-Temperatur-Modells (Two-Temperature-Model, TTM) für Elektronen und Gitter durchgeführt werden. Dieses Modell berücksichtigt in einfacher Weise den elektronischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit in Metallen, ohne den sich ein grob verfälschtes Bild der thermischen Transporteigenschaften ergäbe. Außerdem bekommt man so erst die Möglichkeit, ein Metall im Nichtgleichgewicht zwischen Elektronen- und Gittertemperatur zu untersuchen, wie es bei der Materialbearbeitung mit ultrakurzen Lichtpulsen auftritt, da die Energieeinkopplung ins Material aus dem Laser über die Elektronen erfolgt.

Für die eigentliche Simulation wurde wegen seiner Einfachheit und der Verfügbarkeit der nötigen Materialparameter das Metall Aluminium gewählt. Dafür kamen zwei EAM-Potentiale aus verschiedenen Quellen [2, 3] zum Einsatz, die für das Zwei-Temperatur-Modell und die Lasereinkopplung benötigten Materialparameter wurden [4] und [5] entnommen.

1.2 Aufbau der Arbeit

Zunächst wird in Kapitel 2 kurz der Laser sowie sein zeitliches und räumliches Intensitätsprofil eingeführt.

In Kapitel 3 wird der Teil der bei der Laserablation auftretenden physikalischen Prozesse dargestellt, die in dieser Arbeit behandelt werden. Explizit ausgelassen wurden dabei die Vorgänge, die bei mehreren aufeinanderfolgenden Laserpulsen eine Rolle spielen. Erwähnt seien hier nur die Brechung, Streuung und Absorption des Lasers in bereits abgetragenen Metaldampf, dessen Ionisierung, die Rückwirkung des so entstandenen Plasmas auf die

Wechselwirkungszone, Mehrfachreflexion des Laserlichtes an einem bereits vorhandenen Bohrloch und der Austrieb von Schmelze durch der Rückstoß des abgetragenen Materials. Diese sind ausführlich beschrieben z.B. in [5] und teilweise in [28].

Kapitel 4 gibt Ausdrücke und verwendete Werte für die im vorigen Kapitel motivierten Materialkonstanten an. Diese werden in späteren Kapiteln verwendet.

Kapitel 5 gibt für einige spezielle Situationen Lösungen des Zwei-Temperatur-Modells und der klassischen Wärmeleitungsgleichung an.

Der Rest der Arbeit widmet sich der Simulation. Kapitel 6 beschreibt das FTCS-Schema, das eine simple Finite-Differenzen-Methode zur Lösung von partiellen Differentialgleichungen ist.

Kapitel 7 ist eine Beschreibung des Molekulardynamik-Codes IMD sowie meiner hinzugefügten Algorithmen. Die hier dokumentierte Programmierung nahm den Hauptteil der auf diese Arbeit verwendeten Zeit in Anspruch.

Kapitel 8 beschäftigt sich mit dem Vergleich von Simulationsergebnissen mit analytischen Lösungen aus Kapitel 5 sowie Tests des Programms auf Energieerhaltung.

Schließlich folgt in Kapitel 9 die visuelle Darstellung von Simulationsergebnissen sowie eine Diskussion des Einflusses der verschiedenen in die Simulation eingehenden Parameter.

Teil II
Theorie

Kapitel 2

LASER

2.1 Grundlegendes

Das heute in den allgemeinen Sprachgebrauch übernommene Wort Laser ist eigentlich ein Akronym und steht für *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, also direkt übersetzt „Lichtverstärkung durch stimulierte Aussendung von Strahlung“. Es fasst das zugrundeliegende Funktionsprinzip schon zusammen: Licht wird beim Durchgang durch speziell angeregte optische Materialien verstärkt.

Kriterien für die Auswahl des verstärkenden Mediums ergeben sich, u.a. durch den elementaren Prozess der stimulierten Emission:

1. Das Material muss einen strahlenden Übergang bei der gewünschten Lichtwellenlänge haben.
2. Für diesen Übergang muss es durch eine äußere Anregung möglich sein, eine sogenannte Besetzungsinversion herzustellen, in der sich weniger Teilchen im unteren Zustand befinden, als im angeregten Zustand.

Die Inversion ist nötig, damit beim Durchgang von Laserlicht mehr Photonen durch stimulierte Emission ins Strahlungsfeld abgegeben werden, als durch den inversen Prozess absorbiert werden, und eine Netto-Verstärkung eintritt.

Die Anregung einer Besetzungsinversion erfolgt in der Praxis durch eine Vielzahl von Techniken, darunter Gasentladungen, Blitzlichtlampen, chemische Reaktionen und durch andere, leistungsfähige Laser (Pumplaser).

2.2 Resonatoren und Strahlprofile

Im den meisten Fällen benötigt ein Laserstrahl mehrere Durchläufe durch das verstärkende Medium, um eine akzeptable Intensität zu erreichen. Man verwendet hierzu Anordnungen von Spiegeln in bestimmten Geometrien, die das Licht mehrmals durch das angeregte Material führen und mehrfach zur stimulierten Emission bringen. Solche Anordnungen, die

man als Resonatoren bezeichnet, weisen meist einen teilweise durchlässigen Randspiegel auf, über den der Laserstrahl ausgekoppelt wird.

Durch das „Einsperren“ des Lichts in den Resonator werden bestimmte Wellenlängen λ des Lichts bevorzugt und verstärkt (sog. longitudinale Resonatormoden), während andere durch destruktive Interferenz unterdrückt sind. Die Frequenzen der Resonatormoden hängen von der Art des Resonators sowie seiner Länge l ab und haben Abstände von $\delta\nu = \frac{c}{2l}$, mit der Lichtgeschwindigkeit c .

Für die Simulation der Laserablation werden die geringen Unterschiede in der Wellenlänge zwischen den longitudinalen Moden nicht berücksichtigt. Wichtiger sind die sogenannten transversalen Moden, oft auch TEM-Moden genannt (*Transversal ElectroMagnetic*). Sie sind stationäre Lösungen für das Amplitudenfeld bei wiederholter Beugung an den Resonatorspiegeln, die sich durch deren endliche Größe nicht vermeiden lässt.

In dieser Arbeit wird die optische Achse des Strahls immer in x -Richtung angenommen. Die räumliche Amplitudenverteilung für die Mode TEM _{m n} eines konfokalen Resonators mit zwei gleichen Hohlspiegeln im Abstand ihres Krümmungsradius ist dann[6]

$$A_{mn}(x, y, z) = A_0 \cdot H_m(y^*)H_n(z^*) \cdot e^{\frac{y^{*2}+z^{*2}}{4}} e^{-i\phi(x,y,z)}, \quad (2.1)$$

mit dem Amplitudenfaktor A_0 , H_m bzw. H_n den Hermiteschen Polynomen n -ter und m -ter Ordnung, außerdem den normierten Koordinaten y^* und z^* , sowie der Phase $\phi(x, y, z)$. Für diese gelten folgende Beziehungen:

$$y^* = \frac{\sqrt{2}y}{w(x)} \quad (2.2a)$$

$$z^* = \frac{\sqrt{2}z}{w(x)} \quad (2.2b)$$

mit dem ortsabhängigen Strahlradius

$$w^2(x) = \frac{\lambda l}{2\pi} \left[1 + \left(\frac{2x}{l} \right)^2 \right] \quad (2.3)$$

und

$$\phi(x, y, z) = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\frac{l}{2}(1 + \xi^2) + \frac{(x^2 + y^2)\xi}{l(1 + \xi^2)} \right] - (1 + m + n) \left(\frac{\pi}{2} - \arctan \frac{1 - \xi}{1 + \xi} \right) \quad (2.4)$$

mit der Abkürzung $\xi = 2x/l$.

Für die uns am meisten interessierende Fundamentalmode TEM₀₀ ergibt sich daraus durch Quadrieren die Intensitätsverteilung

$$I_{00}(x, y, z) = I_0 \cdot e^{-\frac{y^2+z^2}{w^2(x)}}. \quad (2.5)$$

2.3 Ultrakurze Pulse

Es ist möglich, einen Laser anstatt im Strichbetrieb (cw, continuous wave) in gepulstem Betrieb zu fahren. Die Laserpulse sollen in der vorliegenden Arbeit als gegeben angenommen werden, die Methoden zu ihrer Erzeugung werden daher im Folgenden nur kurz angerissen.

2.3.1 Q-Switching

Naive Methoden, wie die Modulierung der Pumpleistung oder der Auskopplung des Lasers stoßen bei abnehmenden Pulsdauern schnell an ihre Grenzen. Es wird daher nötig, schon im Laserresonator selbst Änderungen vorzunehmen.

Q-Switching bezeichnet eine Methode zur Erzeugung von kurzen, intensiven Laserpulsen, bei der in periodischen Abständen Parameter wie z.B. eine künstlich eingebrachte Dämpfung so manipuliert werden, dass der kontinuierliche Betrieb unterbrochen wird. Dabei wird das Verstärkermaterial jedoch beständig weitergepumpt, so dass sich ohne Verluste durch die stimulierte Emission darin eine große Besetzungsinversion aufbauen kann.

Sobald man die Bedingungen für den Laserprozess wieder herstellt, entsteht durch die starke Inversion ein intensiver Lichtpuls, der jedoch nur von kurzer Dauer ist, da durch ihn ja die Besetzungsinversion abgebaut wird und so bald die Verstärkung wieder nicht mehr ausreicht.

2.3.2 Modenkopplung (mode coupling)

Sobald man versucht, mit den Pulsdauern des Lasers in Bereiche von Größenordnungen kleiner als Nanosekunden vorzudringen, verringert sich die räumliche Ausdehnung eines Lichtpulses so weit, dass sie klein wird gegen die Abmessungen des Laserresonators. Bei einer Pulsdauer von 1 ps weist das entsprechende Wellenpaket eine Länge von nur noch 0,3 mm auf.

In sogenannten Modengekoppelten Lasern macht man sich dies zu Nutze. Ein einzelner ultrakurzer Lichtpuls, der meist zuvor einmalig durch Q-Switching „angeschubst“ werden muss, oszilliert hier zwischen den beiden Resonatorspiegeln. Den weitaus größten Teil der Zeit hat das verstärkende Material also die Gelegenheit, durch die Pumpleistung seine Besetzungsinversion wieder voll aufzubauen, und der Impuls erfährt bei seinem Durchgang eine große Verstärkung. Immer nach einer sogenannten roundtrip time, sobald der Puls am Auskopplungsspiegel ankommt, entweicht ein einzelnes Lichtpaket aus dem Laser.

Nun steht man noch vor dem Problem, dass durch die ständig vorhandene Dispersion innerhalb des Resonators der kurze Puls kontinuierlich auseinanderläuft. Dies liegt darin begründet, dass sich ein kurzes Wellenpaket aus ebenen Wellen mit einem sehr breiten Spektrum von Frequenzen zusammensetzt, wobei für jede Frequenz eine etwas andere Ausbreitungsgeschwindigkeit gilt.

Dem kann man entgegenwirken, indem man ein Stück absorbierendes Material, das bei genügend großer Leistung in die Sättigung übergeht, in den Lichtweg im Resonator einbringt. Es erfolgt nun eine Kompression des Pulses dadurch, dass das Lichtpaket an den

steigenden und fallenden Flanken stärker gedämpft wird, als im Maximum des Pulses, wo der Absorber in die Sättigung geht und dadurch transparent wird.

Die endgültige Länge des Pulses ist erreicht, sobald sich das Auseinanderfließen durch die Dispersion und die Kompression im sättigbaren Absorber gerade die Waage halten.

Im Frequenzbild entsteht der Puls durch Kopplung von jeweils benachbarten longitudinalen Lasermoden (daher auch der Name). Die Kopplung erfolgt durch die Tatsache, dass jede angeschwungene Mode durch den Absorber mit der Roundtrip-Frequenz des Resonators amplitudenmoduliert wird. Durch Summen- und Differenzbildung entstehen nun auch Lichtwellen, deren Frequenz eine Roundtrip-Frequenz höher und niedriger liegt als die der modulierte Mode. Da benachbarte longitudinalen Moden im Resonator sich frequenzmäßig auch durch eine Roundtrip-Frequenz unterscheiden, werden diese hierdurch gekoppelt.

Die theoretische Grenze für die Impulsdauer ist demzufolge gegeben durch die zur Verfügung stehende Bandbreite an longitudinalen Moden, die noch anschwingen, also durch das gepumpte Medium verstärkt werden. Besonders kurze Pulse lassen sich daher z.B. durch in einem besonders breiten Bandbereich verstärkende Farbstofflaser erzielen.

Kapitel 3

Auftretende Prozesse

In diesem Kapitel sollen die der Laserablation zugrundeliegenden physikalischen Abläufe erläutert werden.

Dies sind, grob geordnet von kurzen zu langen typischen Zeitdauern[4, 5]

1. Absorption des Laserpulses durch das Elektronengas
2. Energietransport durch ballistische Elektronen
3. Thermalisierung der dem Elektronengas zugeführten Energie
4. Wärmeleitung durch thermalisierte Elektronen
5. Energieübertrag von Elektronen auf das Gitter
6. Schmelzvorgänge
7. Druckwellen und Materialabtrag.

Zur Übersicht ist der zeitliche Ablauf der Laserablation noch einmal zusammengefasst in Abbildung 3.1. Die tatsächliche Dauer und die zeitliche Überschneidung der verschiedenen Phasen ist von Fall zu Fall verschieden und hängt von der Pulsdauer und -intensität des Lasers, der Elektron-Phonon-Kopplungskonstanten und von anderen Materialgrößen wie Schmelztemperatur und der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schockwellen ab.

3.1 Absorption

Klassisch betrachtet vollführt ein Elektron, auf das ein elektrisches Wechselfeld einwirkt, eine Oszillation entlang der Polarisationsrichtung des Feldes mit der maximalen Geschwindigkeit[7]

$$v_0 = \frac{eE_0}{m\omega}, \quad (3.1)$$

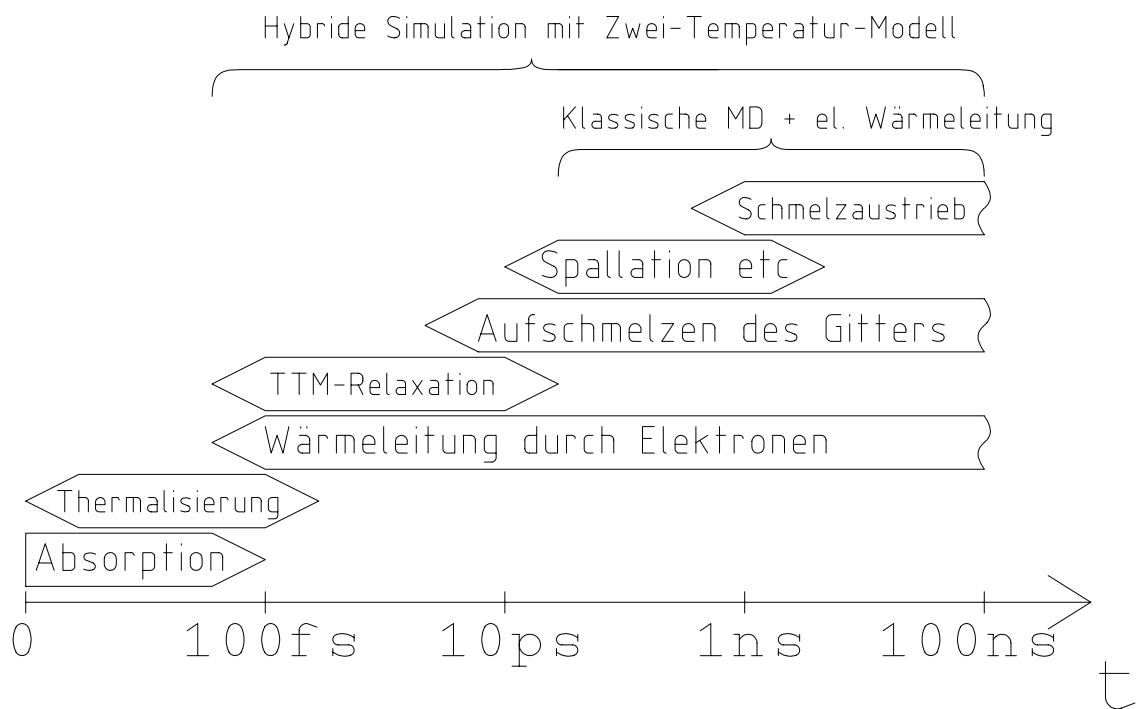


Abbildung 3.1: Übersicht über die bei der Laserablation mit ultrakurzen Pulsen ablaufenden Vorgänge sowie deren Reihenfolge und Zeitskalen. Die geschweiften Klammern geben an, bis hinunter zu welchen Zeitskalen die hybride Simulation des Zwei-Temperatur-Modells oder eine modifizierte klassische Molekulardynamik experimentelle Ergebnisse reproduzieren können.

wobei E_0 die Feldamplitude, ω die Frequenz des Lichtfeldes und m die Masse des Elektrons ist. Tritt nun eine Störung der Schwingung auf, z.B. durch die Wechselwirkung mit einem Ionenrumpf, so kann das Elektron dem elektrischen Feld kinetische Energie entnehmen, im Mittel [4]

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{e^2 E^2}{4m\omega^2}. \quad (3.2)$$

Natürlich ist diese klassische Betrachtung nur sinnvoll, wenn die Quantelung der Energie des Lichtfeldes vernachlässigt werden kann, also wenn gilt

$$\langle E_{kin} \rangle \gg \hbar\omega. \quad (3.3)$$

Für sichtbare Strahlung ist $\hbar\omega$ ungefähr 2.5 eV, so dass eine quantenmechanische Behandlung erforderlich ist, die im Teilchenbild erfolgen muss. Es wird immer mindestens ein komplettes Photon mit Energie $\hbar\omega$ und Impuls $\hbar\vec{k}$ durch ein Elektron absorbiert, das dabei eine Impulsänderung von \vec{p}_1 auf \vec{p}_2 erfährt. Dabei ist immer die Erhaltung von Gesamtimpuls und Gesamtenergie

$$\hbar\omega + \frac{p_1^2}{2m} = \frac{p_2^2}{2m} \quad (3.4a)$$

$$\hbar\vec{k} + \vec{p}_1 = \vec{p}_2 \quad (3.4b)$$

zu gewährleisten ($\hbar\vec{k}$ sei hier der Impuls des Photons), was nur unter Zuhilfenahme eines dritten Stoßpartners möglich ist. Der Stoß wird daher in einem Metall für gewöhnlich einen Atomrumpf des Gitters mit einschließen.

3.2 Nichtgleichgewichtsverteilung und ballistischer Energietransport

Bei der Absorption von Photonen aus dem elektrischen Feld des Lasers entsteht aus der Fermi-Energieverteilung durch das Zusammenspiel der quantisierten Photonenenergie $\hbar\omega$ und des Paulischen Ausschlussprinzips eine Nichtgleichgewichtsverteilung, die nicht mehr durch die Formel für das Elektronengas im Gleichgewicht,

$$f_{\text{Fermi}}(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - \mu(T_e)}{k_B T_e}} + 1}, \quad (3.5)$$

mit dem temperaturabhängigen chemischen Potential $\mu(T_e) = E_F(1 + \mathcal{O}(T_e^2))$, beschrieben werden kann.

Elektronen der Energie E_1 unterliegen der Einschränkung, dass sie immer nur ein ganzes Energiequant aufnehmen können, gleichzeitig müssen noch Zustände der Energie $E_2 = E_1 + \hbar\omega$ frei sein, gleichbedeutend mit $f(E_1 + \hbar\omega) < 1$.

Folglich kommen als absorbierende Elektronen bei niedrigen Anfangstemperaturen $T_0 \ll E_F/k_B$ nur solche in Frage, deren Abstand von der Fermikante kleiner oder gleich der Photonenenergie ist, weil sonst keine freien Endzustände mehr verfügbar sind. Diese Elektronen

werden in der Verteilungsfunktion um $\hbar\omega$ in Richtung höherer Energie verschoben (siehe auch Abbildung 3.2).

Der dadurch entstehenden neuen Verteilung lässt sich im eigentlichen Sinne gar keine Temperatur mehr zuordnen, sondern nur noch eine Energie.

Auch wenn man versucht sein könnte, einer solchen Nichtgleichgewichtsverteilung die Temperatur zuzuweisen, die einer Fermiverteilung mit der gleichen Energie entspricht, wird man doch erhebliche Unterschiede im physikalischen Verhalten feststellen. Insbesondere ist hier die Wechselwirkung mit den Phononen im Metall zu nennen, die bei stark angeregten Nichtgleichgewichtsverteilungen signifikant langsamer vonstatten geht als bei einem Elektronengas im Gleichgewicht mit derselben Energie.

Ein Effekt, der besonders bei kleineren Anregungen und niedrigen Temperaturen wichtig wird, ist der sogenannte ballistische Energietransport, das heißt ein Transfer von kinetischer Energie durch Elektronen, die nicht gestreut wurden. Er kann bei dünnen Metallschichten dafür sorgen, dass bei Laserbestrahlung praktisch eine homogene Erwärmung des Films eintritt. Bei Bulk-Materialien ergibt sich dagegen eine scheinbar erhöhte Eindringtiefe des Lasers.

3.3 Thermalisierung

Nach einer Anregung eines thermodynamischen Systems in einen Nichtgleichgewichtszustand wird dieses durch zufällige Stöße seiner konstituierenden Teilchen nach und nach wieder in den Gleichgewichtszustand zurückkehren. Dies liegt darin begründet, dass das Phasenraumvolumen, das diesen speziellen Zustand repräsentiert, den weitaus größten Teil des möglichen Phasenraums einnimmt. Auf andere Art ausgedrückt hat der Gleichgewichtszustand die größte Wahrscheinlichkeit oder die größte Entropie.

Im Falle unseres Elektronengases findet die Thermalisierung hauptsächlich durch Stöße der Elektronen untereinander statt, aber auch durch Stöße mit Phononen oder Defekten im Kristall.

Bei der Thermalisierung durch Elektronenstöße gilt vieles vom weiter oben im Abschnitt über Absorption Gesagten. Auch hier ist bei einem Stoß simultan die Erhaltung der Energie und des Impulses zu erfüllen. Beide Elektronen können nur in solche Endzustände gestreut werden, die noch unbesetzt sind.

Bei einem Stoß, der die Verteilung ein Stück weiter in Richtung Gleichgewicht bringt, wird typischerweise ein angeregtes Elektron oberhalb des Ferminiveaus E_F mit einem unterhalb streuen und dieses über die Fermikante heben. Dieser Prozess wird häufiger auftreten als der umgekehrte Fall, und der scharfe Übergang der Breite $k_B T_0$ bei E_F in der Nichtgleichgewichtsverteilung wird mit der Zeit ausgeschmiert auf die Breite $k_B T_1$, wobei T_0 die Temperatur des Elektronengases nach der Anregung ist, und T_1 die Temperatur der Endverteilung, der Fermiverteilung mit derselben Energie wie die Nichtgleichgewichtsverteilung.

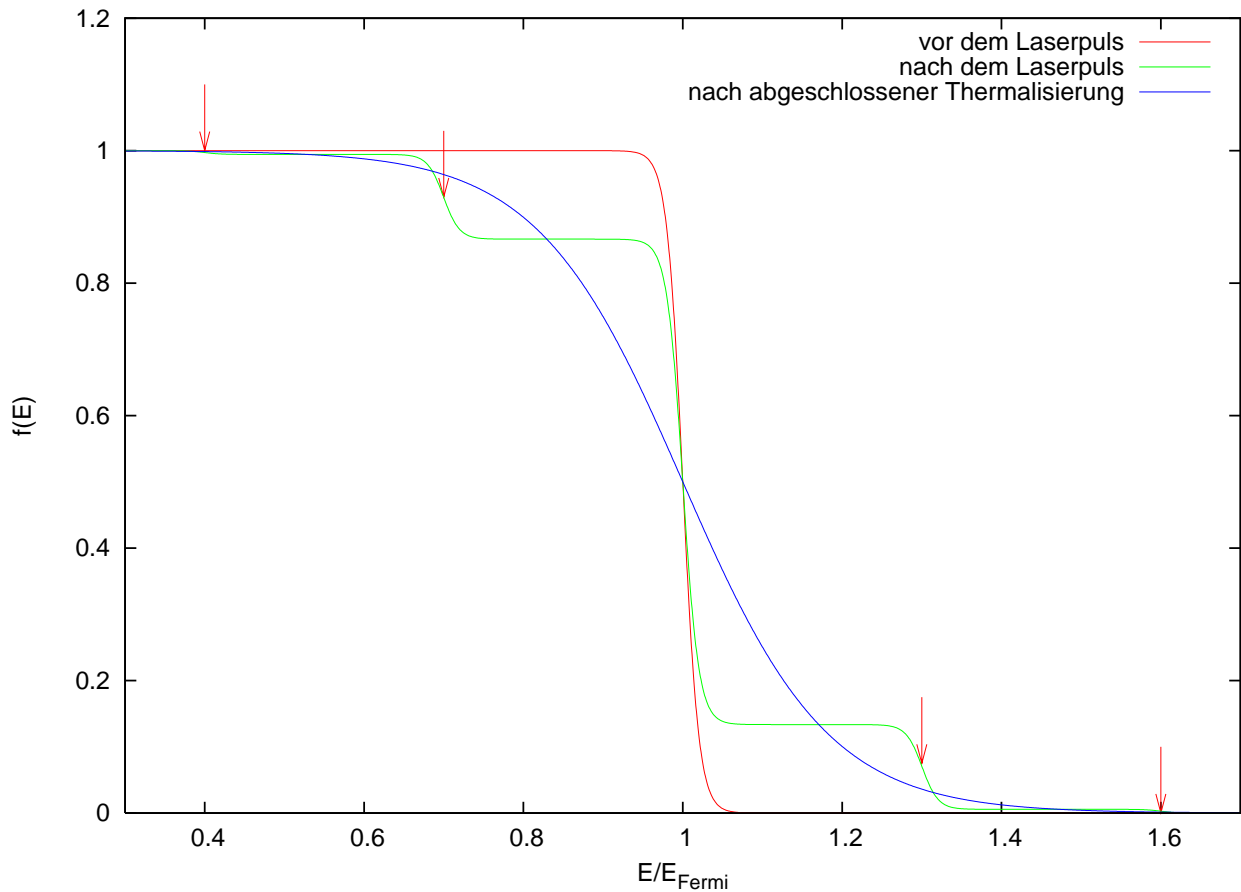


Abbildung 3.2: Qualitative Darstellung der durch einen ultrakurzen Laserpuls entstehenden Nichtgleichgewichtsverteilung der Elektronen. Die Energie der anregenden Photonen ist hier $\hbar\omega = 0.3E_{\text{Fermi}}$, die Fermikante wird um ganzzahlige Vielfache dieser Energie verschoben mehrfach abgebildet (siehe Pfeile). Die Gleichgewichtsverteilung mit der selben Energiedichte weist bei der Fermienergie eine stark von den beiden anderen Verteilungen abweichende Steigung auf, was ein Indiz für stark abweichendes physikalisches Verhalten darstellt.

3.4 Wärmeleitung

Noch während das Elektronengas die an der Metalloberfläche aus dem Laserpuls aufgenommene Energie thermalisiert, setzt die Wärmeleitung ein. Diese strebt durch diffusive Prozesse einen Ausgleich der Temperatur in der Probe an. Sobald wieder näherungsweise eine Fermiverteilung erreicht ist, lässt sich eine Beschreibung des elektronischen Systems mit der Verteilungsfunktion $f(E)$ ersetzen durch eine, bei der die einzige charakterisierende Größe die lokale Elektronentemperatur T_e , ein Skalar, ist.

Zur Beschreibung der zeitlichen und räumlichen Entwicklung dieses Temperaturfeldes verwendet man das schon seit 1822 bekannte Fourier-Gesetz[8]

$$\vec{\sigma}_P = -\kappa \nabla T, \quad (3.6)$$

welches den Wärmefluss (die Leistungsflächendichte $\vec{\sigma}_P$) in Beziehung zum Gradienten der Temperatur T und zu einer sog. Konduktivität κ setzt. Es lässt sich in die Form einer parabolischen partiellen Differentialgleichung bringen, wenn man zunächst auf beiden Seiten der Gleichung über die Normale einer geschlossenen Fläche integriert und durch deren Volumen dividiert:

$$-\frac{1}{V} \oint_{A(V)} \vec{\sigma}_P \, d\vec{A} = \frac{1}{V} \oint_{A(V)} \kappa \nabla T \, d\vec{A} \quad (3.7)$$

Die linke Seite der Gleichung beschreibt die Leistung pro Volumen, die aus dem Raumelement austritt. Lässt man nun das Volumen dieses Raumelementes gegen Null gehen, so ergibt sich dafür

$$\lim_{V \rightarrow 0} \frac{-1}{V} \oint_{A(V)} \vec{\sigma}_P \, d\vec{A} = \frac{\partial \rho_E}{\partial t} = \frac{\partial \rho_E}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = c \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (3.8)$$

wobei ρ_E die lokale Raumenergiedichte und $c \equiv \frac{\partial \rho_E}{\partial T}$ die Wärmekapazität ist. Der gleiche Übergang auf der rechten Seite führt dann auf einen zur Definition der Divergenz eines Vektors \vec{v}

$$\nabla \vec{v} \equiv \lim_{V \rightarrow 0} \frac{\oint_{A(V)} \vec{v} \, d\vec{A}}{V} \quad (3.9)$$

gleichlautenden Ausdruck und man erhält die wohlbekanntere Wärmeleitungs- oder Konduktionsgleichung. Diese lautet unter Einbeziehung eines Quellterms S

$$c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \kappa \nabla T + S. \quad (3.10)$$

3.5 Aufheizung des Gitters

Um Effekte wie lokale Aufschmelzung, Wärmeausdehnung, Schockwellen, Risse etc. beobachten zu können, muss zunächst das periodische Ionengitter des Metalls erwärmt werden.

Die Übertragung von Wärmeenergie von den Elektronen an die Atomrümpfe erfolgt über die sogenannte Elektron–Phonon–Kopplung, welche im Mittel einen thermischen Ausgleich zwischen dem Fermi–Gas der Elektronen und dem Bose–Gas der Elementaranregungen der Gitterschwingungen bewirkt.

Im quantenmechanischen Bild erfolgt die Kopplung durch eine Störung des Hamiltonoperators für die Elektronen, die von einer periodischen Verzerrung des Gitters verursacht wird. Es resultiert eine endliche Wahrscheinlichkeit für Elektronen, aus einem Zustand mit Impuls $\hbar\vec{k}_1$ in einen anderen mit dem Impuls $\hbar\vec{k}_2$ zu springen, wobei gleichzeitig ein Phonon mit dem Quasiimpuls $\hbar\vec{q}$ erzeugt oder vernichtet wird.

In die Gleichung für die Impulserhaltung

$$\vec{k}_2 - \vec{k}_1 = \pm\vec{q} + \vec{G} \quad (3.11)$$

geht wegen der Möglichkeit von Umklappprozessen bei Phononen auch ein beliebiger Gittervektor G des reziproken Gitters ein. Dies kommt daher, dass die Auslenkungen der Atomrümpfe aus ihren Gleichgewichtspositionen für zwei Phononen, deren Quasiimpulse sich nur um einen reziproken Gittervektor unterscheiden, identisch sind, also kein physikalisch messbarer Unterschied besteht.

Der Transfer von Energie zwischen Elektronen und Gitter erfolgt wesentlich langsamer als die Energieumschichtungen bei der Thermalisierung des Elektronengases. Dies lässt sich sowohl im klassischen als auch im quantenmechanischen Bild veranschaulichen.

Wenn man die Interaktion von Elektronen und Gitterrümpfen als rein klassischen Stoß auffasst, so kommt man hier auf einen sehr geringen Energieübertrag pro Stoßereignis aufgrund des großen Unterschiedes in der Masse von Elektronen und Ionen. Das Verhältnis zwischen der Atommasse von Aluminium und der Elektronenmasse beträgt z.B. $\frac{m_{Al}}{m_e} \approx 2 \cdot 10^{-5}$. Quantenmechanisch lässt sich derselbe Sachverhalt so erklären, dass die Energie der Phononen sehr viel geringer ist als die der angeregten Elektronen, so dass bei einem Stoß ebenfalls nur ein kleiner Bruchteil der Energie eines Elektrons auf neu erzeugte Phononen übergeht.

Weil die Zeitskalen von Thermalisierung des Elektronengases und der Relaxation zwischen Elektronen und Gitter sich so stark unterscheiden, ist es sinnvoll, die Relaxation mit einem Zwei–Temperatur–Modell zu beschreiben, bei dem man den Elektronen eine Elektronentemperatur T_e und den Atomrümpfen eine davon abweichende Gittertemperatur T_p zuzuweist, die über einen durch die Elektron–Phonon–Kopplung gegebenen Term miteinander verknüpft sind. Die zeitliche und räumliche Entwicklung der beiden Temperaturen wird dann beschrieben als[9]

$$c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla \kappa_e \nabla T_e - G(T_e - T_p) + S \quad (3.12a)$$

$$c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \nabla \kappa_p \nabla T_p + G(T_e - T_p), \quad (3.12b)$$

wobei S ein Quellterm für die Einkopplung von Energie von außen in das System (eben z.B. durch einen Laser), c_e und c_p die Wärmekapazitäten des elektronischen Fermigases

bzw. des Gitters sowie κ_e und κ_p die Wärmeleitfähigkeit in beiden Systemen ist. Dies stellt eine Verallgemeinerung der Wärmeleitungsgleichung (3.10) auf hochangeregte Metalle dar. Oft lässt man den Term $\nabla\kappa_p\nabla T_p$ komplett weg, da die Wärmeleitung dort fast nur durch die Elektronen erfolgt.

3.6 Materialabtrag

Beim Materialabtrag von der Metalloberfläche handelt es sich um den zuletzt auftretenden und langsamsten Prozess. Da eine Ablösung von Material die Auftrennung von Atombindungen und die Ausbildung einer neuen freien Oberfläche impliziert, muss, bevor sie stattfinden kann, zunächst eine große Menge Energie in das Gitter gewandert sein.

Ist die vermittelte Energie zu gering oder der Laserpuls zu lang, so wird die aufgenommene Wärme zu schnell in das Materialinnere transportiert, als dass sie auf der Oberfläche Schaden anrichten kann. Es existiert also eine sogenannte Ablationsschwelle, die man mit dem Laser überwinden muss, um eine Materialabtragung zu erreichen. Sie liegt über der sogenannten Schadensschwelle, die angibt, ab welcher Impulsenergiedichte das Metall oberflächlich aufschmilzt.

Die Ablationsschwelle ist für kürzere Impulslängen geringer, weil bei kleineren Zeitskalen auch geringere Wärmeverluste in die Tiefe des Metalls auftreten. Dies ist neben der höheren Präzision bei der Materialbearbeitung einer der Gründe für das ungebrochen große Interesse der Industrie an Laserbohrern, die mit Sub-Pikosekundenpulsen operieren.

Je nach Material, Impulsenergie und Impulsdauer kann es zu verschiedenen Ablösungsmechanismen kommen, die im Folgenden aufgeführt sind.

3.6.1 Verdampfung (vaporization)

Unter Verdampfung versteht man das Austreten von Atomen oder Molekülen aus einer Oberfläche, die sich in der Nähe der Siedetemperatur des konstituierenden Materials befindet. Ein gewisser Anteil der Oberflächenatome besitzt entsprechend der für diese Temperatur gültigen Energieverteilung genügend kinetische Energie, um die anziehende Wechselwirkung mit den benachbarten Teilchen zu überwinden und ins Vakuum zu entkommen.

Dies geschieht auch schon deutlich unterhalb der Siedetemperatur eines Materials, solange sich noch kein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Aus- und Wiedereintreten von Atomen in die Oberfläche ausgebildet hat (also wenn der Partialdruck der entsprechenden Atomsorte im Raum über der Oberfläche den sogenannten Dampfdruck für die Temperatur der Grenzfläche nicht erreicht hat). Dies erklärt auch, wieso z.B. Schnee im Winter bei entsprechend niedriger Luftfeuchtigkeit trotz beständiger Minusgrade nach und nach sublimiert, obwohl er nie schmilzt.

Bei der Laserablation spielt das Verdampfen eine wichtige Rolle, besonders wenn das geschmolzene Material durch den Laserpuls nicht überhitzt wurde. Dies ist oft bei längeren und nicht sehr intensiven Laserpulsen der Fall.

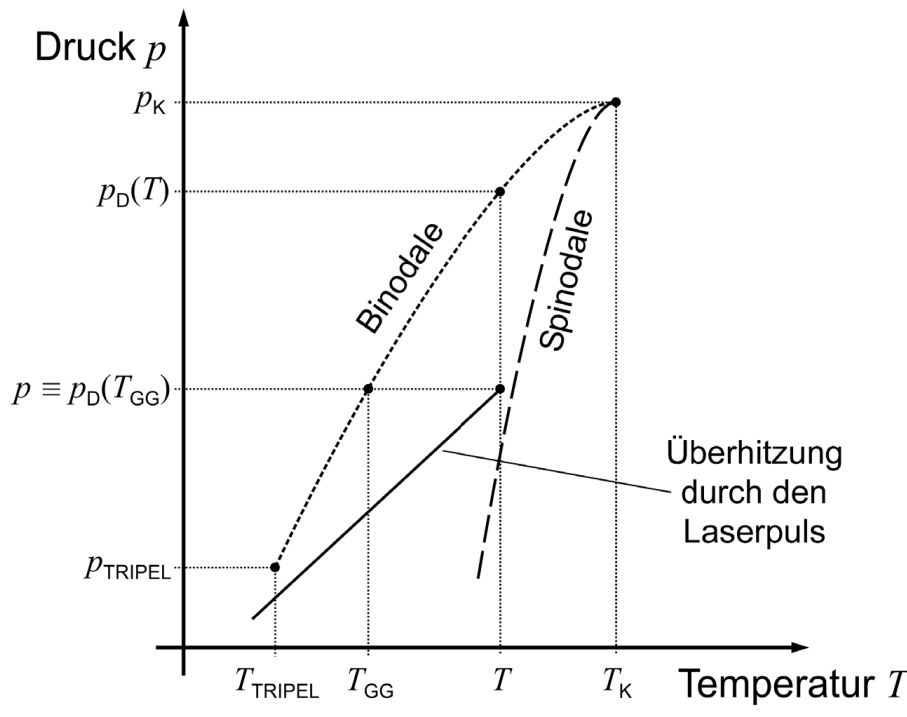


Abbildung 3.3: Schematisches $p(T)$ -Diagramm zur Illustration der Phasenexplosion (aus [28]). Eingezeichnet als durchgezogene Linie ist die p/T -Trajektorie einer durch einen Laserpuls überhitzten Schmelze mit Endtemperatur T und Enddruck p . Der Enddruck entspricht dem Dampfdruck p_D bei einer Temperatur $T_{GG} < T$. Der Sättigungsdampfdruck $p_D(T)$ würde ausreichen, um die Flüssigkeit zusammenzuhalten, er wird jedoch nicht erreicht. So beginnt das Metall, plötzlich zu kochen. Legende: p_K : kritischer Druck, T_K : kritische Temperatur, p_{TRIPEL} : Druck am Tripelpunkt, T_{TRIPEL} : Temperatur des Tripelpunkts.

3.6.2 Phasenexplosion

Dagegen erfolgt bei kurzen und intensiven Laserpulsen eine ausgeprägte lokale Aufheizung des Materials bis zu einer überhitzten Schmelze. Die Konsequenzen lassen sich anhand eines $p(T)$ -Diagramms veranschaulichen (siehe Abbildung 3.3).

Wenn man zu jeder Temperatur den zugehörigen Dampfdruck aufträgt, so erhält man die sogenannte Binodale. Zustände einer überhitzten Schmelze entsprechen Punkten rechts und unterhalb dieser Kurve und sind thermodynamisch metastabil gegen eine Auftrennung in ein zwei-Phasen-System aus Schmelze und Dampf. Das System wandert durch Bildung von Verdampfungskeimen mit gasförmigen Atomen und deren Wachstum zu Dampfblasen zurück in Richtung der Binodalen.

Die Keimbildung kann durch statistische Fluktuationen im Druck erfolgen (homogene Nukleation) oder an bestehenden freien Oberflächen oder Defekten auftreten (heterogene Nukleation).

Die Keimblasen wachsen sehr schnell und vereinigen sich zu immer größeren Leerräumen in der Schmelze, bis die Oberfläche des Materials unter Freisetzung von Dampf und Schmelztröpfchen zerreißt.

Die zweite, gestrichelt eingezeichnete Kurve ist die sogenannte Spinodale, die im kritischen Punkt ansetzt und rechts unterhalb der Binodalen liegt. Sie grenzt einen Bereich im $p(T)$ -Diagramm ab, in dem es keine überhitzte Schmelze mehr geben kann. Falls der Laserpuls das Metall so weit erhitzt, zerteilt sich dieses sofort in Bereiche mit Schmelze und Leerräumen (spinodale Zerlegung/spinodal decomposition).

3.6.3 Spallation

Spallation schließlich ist ein Prozess, der eng zusammenhängt mit dem Auftreten von Schockwellen beim Beschuss mit intensiven Laserpulsen. Schockwellen gehen einher mit einer starken und plötzlichen Kompression des Mediums an einer sogenannten Schockfront und entstehen durch die starke thermische Ausdehnung von erhitztem Material innerhalb kurzer Zeit.

Wenn eine schockartige Kompressionswelle auf eine freie Oberfläche des Mediums trifft, so wird sie dort reflektiert und wandert als Verdünnungswelle (rarefaction wave) wieder in das Materialinnere zurück. Ebenso können weitere Reflexionen an Phasengrenzen, wie z.B. zwischen geschmolzenem Metall und intaktem Kristall, bedingt durch eine Fehlanpassung der Impedanz, auftreten. Sind die Schockwellen genügend stark oder verstärken sich bei einem Aufeinandertreffen gegenseitig, so können die mit einer Verdünnungswelle verbundenen negativen Drücke die Schadensschwelle überschreiten und zu einem lokalen Aufschmelzen oder zu Rissbildung führen.

In einer Schmelze kann eine Verdünnungswelle durch die damit verbundenen niedrigen Drücke das System im $p(T)$ -Diagramm unter die Binodale oder die Spinodale versetzen, was zu einem Aufreißen durch homogene Keimbildung oder spinodale Zerlegung führt. Daher ist es wichtig, dass in der Simulation keine Druckwellen in das Wechselwirkungsgebiet zurückreflektiert werden, um Verfälschungen zu vermeiden.

Durch Spallation können sich von einer Metalloberfläche auch feste Bestandteile ablösen, diese haben dann oft die Form von dünnen Platten.

Bemerkenswert ist außerdem noch das Phänomen der sogenannten Rückspallation (back spallation). Hierbei wandert eine Schockwelle komplett durch eine Materialprobe hindurch und wird an deren Ende als Zugwelle reflektiert, die mit einer anderen Verdünnungswelle zusammentrifft und ein Abplatzen von Material an der Rückseite der Probe verursacht, also an der dem Laser abgewandten Seite. Sie lässt sich bei Computersimulationen oft nicht verhindern, weil die Probendicke aus Gründen des Rechenaufwands nicht beliebig groß gewählt werden kann.

Kapitel 4

Materialkonstanten

Außer den interatomaren Potenzialen gehen in eine Zwei-Temperatur-Simulation noch eine Reihe anderer Parameter ein, die die Rechenergebnisse maßgeblich beeinflussen. Dies sind insbesondere der Wert für die Elektron-Phonon-Kopplung G , die elektronische Wärmekapazität c_e und die elektronische Wärmeleitfähigkeit κ_e .

Für Vergleiche der Resultate einer hybriden Simulation mit einer reinen Zwei-Temperatur-Rechnung kann auch der Wert für die Wärmekapazität des Gitters c_p nützlich sein, während die Wärmeleitfähigkeit des Gitters κ_p meist vernachlässigt werden kann.

Im Folgenden werden die benötigten Parameter definiert und für Aluminium angegeben.

4.1 Elektronische Wärmekapazität c_e

Die elektronische Wärmekapazität c_e ist definiert als die Ableitung der Energiedichte des Elektronengases u_e nach der Elektronentemperatur

$$c_e := \frac{\partial}{\partial T_e} u_e = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T_e} E_e, \quad (4.1)$$

welche sich nach [11] wie folgt ausrechnen lässt als

$$c_e(T_e) = \frac{1}{V} \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T_e} \mathcal{D}(E) dE. \quad (4.2)$$

Hierbei ist $f(E, T_e)$ die Verteilungsfunktion der elektronischen Energien im thermischen Gleichgewicht mit der Temperatur T_e , E_F die Fermienergie, V das Raumvolumen und $\mathcal{D}(E)$ die Zustandsdichte.

Für Temperaturen kleiner als die Fermitemperatur ($T \ll T_F = \frac{E_F}{k_B}$) liefert der Term $\frac{\partial f}{\partial T_e}$ nur bei Energien um E_F einen großen Beitrag, so dass \mathcal{D} nur bei der Fermienergie ausgewertet wird und vor das Integral geschrieben werden kann:

$$c_e(T_e) \approx \frac{\mathcal{D}(E_F)}{V} \int_0^{\infty} (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial T_e} dE \quad (4.3)$$

Mit der Näherung $\mu(T_e) \approx E_F$ ist die Ableitung der Fermifunktion (3.5) nach der Temperatur

$$\frac{\partial f}{\partial T_e} = \frac{E - E_F}{k_B T_e^2} \cdot \frac{e^{\frac{E-E_F}{k_B T_e}}}{(e^{\frac{E-E_F}{k_B T_e}} + 1)^2} \quad (4.4)$$

und nach ausgeführter Integration erhält man

$$c_e = \frac{\pi^2}{3V} \mathcal{D}(E_F) k_B^2 T_e. \quad (4.5)$$

Für ein freies Elektronengas (also eine parabolische Dispersionsrelation) unter Einbeziehung des Spinfreiheitsgrades gilt

$$\mathcal{D}(E_F) = \frac{3N}{2E_F} = \frac{3N}{2k_B T_F} \quad (4.6)$$

mit der Elektronenzahl N , woraus das Endergebnis für die Niedertemperaturnäherung der Elektronischen Wärmekapazität

$$c_e = \frac{1}{2} \pi^2 \frac{N}{V} k_B \cdot \frac{T_e}{T_F} \quad (4.7)$$

folgt.

Man erhält also eine Abhängigkeit der Form

$$c_e(T_e) = \gamma T_e. \quad (4.8)$$

Einen korrekten Wert von γ für Aluminium erhält man nur, wenn man bei der Rechnung eine erhöhte effektive Elektronenmasse von z.B. $m_{\text{eff}} = 1,45 \cdot m_e$ [10] einsetzt. Damit folgt $\gamma = 131,7 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^2}$. Der experimentelle Wert für γ ist [11] $\gamma_{\text{exp}} = 134,5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \text{K}^2}$.

Da für einen konstanten Wert von c_e das Relaxationsverhalten von Elektronen- und Gittertemperatur analytisch handhabbar wird (siehe Gleichung 5.14), ist im Programm zu Testzwecken auch die Möglichkeit vorgesehen, c_e temperaturunabhängig zu wählen. Zweckmässigerweise setzt man c_e dann auf einen Wert von γT_{mittel} mit $T_{\text{min}} < T_{\text{mittel}} < T_{\text{max}}$, wobei T_{min} die minimale und T_{max} die maximale im Simulationslauf auftretende Elektronentemperatur ist. Alternativ kann man c_e so wählen, dass nach den Formeln (5.13) und (5.16) die gleiche Endtemperatur zu erwarten ist.

4.2 Elektronische Wärmeleitfähigkeit κ_e

Für die elektronische Wärmeleitfähigkeit $\kappa_e(T_e, T_p)$, die sowohl von der Elektronentemperatur als auch von der Gittertemperatur abhängt, existieren in der Literatur mehrere Näherungsformeln.

Wang et al.[12] schlugen als erste die Form

$$\kappa_e(T_e, T_p) = \frac{1}{3} v_F^2 \frac{c_e(T_e)}{B T_p + A T_e^2} \quad (4.9)$$

vor, mit $c_e(T_e) = \gamma T_e$, Materialkonstanten A und B sowie der Fermigeschwindigkeit v_F . Sie ist gültig für Temperaturen, die kleiner sind, als die Fermitemperatur $T_F = E_F/k_B$ und folgt aus der allgemeinen Formel[13, 11]

$$\kappa = \frac{1}{3} v_F^2 \tau c_e = \frac{1}{3} \frac{v_F^2 c_e}{\nu}, \quad (4.10)$$

mit der mittleren Zeit zwischen Stoßvorgängen eines Elektrons τ und der Stoßfrequenz $\nu = \tau^{-1}$. Wang et al. interpretierten nun die Stoßfrequenz ν als Summe der Frequenz von Elektron–Elektron–Stößen $\nu_{e-e} = AT_e^2$ und von Elektron–Phonon–Stößen $\nu_{e-p} = BT_p$, woraus (4.9) folgt.

Ein Ausdruck, der nach einhelliger Meinung auch für Temperaturen jenseits von T_F gültig ist, geht zurück auf Anisimov und Rethfeld[14] und lautet

$$\kappa_e = K \frac{(\theta^2 + 0.16)^{5/4} (\theta^2 + 0.44) \theta}{(\theta^2 + 0.092)^{1/2} (\theta^2 + b\theta_p)}, \quad (4.11)$$

mit $\theta = \frac{k_B T_e}{E_F}$ und $\theta_p = \frac{k_B T_p}{E_F}$ sowie den Materialkonstanten b und K . Wenn A und B schon bekannt sind, so ergeben sich b und K durch Anpassen von (4.11) an (4.9) im Bereich niedriger Temperaturen zu[4]

$$b = \frac{Bk_B}{AE_F} = T_F^{-1} \frac{B}{A} \quad (4.12a)$$

$$K = \frac{\gamma v_F^2 k_B}{3 \cdot 0.147 \cdot AE_F} = \frac{\gamma v_F^2}{0.441 \cdot AT_F}. \quad (4.12b)$$

In allen dieser Arbeit zugrundeliegenden Simulationen wurde jedoch ein konstanter Wert für κ_e verwendet, der der gesamten Wärmeleitfähigkeit κ des Metalls bei Zimmertemperatur entspricht. Dies ist praktisch gleichbedeutend mit $\kappa_e(T_e = 300\text{K}, T_p = 300\text{K})$, da das Elektronengas die Wärmeleitung stark dominiert.

Eine konstante Konduktivität ist für Simulationen mit hohen Laserintensitäten, bei denen Elektronentemperaturen über der Fermitemperatur auftreten, tatsächlich eine qualitativ bessere Abschätzung für κ_e als die Gleichung (4.9), da letztere für hohe Temperaturen gegen Null geht und damit einen Wärmetransport ins Material verhindert.

Der für Aluminium verwendete Wert $\kappa_e = 235 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ wurde dem Tabellenwerk [15] entnommen.

4.3 Elektron–Phonon–Kopplungskonstante G

Die Elektron–Phonon–Kopplungskonstante G gibt an, wie schnell Wärme durch Stöße von Elektronen mit Gitterschwingungen zwischen den beiden Systemen des Zwei–Temperatur–Modells übertragen werden (Gleichung 3.12).

In der Literatur existieren für Aluminium verschiedene Werte für diese schwierig zu bestimmende Konstante. Riffe et al.[16] verwenden $G = 3.6 \cdot 10^{17} \frac{\text{W}}{\text{m}^3\text{K}}$, Rethfeld[4] erhält aus

numerischen Berechnungen mit Boltzmannschen Stoßtermen einen Wert von $3.1 \cdot 10^{17} \frac{\text{W}}{\text{m}^3\text{K}}$ und zitiert einen experimentell ermittelten Wert von $5.69 \cdot 10^{17} \frac{\text{W}}{\text{m}^3\text{K}}$. Fisher et al.[17] geben $(3.8 \pm 0.1) \cdot 10^{17} \frac{\text{W}}{\text{m}^3\text{K}}$ an.

4.4 Wärmekapazität des Gitters c_p

Die Wärmekapazität des Gitters c_p geht in die durchgeführten Simulationen nicht als einstellbarer Parameter ein, sondern ergibt sich automatisch aus dem interatomaren Potenzial und den Atommassen. Dennoch ist es nützlich, diesen Wert gesondert zu ermitteln, damit man einen Vergleich von mit hybrider Simulation erzielten Ergebnissen mit analytischen Rechnungen durchführen kann.

c_p ist definiert als die Ableitung der Gesamtenergiedichte des Gitters nach der Temperatur

$$c_p = \frac{d}{dT_p} \frac{\sum_i E_{kin,i}(T_p) + E_{pot,i}(T_p)}{V}, \quad (4.13)$$

mit der über alle Atome eines Volumens V aufsummierten kinetischen (E_{kin}) und potentiellen (E_{pot}) Energie.

Eine solche Rechnung lässt sich mit einer Molekulardynamik–NVT–Simulation im kanonischen Ensemble ausführen, indem man die Temperatur einer Probe einen Temperaturbereich durchfahren lässt und dann die entsprechenden Werte der Ausgabe gegeneinander aufträgt, siehe Abbildung 4.1 für zwei Aluminium–Potenziale aus verschiedenen Quellen. Die Steigung einer Ausgleichsgeraden entspricht dann der gesuchten Wärmekapazität des Gitters.

Zu beachten ist jedoch, dass IMD Energien pro Atom und nicht pro Volumen ausgibt. Daher sind die erhaltenen Werte mit der Atomdichte in Aluminium $4/(4.05\text{Å})^3 = 6.09 \cdot 10^{28}\text{m}^{-3}$ zu multiplizieren. Im Mittel ergab sich $c_p = 2.86 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}}$ beim Potenzial von Mishin et al.[3] und $2.65 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}}$ bei dem von Ercolessi und Adams[2]. Beide Potenziale liegen in dieser Hinsicht nahe beim Wert nach Dulong und Petit $3k_B \cdot 6.09 \cdot 10^{28}\text{m}^{-3} = 2.52 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}}$.

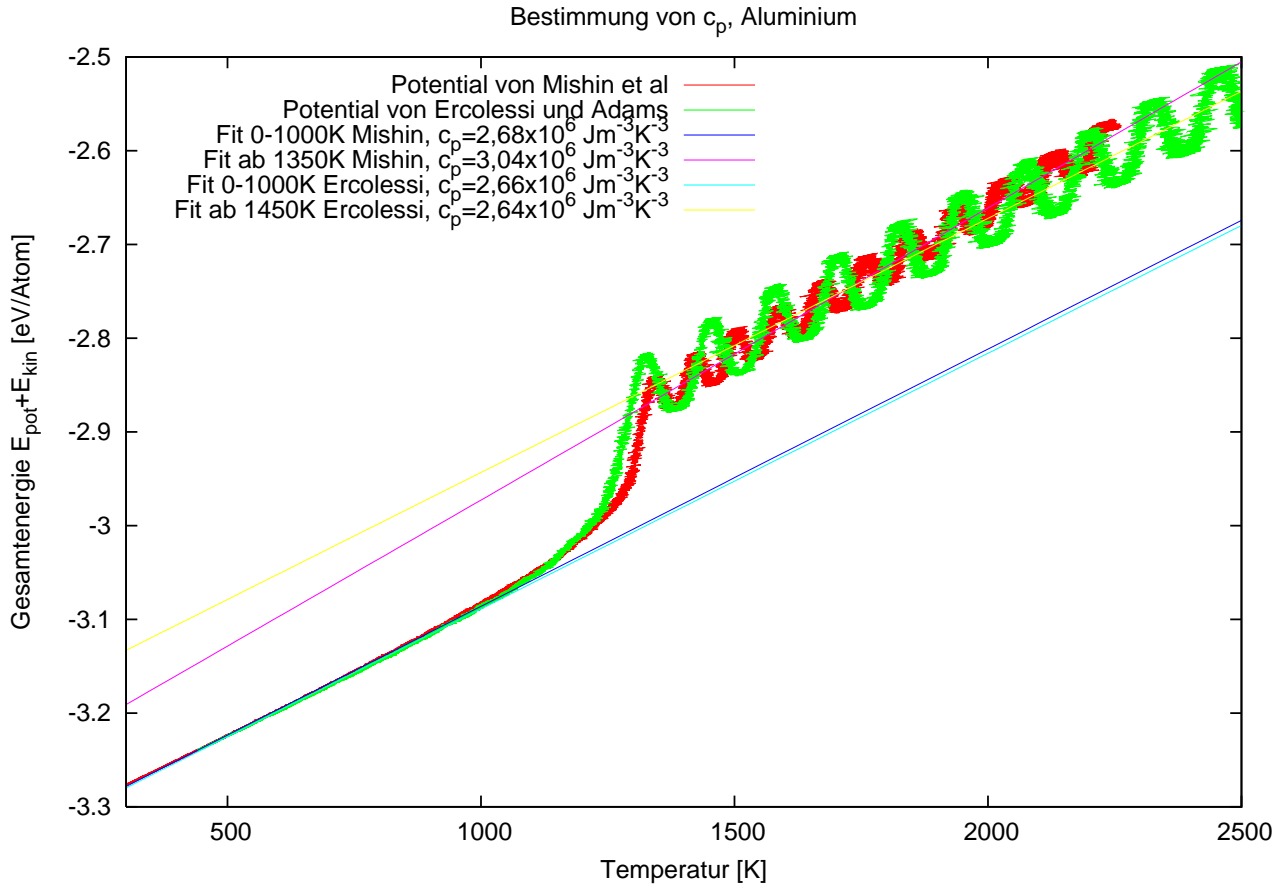


Abbildung 4.1: NVT-Simulation zur Ermittlung der Gitterwärmekapazität. Die Probe war in einer mit späteren hybriden Simulationen vergleichbaren Konfiguration mit periodischen Randbedingungen in y - und z -Richtung und freien Oberflächen in Richtung $\pm x$. Simuliert wurden $80 \times 10 \times 10$ fcc-Elementarzellen, die jeweils 4 Aluminiumatome enthielten. Die Temperatur wurde innerhalb von 60000 IMD-Zeiteinheiten von 300 auf 3000K durchgeföhrt. Aufgrund dieser hohen Heizrate und der geringen Probenabmessungen tritt eine ausgeprägte Hysterese des Schmelzpunktes auf, dessen Literaturwert bei 933K liegt. Beim Hochfahren der Temperatur, wie hier, schmilzt die Probe also erst bei höheren Temperaturen, während sie beim Herunterfahren erst bei deutlich niedrigeren Werten erstarrt. Nach dem plötzlichen Schmelzen der Probe gerät sie in Schwingung, was sich beim Fitten der Ausgleichsgeraden jedoch herausmittelt. Die verwendeten Potentiale stammen aus [2] (Ercolessi und Adams) und [3] (Mishin et al.).

Kapitel 5

Analytische Lösungen

In diesem Kapitel sollen einige analytische Lösungen der bisher aufgetretenen Differentialgleichungen für den Wärmetransport vorgestellt werden.

5.1 Klassische Wärmeleitungsgleichung

Für die klassische Wärmeleitungsgleichung nach Fourier lässt sich eine exakte Lösung $T(\vec{x}, t > 0)$ für alle sinnvollen Anfangsverteilungen $T(\vec{x}, t = 0)$ und Quellterme $S(\vec{x}, t)$ angeben, sofern das Material homogen ist (Diffusionskonstante $d := \frac{\kappa}{c} = \text{const}$)[18]. Die Gleichung lautet in diesem Fall

$$\frac{\partial T}{\partial t} = d\Delta T + \tilde{S}, \quad (5.1)$$

mit $\tilde{S} = \frac{S}{c}$.

Ihre homogene Lösung (also ohne Quellterm) ist

$$T(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\sqrt{d\pi t})^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} T(x', y', z', t = 0) \cdot e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4d \cdot t}} dx' dy' dz', \quad (5.2)$$

also einfach eine Faltung der Anfangsfunktion $T(\vec{x}, t = 0)$ mit der zeitabhängigen Lösung für einen Delta-Peak der Temperatur im Raum

$$T_{\delta}(x, y, z, t) = \frac{1}{(2\sqrt{d\pi t})^3} \cdot e^{-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{4d \cdot t}}. \quad (5.3)$$

Für einen Quellterm ungleich Null müssen noch mehr derartige Lösungen über die Zeit aufsummiert werden, und man hat noch eine partikuläre Lösung der inhomogenen Gleichung

$$\int_{t'=0}^t \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tilde{S}(x', y', z', t')}{[2\sqrt{d\pi(t-t')}]^3} \cdot e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4d \cdot (t-t')}} dx' dy' dz' \right] dt' \quad (5.4)$$

an die rechte Seite von Gleichung (5.2) zu addieren.

5.2 Zwei–Temperatur–Modell

Für das Zwei–Temperatur–Modell lässt sich dagegen im Allgemeinen keine exakte Lösung angeben. Man ist hier, bis auf einige im folgenden beschriebene Näherungsfälle, auf numerische Rechnungen angewiesen.

5.2.1 Problemstellung ohne Temperaturgradienten (reine Relaxation)

In einigen Fällen tritt die Situation auf, dass sowohl Gitter- als auch Elektronentemperatur über die gesamte Probe einen räumlich konstanten Wert aufweisen. Beispielsweise erfolgt bei der Laserbestrahlung von dünnen Metallfilmen bis zu einer Schichtdicke in der Größenordnung von 100 nm aufgrund der Reflexion von ballistischen Elektronen an Vorder- und Rückfläche des Films eine praktisch gleichmäßige Aufheizung des Elektronengases[4, 21]. In den Gleichungen für das Zwei–Temperatur–Modell (3.12) verschwinden dann die beiden Gradienten ∇T_e und ∇T_p , was auf die rein zeitabhängigen Gleichungen

$$c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -G(T_e - T_p) + S \quad (5.5a)$$

$$c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = G(T_e - T_p) \quad (5.5b)$$

führt.

Relaxation bei konstanten Koeffizienten

Nützliche Resultate über das zeitliche Relaxationsverhalten kann man nun gewinnen, indem man als Quellterm $S(t)$ eine Deltafunktion bei $t = 0$ annimmt, was gleichbedeutend ist mit der Beschreibung eines Zwei–Temperatur–Systems, bei dem die Elektronen aus dem Gleichgewicht bei Temperatur $T_e = T_p$ angeregt wurden auf eine höhere Temperatur $T_e^0 > T_p$. Das Gitter verbleibt zunächst bei der Anfangstemperatur $T_p = T_p^0$, weil noch kein Energieaustausch stattfinden konnte.

Wenn man den verbliebenen Koeffizienten c_e und c_p konstante Werte zuweist, wird das System linear und man kann für Zeiten $t > 0$ eine exakte Lösung angeben[4].

Das Problem lässt sich dann zusammenfassen zu einer reinen Beschreibung des Energieaustausches zwischen Elektronen und Gitter

$$-c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = G(T_e - T_p) . \quad (5.6)$$

Man verwendet den Ansatz

$$\begin{aligned} T_e &= \Theta_e \exp(-\lambda t) + \mathcal{T} \\ T_p &= \Theta_p \exp(-\lambda t) + \mathcal{T}, \end{aligned}$$

wobei \mathcal{T} die gemeinsame Endtemperatur der beiden Systeme ist. Durch Einsetzen in (5.6) folgt

$$\Theta_p = -\frac{c_e}{c_p}\Theta_e \quad (5.7)$$

und für die Zeitkonstante des Relaxationsprozesses

$$\lambda = G \left(\frac{1}{c_e} + \frac{1}{c_p} \right) = G \frac{c_e + c_p}{c_e c_p} = G/c_r, \quad (5.8)$$

mit der reduzierten Wärmekapazität $c_r = \frac{c_e c_p}{c_e + c_p}$. Da im Allgemeinen $c_e \ll c_p$ gilt, ist der Vorfaktor Θ_p sehr klein und die Gittertemperatur T_p ändert sich sehr viel langsamer als die Elektronentemperatur T_e . Aus demselben Grund kann man $c_r \approx c_e$ annehmen, was zu dem für Skalenabschätzungen sehr nützlichen Ergebnis für die typische Dauer der Relaxation

$$\tau = 1/\lambda = c_e/G \quad (5.9)$$

führt.

Die Werte für Θ_e , Θ_p und die gemeinsame Endtemperatur \mathcal{T} von Elektronen und Gitter erhält man durch Erzwingen der Anfangsbedingungen $T_e(t=0) = T_e^0$ und $T_p(t=0) = T_p^0$ unter Berücksichtigung von (5.7):

$$T_e(t=0) = \Theta_e + \mathcal{T} = T_e^0 \Rightarrow \mathcal{T} = T_e^0 - \Theta_e \quad (5.10a)$$

$$T_p(t=0) = \Theta_p + \mathcal{T} = T_p^0 \Rightarrow \mathcal{T} = T_p^0 + \frac{c_e}{c_p}\Theta_e \quad (5.10b)$$

Es folgt durch Subtraktion (5.10a)-(5.10b)

$$0 = T_e^0 - T_p^0 - \Theta_e - \frac{c_e}{c_p}\Theta_e \Rightarrow \Theta_e = \frac{T_e^0 - T_p^0}{1 + \frac{c_e}{c_p}} \quad (5.11)$$

und damit

$$\Theta_p = -\frac{c_e}{c_p}\Theta_e = -\frac{T_e^0 - T_p^0}{1 + \frac{c_p}{c_e}}. \quad (5.12)$$

Die Endtemperatur \mathcal{T} erhält man endlich durch Einsetzen in eine der Gleichungen (5.10) und elementare Umformungen zu

$$\mathcal{T} = \frac{c_e}{c_e + c_p}T_e^0 + \frac{c_p}{c_e + c_p}T_p^0. \quad (5.13)$$

Dies entspricht einer nach Wärmekapazitäten gewichteten Mittelung der Temperaturen des Elektronen- und Gittersystems.

Zusammengefasst lautet die analytische Lösung für die Relaxation bei konstanten Koeffizienten (siehe auch Abbildung 5.1)

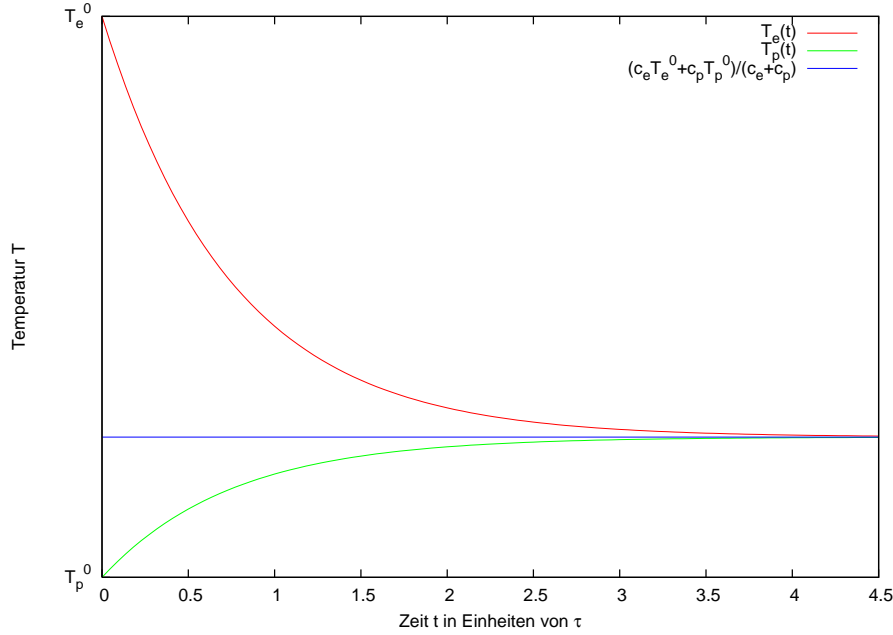


Abbildung 5.1: Analytische Kurven für die Elektronentemperatur T_e und die Gittertemperatur T_p nach dem Zwei-Temperatur-Modell mit konstanten Koeffizienten (Gleichungen 5.14). Hier ist $\tau = c_r/G$, da $c_p = 3$ und $c_e = 1$ gesetzt wurde und $c_e \ll c_p$ nicht gilt.

$$T_e = \frac{T_e^0 - T_p^0}{1 + \frac{c_e}{c_p}} \exp\left(-G \frac{c_e + c_p}{c_e c_p} t\right) + \frac{c_e T_e^0 + c_p T_p^0}{c_e + c_p} \quad (5.14a)$$

$$T_p = -\frac{T_e^0 - T_p^0}{1 + \frac{c_p}{c_e}} \exp\left(-G \frac{c_e + c_p}{c_e c_p} t\right) + \frac{c_e T_e^0 + c_p T_p^0}{c_e + c_p}. \quad (5.14b)$$

Relaxation bei temperaturabhängigen Koeffizienten

In real auftretenden Materialien sind die Wärmekapazitäten c_e und c_p der Elektronen und des Gitters leider praktisch nie konstant. Bei niedrigen Temperaturen „eingefrorene“ Freiheitsgrade und Phasenübergänge bewirken hier drastische Änderungen mit der Temperatur. Für diesen allgemeinen Fall lässt sich keine einfache Lösung des Zwei-Temperatur-Modells mehr angeben.

Wenn man annimmt, dass die Wärmekapazität der beiden Systeme nur von der jeweils eigenen Temperatur und nicht von der des angekoppelten Systems abhängt, kann man für bekannte Abhängigkeiten $c_e = c_e(T_e)$ und $c_p = c_p(T_p)$ jedoch aus der Energiebilanz für jedes Paar von Starttemperaturen $\{T_e^0, T_p^0\}$ die Endtemperatur $\mathcal{T}(T_e^0, T_p^0)$ errechnen.

Das Gitter muss am Ende des Relaxationsvorganges genausoviel Wärmeenergie aufgenommen haben, wie das Elektronensystem abgegeben hat:

$$\begin{aligned}
E_{\text{ab}} - E_{\text{auf}} &= 0 \\
\Rightarrow \int_{\mathcal{T}}^{T_e^0} c_e(T_e) dT_e - \int_{T_p^0}^{\mathcal{T}} c_p(T_p) dT_p &= 0
\end{aligned} \tag{5.15}$$

Gleichung (5.15) beschreibt die Nullstellensuche bei einer Funktion von \mathcal{T} , welche, zur Not mit numerischen Hilfsmitteln, bewältigt werden kann. Für die oft verwendete Näherung $c_e(T_e) = \gamma T_e$ und $c_p(T_p) = \text{const.}$ geht dies aber auch wie folgt analytisch:

$$\begin{aligned}
0 &= \left[\frac{1}{2} \gamma T_e^2 \right]_{\mathcal{T}}^{T_e^0} - \left[c_p T_p \right]_{T_p^0}^{\mathcal{T}} = -\frac{1}{2} \gamma \mathcal{T}^2 - c_p \mathcal{T} + \frac{1}{2} \gamma T_e^{02} + c_p T_p^0 \\
\Rightarrow \mathcal{T} &= \frac{c_p - \sqrt{c_p^2 + \gamma^2 T_e^{02} + 2\gamma c_p T_p^0}}{-\gamma}
\end{aligned} \tag{5.16}$$

Teil III

Simulation

Kapitel 6

Methode der finiten Differenzen (FD)

6.1 Diskretisierung

Finite-Differenzen-Methoden funktionieren nach einem einfachen Grundprinzip: Der Raum bzw. die Zeit wird nicht mehr kontinuierlich betrachtet, sondern diskretisiert, so dass jede Funktion nur noch an Punkten auf einem regelmäßigen Gitter ausgewertet bzw. berechnet wird. Im Folgenden wird dafür eine abkürzende Notation verwendet:

x_i bezeichnet die x -Koordinate des i -ten Gitterplatzes, der Abstand benachbarter Punkte in dieser Richtung sei h_x , so dass $x_i = x_0 + ih_x$ gilt mit einem willkürlich festgelegten Ursprung x_0 .

Außerdem legen wir die Bezeichnung F_i für den Funktionswert $F(x_i) = F(x_0 + ih_x)$ fest.

Die in Differentialgleichungen auftretenden Differentialoperatoren werden simultan ersetzt durch ihre diskretisierten Versionen, dies sind Berechnungsvorschriften, die angeben, wie bestimmte Ableitungen an einem Punkt durch die Funktionswerte an benachbarten Gitterplätzen ausgedrückt werden. Sie lassen sich recht einfach aus Taylor-Entwicklungen der betreffenden Funktion ausrechnen:

$$F_{i+1} = F_i + h_x \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_i} + \frac{h_x^2}{2} \left. \frac{d^2F}{dx^2} \right|_{x_i} + \mathcal{O}(h_x^3) \quad (6.1)$$

$$F_{i-1} = F_i - h_x \left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_i} + \frac{h_x^2}{2} \left. \frac{d^2F}{dx^2} \right|_{x_i} + \mathcal{O}(h_x^3) \quad (6.2)$$

Wenn man alle Terme der Ordnungen h^2 und höher nicht berücksichtigt, so erhält man durch Umformen zwei Ausdrücke für die erste Ableitung

$$\left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_i} = \frac{1}{h_x} (F_{i+1} - F_i) + \mathcal{O}(h_x) \quad (6.3)$$

$$\left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_i} = \frac{1}{h_x} (F_i - F_{i-1}) + \mathcal{O}(h_x), \quad (6.4)$$

Subtraktion von Gleichung (6.1) und (6.2) eliminiert die zweite Ableitung und es ergibt sich der symmetrische und um eine Ordnung in h_x genauere Differenzenausdruck

$$\left. \frac{dF}{dx} \right|_{x_i} = \frac{1}{2h_x}(F_{i+1} - F_{i-1}) + \mathcal{O}(h_x^2), \quad (6.5)$$

Addition von Gleichung (6.1) und (6.2) liefert für die zweite Ableitung

$$\left. \frac{d^2F}{dx^2} \right|_{x_i} = \frac{1}{h_x^2}(F_{i+1} - 2F_i + F_{i-1}) + \mathcal{O}(h_x^2). \quad (6.6)$$

6.2 Numerische Behandlung des elektronischen Systems

Man entwickelt nun einen numerischen Ansatz zur Lösung der Differentialgleichung, indem einfach sämtliche Differentialoperatoren der Gleichung durch die entsprechenden Differenzenausdrücke ersetzt werden.

Beispielhaft wollen wir dies nun mit der Gleichung für die Temperaturentwicklung $T(x, t)$ der Elektronen im Zwei-Temperatur-Modell (3.12a) durchführen. Zur Vereinfachung wird hier nur ein eindimensionales System mit konstanten Koeffizienten für die Wärmeleitung κ_e und die Wärmekapazität c_e diskretisiert, die Kopplung sei einfach ein Teil des Quellterms $\tilde{S} = (S - G(T - T_p))/c_e$. Dann reduziert sich der Term $\nabla(\kappa_e \nabla T)$ zu einer einfachen zweiten Ableitung und man erhält

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa_e}{c_e} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \tilde{S}. \quad (6.7)$$

Diskretisieren in jedem Gitterpunkt, wobei für die Zeitableitung (6.3), für den Zeitschritt h_t und für die Zeitdiskretisierung der Index n verwendet wird, liefert

$$\frac{T_{i,n+1} - T_{i,n}}{h_t} = \frac{\kappa_e}{c_e} \left[\frac{T_{i+1,n} - 2T_{i,n} + T_{i-1,n}}{h_x^2} \right] + \tilde{S}_{i,n}, \quad (6.8)$$

das sogenannte FTCS-Schema (*F*orward in *T*ime, *C*entered in *S*pace)[19]. Nach T_i aufgelöst, ergibt sich die Rechenvorschrift analog zu einer Euler-Integration in der Zeit

$$T_{i,n+1} = T_{i,n} + h_t \left(\frac{\kappa_e}{c_e} \left[\frac{T_{i+1,n} - 2T_{i,n} + T_{i-1,n}}{h_x^2} \right] + \tilde{S}_{i,n} \right). \quad (6.9)$$

6.3 Numerische Stabilität

Leider ist die numerische Modellierung von partiellen Differentialgleichungen ein bekannt schwieriges Gebiet, bei vielen pDGLn treten bei Benutzung des simplen FTCS-Schemas sogenannte numerische Instabilitäten auf. Mit der sogenannten Von-Neumann-Analyse

lässt sich aber zeigen, dass in unserem Fall für genügend kleine Zeitschritte die Lösung stabil ist.

Instabilitäten treten zutage in einer exponentiellen Verstärkung von bestimmten örtlich fluktuierenden Eigenmoden der Form[19]

$$T_{j,n} = \xi^n(k) e^{ikjh_x}, \quad (6.10)$$

wobei k ein Wellenvektor und $\xi(k)$ eine von ihm abhängige komplexe Zahl ist (zu beachten: i ist hier die imaginäre Einheit und j der Ortsindex). Die Zeitabhängigkeit ist ausschließlich gegeben durch den Faktor ξ^n , das heißt, wenn ein k existiert, für das die Bedingung $|\xi(k)| > 1$ erfüllt ist, wird die Amplitude der entsprechenden Mode in der Zeit unbeschränkt mit dem Zeitindex n exponentiell wachsen und jede physikalisch sinnvolle Lösung überdecken.

Um daraus ein Stabilitätskriterium für h_t zu bekommen, setzt man (6.10) in die Differenzgleichung (6.8) ohne Quellterm ein und löst nach ξ auf:

$$\xi = 1 - \frac{4\kappa_e h_t}{c_e h_x^2} \cdot \sin^2\left(\frac{kh_x}{2}\right) \quad (6.11)$$

Es folgt die Bedingung

$$\frac{2\kappa_e h_t}{c_e h_x^2} \leq 1$$

oder umgeformt nach h_t

$$h_t \leq \frac{h_x^2 c_e}{2\kappa_e}. \quad (6.12)$$

Kapitel 7

Molekulardynamik

7.1 Grundgleichungen

In der hier verwendeten klassischen Molekulardynamik kommen mehrere starke Vereinfachungen vor.

Zum einen werden die Freiheitsgrade aller Elektronen nicht explizit in der Simulation berücksichtigt, sondern nur diejenigen der Atomkerne (oder der Massenschwerpunkte/Eulerwinkel bei Simulation von Molekülen). Die Idee dabei ist, dass sich die im Vergleich zu den Atomkernen sehr viel schnellere Elektronenbewegung mitteln lässt, so dass man ihren Einfluss auf die Kerne durch effektive ortsabhängige Potentiale annähern kann (sog. Born–Oppenheimer–Näherung).

Zum anderen werden die Gesetze der Quantenmechanik bei der eigentlichen Simulation außer Acht gelassen, d.h. es werden die Trajektorien der Teilchenschwerpunkte nach den Grundgleichungen der klassischen Newtonschen Mechanik berechnet. Sofern keine zu leichten Elemente wie Wasserstoff oder Helium in der Simulation enthalten sind, macht man dadurch nur kleine Fehler, da die Wellenfunktionen der schweren Atomrümpfe in Metallen stark lokalisiert sind.

Die Hamiltonfunktion eines Molekulardynamiksystems schreibt sich damit als die Summe von kinetischer und potentieller Energie zu[20]

$$\mathcal{H}(\vec{p}, \vec{q}) = \mathcal{K}(\vec{p}) + \mathcal{V}(\vec{q}). \quad (7.1)$$

Die kinetische Energie ist

$$\mathcal{K} = \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha} \frac{p_{i,\alpha}^2}{2m_i}, \quad (7.2)$$

wobei N die Anzahl an Teilchen im System angibt und α ein Index für die Freiheitsgrade eines Teilchens ist. $p_{i,\alpha}$ ist der generalisierte Impuls von Freiheitsgrad α des Teilchens i , m_i ist die zugehörige Masse.

Die potentielle Energie \mathcal{V} spaltet man auf in Beiträge von Einzelteilchenpotentialen V_1 ,

Paarpotentialen V_2 und Potentialen der Mehrteilchenwechselwirkung nach

$$\mathcal{V} = \sum_i^N V_1(\vec{r}_i) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N V_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (7.3)$$

dabei ist darauf zu achten, dass über jedes Paar (Tripel, Quadrupel, ...) von Teilchen nur einmal summiert wird.

Das Einteilchenpotential \mathcal{V}_∞ hat keinen Einfluss auf die Wechselwirkung der Teilchen und ist daher für Molekulardynamiksimulationen unwichtig, solange kein äußeres Feld anliegt. Unter dieser Annahme kann man das Paarpotential auch nur vom Betrag des Abstands der interagierenden Teilchen abhängig machen, also

$$V_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = V_2(r_{ij}) \quad (7.4)$$

mit $r_{ij}^2 = (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2$.

Der Beitrag, den Wechselwirkungen von drei oder mehr Teilchen liefern, ist zwar wichtig, aber die Aufsummierung von Tripeln oder Quadrupeln wird rechnerisch viel zu aufwendig. Man behilft sich, indem man nur mit einem Paarpotential V_2^{eff} rechnet, das die Situation mit Mehrteilchenwechselwirkung in den Ergebnissen möglichst gut wiedergibt.

Der verwendete Hamiltonian für ein abgeschlossenes System (mikrokanonisches Ensemble, NVE) einfacher Atome ist dann (wenn man als generalisierte Koordinaten nur die kartesischen Koordinaten der Atomkerne nimmt)

$$\mathcal{H}_{\text{NVE}} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N V_2^{\text{eff}}(r_{ij}), \quad (7.5)$$

woraus sich die Differentialgleichungen für Kernort und -impuls der einzelnen Teilchen

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i} \quad (7.6a)$$

$$\dot{\vec{p}}_i = - \sum_{j \neq i}^N \nabla_i V_2^{\text{eff}}(r_{ij}) = - \sum_{j \neq i}^N \frac{dV_2^{\text{eff}}}{dr} \bigg|_{r_{ij}} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} = \sum_{j \neq i}^N \vec{F}_{ij} \quad (7.6b)$$

ergeben.

$$\vec{F}_{ij} = -\vec{F}_{ji} = - \frac{dV_2^{\text{eff}}}{dr} \bigg|_{r_{ij}} \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{r_{ij}} \quad (7.7)$$

bedeutet hier die durch Teilchen j auf Teilchen i ausgeübte Kraft.

7.1.1 Potentiale

Wie aus oben gesagtem ersichtlich, sind die einzig freien physikalischen Parameter bei der einfachen Molekulardynamiksimulation die Masse der Teilchen m_i und das effektive

Paarpotential $V_2^{\text{eff}}(r_{ij})$. Da die Massen für alle Isotope bekannt sind, steht und fällt der physikalische Sinn der Simulation mit dem Potential. Sämtliche physikalischen Eigenschaften des Materials ergeben sich aus ihm.

In Molekulardynamiksimulationen wird eine Vielzahl von Potentialformen verwendet, je nachdem, auf welche Elemente und Versuchsbedingungen die Simulation abzielt. Das Spektrum reicht von sehr simplen Ansätzen, wie hard sphere- und fuzzy sphere-Potentialen zur Simulation von Kolloiden, über das Lennard-Jones-Potential bis hin zu ausgeklügelten Konstruktionen wie EAM (Embedded Atom Model) und MEAM (Modified EAM), welches winkelabhängige Terme enthält und hier nicht weiter besprochen werden soll.

Die Wahl in dieser Arbeit fiel auf EAM-Potentiale, da sie viele Eigenschaften besonders von Metallen besser wiedergeben als einfache Potentiale, zum Beispiel die Energien von freien Oberflächen, Leerstellen und Defekten. Außerdem lassen sie sich fast beliebig an bestimmte Simulationsbedingungen anpassen, zum Beispiel durch Abgleich mit ab-initio-Simulationen in einer Anzahl von ausgewählten Atomumgebungen mit Force-Matching[2].

Das EAM-Potential beruht auf dem Ansatz

$$\mathcal{V}_{\text{EAM}} = \sum_i^N \sum_{j>i}^N \Phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i^N U \left(\sum_j^N \rho(r_{ij}) \right), \quad (7.8)$$

in dem drei Funktionen vorzugeben sind:

Φ_{ij} ist ein Paarpotential, das die Abstoßung der Teilchen bei geringen Abständen beschreibt.

U ist eine sog. Einbettungsfunktion, die angibt, wie sich die potentielle Energie mit einer skalaren Dichte $\sum_j^N \rho(r_{ij})$ ändert, die wiederum aus Beiträgen von benachbarten Atomen aufsummiert wird.

ρ ist die sogenannte Übertragungsdichte, die angibt, wie dieser Beitrag vom Abstand r_{ij} abhängt.

Der Ansatz ist inspiriert durch den Beitrag des Elektronengases zur metallischen Bindung. Wenn man dies 1:1 übersetzen würde, entspräche $\rho(r_{ij})$ der Dichte der Valenzelektronen eines Metallatoms im Abstand r_{ij} von seinem Kern. Diese Entsprechung ist zwar gut für die Anschauung, jedoch ist zu beachten, dass das effektive Potential rein empirisch festgelegt ist und zudem noch mehrere Eichfreiheitsgrade aufweist. Normalerweise entspricht $\rho(r_{ij})$ also nicht der Elektronendichte! Nur zusammengenommen reproduzieren die Funktionen Φ_{ij} , U und ρ physikalische Eigenschaften des simulierten Materials.

Effektive Paarpotentiale und EAM-Potentiale lassen sich z.B. aus ab-initio-Rechnungen einer Auswahl von Referenzkonfigurationen mit der Force-Matching-Methode gewinnen. Diese Aufgabe erfüllt das ebenfalls am Institut für theoretische und angewandte Physik entwickelte Programm `potfit`[32, 33].

Größe	Definitionsgleichung	Umrechnung IMD \leftrightarrow SI
Energie E	Grundgröße	$1 \text{ eV} = 1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Ort x	Grundgröße	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Masse m	Grundgröße	$1 \text{ AMU} = 1.66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Zeit t	$[t] = \sqrt{\frac{[m] \cdot [x]^2}{[E]}}$	$1 \text{ IMD Unit}[t] \approx 1.01806 \cdot 10^{-14} \text{ s}$
Temperatur $T(d = 3)$	$[T] = \frac{1}{k_B} [\frac{2}{3} E]$	$1 \text{ eV} = \frac{1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{1.380658 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}} \approx 11605 \text{ K}$
Druck p	$[p] = \frac{[m]}{[x] \cdot [t]^2}$	$1 \text{ IMD Unit}[p] \approx 1.6022 \cdot 10^{11} \text{ Pa} = 1602.2 \text{ kBar}$
Kopplungskonstante G	$[G] = \frac{[E]}{[t] \cdot [x]^3 \cdot [T]}$	$1 \text{ IMD Unit}[G] \approx 1.3561 \cdot 10^{21} \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{s}}$
Wärmekapazität c	$[c] = \frac{[E]}{[x]^3 \cdot [T]}$	$\frac{1}{\text{\AA}^3} \approx 1.3806 \cdot 10^7 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{K}}$
Wärmeleitfähigkeit κ	$[\kappa] = \frac{[E]}{[t] [T] [x]}$	$\frac{1}{[t] \text{\AA}} \approx 13.561 \frac{\text{J}}{\text{s} \cdot \text{K} \cdot \text{m}}$
c -Koeffizient γ	$[\gamma] = \frac{[c]}{[T]}$	$\frac{1}{\text{\AA}^3 \text{ eV}} \approx 1189.7 \frac{\text{J}}{\text{m}^3 \cdot \text{K}^2}$
Fluenz σ_E	$[\sigma_E] = \frac{[E]}{[x]^2}$	$1 \frac{\text{eV}}{\text{\AA}^2} \approx 16.022 \frac{\text{J}}{\text{m}^2} = 1.6022 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$

Tabelle 7.1: Verwendete Einheiten in der Simulation, verwendete Definitionsgleichungen und Umrechnungsfaktoren

7.1.2 Einheiten

Molekulardynamiksimulationen berechnen Bewegungen von mikroskopischen Partikeln, das SI-Einheitensystem stützt sich jedoch auf Grundeinheiten, die der unmittelbaren physischen Erfahrung entstammen:

Meter und Kilogramm sind so bemessen, dass man Körpermasse und -größe in gut handhabbaren Zahlen wiedergeben kann. Ähnliches gilt für die Sekunde, die ca. die Zeit zwischen zwei menschlichen Herzschlägen bemisst, und das Joule (ungefähr die Energie, die man einer Tafel Schokolade zuführen muss, um sie vom Boden aufzuheben).

Bei Verwendung solcher makroskopischer Einheiten treten in MD-Simulationen sehr viele Zahlenwerte in stark abweichenden Größenordnungen im Bereich 10^{12} bis 10^{-27} auf. Aus Gründen der numerischen Genauigkeit führt man besser praktischere Einheiten ein, die zu Zahlenwerten ungefähr der Größenordnung 1 führen.

Bei vorliegender Arbeit ist das Einheitensystem festgelegt durch die Einheiten des Ortes, der Energie (beides festgelegt durch die Potentialdateien) und der Masse der Atome. Sie wurden gewählt zu Ångström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), Elektronenvolt ($1 \text{ eV} = 1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) und atomaren Masseneinheiten ($1 \text{ AMU} = 1.66057 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$). Die Boltzmannkonstante k_B ist auf eins gesetzt.

Daraus leiten sich die anderen Einheiten ab, insbesondere für Temperatur T , Zeit t und Druck p . Die Einheiten, ihre verwendete Definitionsgleichung und die Umrechnungsfaktoren zu SI-Einheiten sind zusammengefasst in Tabelle 7.1.2.

7.1.3 Quellterm für die zeitabhängige Lasereinkopplung

Bei der Lasereinkopplung in die Wärmeleitungsgleichung (3.10) über den Quellterm $S(\vec{x}, t)$ wollen wir das Ergebnis für die Intensitätsverteilung im Strahlungsfeld einer TEM₀₀-Mode (2.5) verwenden. Meist wird man allerdings annehmen können, dass der Laserstrahl auf die Metalloberfläche fokussiert ist, und wegen der geringen Eindringtiefe folgt

$$w(x) \approx w(0) = \sqrt{\frac{\lambda l}{2\pi}} \equiv w_0 = \text{const.} \quad (7.9)$$

Es bleiben ebene Wellen mit gaußschem Intensitätsprofil

$$I(y, z) = I_0 \cdot e^{-\frac{y^2+z^2}{w_0^2}}, \quad (7.10)$$

mit dem sogenannten Waist oder minimalen Radius w_0 .

Zu beachten ist noch, dass diese Gleichung die Dimension einer Intensität hat, also einer Leistungsflächendichte, während wir für $S(\vec{x}, t)$ eine Leistungsvolumendichte benötigen.

Wir wollen S durch I ausdrücken und wählen daher den Ansatz

$$S(x, y, z) = C \cdot \rho_{1D}(x) I(y, z), \quad (7.11)$$

wobei $C \cdot \rho_{1D}$ die Dimension 1/Länge hat. Es gilt

$$\begin{aligned} I(y, z) &= \int S(x, y, z) dx \\ &= I(y, z) \int C \cdot \rho_{1D} dx \\ \Rightarrow 1 &= \int C \cdot \rho_{1D} dx, \end{aligned}$$

C verwendet man als eine Normierungskonstante. Ausgeschrieben lautet (7.11)

$$S(x, y, z) = S_0 \cdot \rho_{1D}(x) \cdot e^{-\frac{y^2+z^2}{w_0^2}}, \quad (7.12)$$

worin C und I_0 zur Konstanten S_0 zusammengefasst wurden, die ab jetzt die einzige dimensionsbehaftete Größe auf der rechten Seite sein soll. Es liegt nahe, die x -Abhängigkeit des Quellterms durch einen exponentiellen Abfall entlang x mit dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$\rho_{1D}(x) = e^{-\mu x} \quad (7.13)$$

auszudrücken, wobei μ der Absorptionskoeffizient oder die inverse Absorptionslänge ist.

Durch die Forderung eines Laserpulses ergibt sich schließlich mit einem gaußschem Zeitprofil

$$S_{3D}(x, y, z) = S_{3D,0} \cdot e^{-\mu x} \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{(t-t_0)^2}{\sigma_t^2}} \cdot e^{-\frac{y^2+z^2}{w_0^2}}, \quad (7.14)$$

hier steht σ_t für die Länge des Pulses und t_0 für den Zeitpunkt der maximalen Intensität.

Bei kleineren Simulationen wird man die örtliche Abhängigkeit des Quellterms normalerweise nicht berücksichtigen, dies entspricht dann, sofern man periodische Randbedingungen in Richtungen senkrecht zur optischen Achse des Lasers verwendet, der Simulation eines kleinen Ausschnittes in der Mitte des Brennpunktes. Dann reduziert sich (7.14) zu einer eindimensionalen Formel

$$S_{1D}(x) = S_{1D,0} \cdot e^{-\mu x} \cdot e^{-\frac{1}{2} \frac{(t-t_0)^2}{\sigma_t^2}}. \quad (7.15)$$

Vergleichbarkeit der Parameter

Laserimpulse werden außerhalb von Simulationen üblicherweise nicht durch die räumliche und zeitliche Abhängigkeit eines Quellterms innerhalb des Metalls charakterisiert. Um also einen Vergleich mit anderen Simulationsmethoden und dem Experiment zu ermöglichen, muss in die Impulsenergie E_{puls} oder die Energieflächendichte des Pulses σ_E umgerechnet werden.

Zu beachten ist, dass einem Quellterm der Form (7.14) der Wert für die Energie, und einem Quellterm der Form (7.15) der Wert in der Einheit der Energieflächendichte zugeordnet ist.

Impulsenergie

Wenn man die starke Reflexion R des Lasers an der Metalloberfläche berücksichtigt, so ist die Impulsenergie zu berechnen nach

$$E_{\text{puls}} \cdot (1 - R) = \int_{x,y,z,t} S_{3D}, \quad (7.16)$$

und durch Ausführen der Integrationen über Zeit und Raum ergibt sich

$$\begin{aligned} E_{\text{puls}} &= \frac{S_{3D,0}}{1 - R} \int_{x=0}^{\infty} dx e^{-\mu x} \int_{r=0}^{\infty} dr 2\pi r e^{-\frac{r^2}{w^2}} \int_{t=-\infty}^{\infty} dt e^{-\frac{1}{2} \frac{t^2}{\sigma_t^2}} \\ &= \frac{S_{3D,0}}{1 - R} \cdot \frac{1}{\mu} \cdot \frac{w^2}{2} \cdot \sqrt{2\pi} \sigma_t = S_{3D,0} \frac{(2\pi)^{3/2} w^2 \sigma_t}{(1 - R) \mu}. \end{aligned} \quad (7.17)$$

Dabei wurde $r^2 = y^2 + z^2$ zur Integration über das rotationssymmetrische Gaußprofil benutzt. Umgekehrt folgt für eine gegebene Impulsenergie

$$S_{3D,0} = E_{\text{puls}} \frac{(1 - R) \mu}{(2\pi)^{3/2} w^2 \sigma_t}. \quad (7.18)$$

Energieflächendichte eines Pulses

Die Berechnung der Energieflächendichte verläuft analog, nur dass die Integration über y und z wegfällt:

$$\begin{aligned}\sigma_E &= \int_{x,t} \frac{S_{1D}}{1-R} = \frac{S_{1D,0}}{1-R} \int_{x=0}^{\infty} dx e^{-\mu x} \int_{t=-\infty}^{\infty} dt e^{-\frac{1}{2} \frac{t^2}{\sigma_t^2}} \\ &= \sqrt{2\pi} \frac{S_{1D,0}}{1-R} \frac{\sigma_t}{\mu}\end{aligned}\quad (7.19)$$

$$\Rightarrow S_{1D,0} = \frac{1-R}{\sqrt{2\pi}} \frac{\sigma_E \mu}{\sigma_t}\quad (7.20)$$

7.2 Das IMD–Paket

Grundlage für die in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen ist das IMD–Programm-paket (*ITAP Molecular Dynamics*)[34, 35, 36, 37]. Es handelt sich um ein modulares, in C geschriebenes Molekulardynamikprogramm, das besonders für die Verwendung von kurzreichweitigen Wechselwirkungen und zum massiv parallelen Betrieb optimiert ist.

Es existieren unter anderem schon Integratoren für mikrokanonische NVE-, kanonische NVT- und isotherm–isobarische NPT–Simulationen (für Systeme mit konstanter Teilchenzahl (N), konstanter Gesamtenergie (E), konstantem Volumen (V), konstanter Temperatur (T) bzw. konstantem Druck (P)). Weitere Module beinhalten die Simulation von Schockwellen, Wärmeleitung, Rissausbreitung, Epitaxie und Quasikristallen.

Dem Quellcode des Programmes wurden im Rahmen dieser Diplomarbeit zwei weitere Module hinzugefügt, das eine zur Einkopplung von Wärmeenergie durch Laserstrahlung, und das zweite zur hybriden Simulation des Zwei–Temperatur–Modells (TTM). Diese sollen im Folgenden näher beschrieben werden.

Von den Details der Implementierung der Molekulardynamikmethode in IMD sollen hier nur einige für das Verständnis der Programmieraufgabe notwendige aufgeführt werden.

Verlet–Integration

Zur Lösung des Differentialgleichungssystems (7.6) für Ort \vec{r}_i und Impuls \vec{p}_i eines Atoms i in diskretisierter Zeit kommt bei den hier verwendeten Integratormodulen des IMD–Pakets eine sogenannte leap–frog–Version des Verlet–Schemas zum Gebrauch. Es lautet[20]

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \frac{\delta t}{m_i} \vec{p}_i(t + \frac{1}{2} \delta t)\quad (7.21a)$$

$$\vec{p}_i(t + \frac{1}{2} \delta t) = \vec{p}_i(t - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \vec{F}_i(t),\quad (7.21b)$$

dabei bedeutet δt den Zeitschritt, und $\vec{F}_i(t)$ ist die aufsummierte Kraft auf das Atom. Die Kraft ist bei dieser Methode auch einer der Ansätze, wie Wärmeenergie in das Atomgitter eingekoppelt werden kann. Dazu später mehr.

Das leap–frog–Verfahren könnte man frei ins Deutsche übersetzt vielleicht „Bocksprung–Verfahren“ nennen, die Nomenklatur liegt darin begründet, dass, wenn man der Zeitlinie folgt, Ort und Impuls abwechselnd bekannt sind, aber niemals gleichzeitig. Die beiden Variablen „überspringen“ sich also gegenseitig immer um einen halben Zeitschritt.

Dies ist auch der Hauptnachteil des Verfahrens, denn oft benötigt man die Geschwindigkeit zur Zeit t , z.B. um bei der Auswertung von $\vec{F}_i(t)$ eine geschwindigkeitsabhängige Dämpfung zu implementieren, oder um während der Simulation die Gesamtenergie zu überwachen. Das ist bei leap–frog mit zusätzlichem Rechenaufwand verbunden, denn den Impuls zur Zeit t muss man errechnen nach

$$\vec{p}_i(t) = \frac{1}{2} \left(\vec{p}_i(t + \frac{1}{2}\delta t) + \vec{p}_i(t - \frac{1}{2}\delta t) \right). \quad (7.22)$$

Der Grund, weshalb das leap–frog–Verfahren dennoch sehr gerne als Integrator in Molekulardynamiksystemen eingesetzt wird, liegt darin, dass es sowohl symmetrisch in der Zeit ist, als auch exakt die Energieerhaltung erfüllt.

Zellen

Bei einer einfachen Implementierung eines Molekulardynamik–Algorithmus würde die Kraftberechnung in jedem Zeitschritt die Auswertung des Ausdrucks (7.7) für jedes Paar von Atomen im System erforderlich machen. Das sind insgesamt

$$\mathcal{Z}_{\text{Primitiv}} \approx \frac{1}{2} N^2 \quad (7.23)$$

Kraftberechnungen, sofern man sich das Newtonsche Prinzip „Actio=Reactio“ zunutze macht. Dieser Ausdruck ist quadratisch in der Teilchenzahl N , wodurch man sehr schnell an die Grenzen der zur Verfügung stehenden Rechnerkapazitäten (oder Geduld) stößt, wenn man versucht, zu Systemen mit großer Teilchenzahl überzugehen.

Zudem ist das so implementierte Verfahren schwierig geometrisch parallelisierbar. Die ganze Simulation kann sinnvoll nur auf einem System parallelisiert werden, bei dem alle Recheneinheiten Zugriff auf denselben Arbeitsspeicher haben (Shared Memory Architekturen), da der Kommunikationsaufwand für Rechencluster mit verteiltem Arbeitsspeicher (Distributed Memory) schnell viel zu groß wird.

Für eine Besserung dieses Problems macht man sich zunutze, dass die verwendeten Wechselwirkungspotentiale $V(r_{ij})$ mit großen Abständen r_{ij} schnell gegen Null gehen, so dass man auch nur Wechselwirkungen mit Atomen in einem kleinen Radius um das zu integrierende Teilchen (dem sogenannten „Cut–Off–Radius“ r_{co}) berücksichtigen kann, ohne einen bedeutenden Fehler zu machen.

Man geht normalerweise so vor, dass man von vorneherein modifizierte Potentiale verwendet, die bei $r_{ij} = r_{\text{co}}$ glatt in die Null übergehen, da durch das Abschneiden sonst ein Sprung im Potential entsteht und damit störende Artefakte in die Simulation eingeschleppt werden.

Wenn man nun den Simulationsraum in kubische Zellen unterteilt, für deren Seitenlänge $a \geq r_{\text{co}}$ gilt, so muss man für die Kraftberechnung nur noch Atome in der selben Zelle oder in direkt benachbarten Zellen berücksichtigen, womit der Rechenaufwand bei genügend großen Systemen linear in der Anzahl der Zellen wird. Da simulierte Materialien nur eine begrenzte Teilchendichte aufweisen, ist die Anzahl der Zellen linear in der Anzahl der Atome und es gilt

$$Z_{\text{Zellen}} \sim N, \quad (7.24)$$

d.h. der Rechenaufwand ist nur noch linear in der Systemgröße.

Parallelisierung

Jeder moderne Hochleistungsrechner arbeitet heutzutage massiv parallel, das heißt, die Rechenlast wird im Idealfall gleichmäßig auf viele CPUs verteilt (oft mehrere tausend). Um möglichst nahe an diesen Idealzustand heranzukommen und außerdem möglichst wenig Rechenzeit beim Warten auf die Kommunikation zwischen den Rechenknoten zu verlieren, sind je nach Problem ausgefeilte Programmiermethoden erforderlich, mit denen sich inzwischen ein ganzer Zweig der Informatik befasst.

Glücklicherweise ist die Molekulardynamikmethode relativ einfach effizient auf Parallelrechnern zu implementieren.

Zum einen gibt es natürlich die Möglichkeit, auf verschiedenen Prozessoren einfach verschiedene Simulationen laufen zu lassen, was durchaus sinnvoll sein kann, wenn man Simulationsergebnisse in einem großen Parameterraum benötigt. Dies kann z.B. bei der Errechnung der Phasendiagramme für verschiedene Potentiale nützlich sein. Diese Art der Parallelisierung ist trivial und wird hier nicht weiter besprochen.

Zum anderen hat man die Möglichkeit, auf vielen Rechenknoten jeweils einen kleinen Teil des Systems zu berechnen, also eine geometrische Parallelisierung durchzuführen. Mit der Implementierung der Zellenmethode weiter oben ist der größte Schritt in diese Richtung bereits getan. Die Aufteilung erfolgt dann einfach anhand der bereits bestehenden Zellengrenzen.

Da die Atome in den Zellen an der Oberfläche der lokalen Simulationsboxen nur Informationen über Atome in Randbereichen der angrenzenden Prozesse brauchen, werden in der Praxis sogenannte Geisterschichten (ghost layers) alloziiert, in denen benötigte Informationen über Atome im Zuständigkeitsbereich anderer Prozessoren abgelegt werden. Diese sind nach jedem Zeitschritt über ein geeignetes Kommunikationsverfahren (z.B. das Message Passing Interface MPI) auf den aktuellen Stand zu bringen.

7.3 Naive Lasereinkopplung

In diesem Abschnitt sollen Möglichkeiten beschrieben werden, wie Laserleistung ohne das Zwei-Temperatur-Modell in eine Molekulardynamiksimulation eingekoppelt werden kann. Sie sind im IMD-Modul `LASER` implementiert.

Es sei sogleich angemerkt, dass mit diesen Methoden keine sehr realistischen Ergebnisse erzielt werden können. Bei realen Metallen erfolgt der allergrößte Teil der Wärmeleitung durch das Elektronengas, und genau dieser Teil fehlt bei einer rein klassischen Simulation. Die Wärme wird einfach nicht schnell genug in das Material eindringen, und es treten im Vergleich zur Simulation mit dem Zwei-Temperatur-Modell nur oberflächliche Schäden auf, bei einer viel zu geringen Ablationsschwelle.

Nützlich sind diese Programmteile dennoch, sie dienen als Fingerübung zum Einstieg in den IMD-Quellcode und erzeugen auch Ablation und Schockwellen.

Instantanes Einprägen eines exponentiellen Temperaturprofils

Diese Methode ist eine Abwandlung der in IMD bereits vorhandenen Funktion `maxwell`, deren Aufgabe es ist, die Geschwindigkeiten der Atome am Anfang einer Simulation auf eine Maxwell-Verteilung

$$f_{\text{maxwell}}(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{D/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (7.25)$$

zu initialisieren. $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ ist hier der Betrag der Geschwindigkeit, m die Masse der Atome, T die Temperatur, und k_B bezeichnet die Boltzmannkonstante.

Die Idee ist es nun, bei der Erzeugung der zufälligen Geschwindigkeiten für jedes Atom ortsabhängig in der Verteilung (7.25) ein anderes T anzugeben. Um ein exponentiell mit der Entfernung von der bestrahlten Grenzfläche abfallendes Temperaturprofil zu erhalten, wie man es direkt nach der Bestrahlung mit einem ultrakurzen Lichtpuls erwarten würde, benutzt man

$$T(x) = T_0 + \Delta T \cdot e^{-\mu x}, \quad (7.26)$$

wobei T_0 die anfängliche Temperatur der Probe (Raumtemperatur) ist, ΔT die Temperaturüberhöhung an der Probenoberfläche, und μ die Absorptionskonstante des Materials, welche der inversen Absorptionslänge entspricht.

Wenn man den Puls charakterisieren möchte, braucht man wieder den Zusammenhang zwischen den hier auftretenden Größen ΔT und μ und der Flächenenergiedichte σ_e . Es folgt aus der Integration über die eingebrachte Energiedichte

$$\begin{aligned} \sigma_e &= \frac{1}{1-R} \int_{x=0}^{\infty} dx \frac{3}{2} k_B (T(x) - T_0) \rho_n = \frac{3}{2} \frac{k_B \Delta T \rho_n}{(1-R)} \int_{x=0}^{\infty} dx e^{-\mu x} \\ &= \frac{3}{2} \frac{\rho_n k_B \Delta T}{(1-R) \mu}, \end{aligned} \quad (7.27)$$

wobei ρ_n die Teilchenzahldichte des verwendeten Materials darstellt (in IMD-Einheiten: Atome pro \AA^3).

Gleichung (7.27) gilt, da die Energie ausschließlich in Form thermischer Bewegung eingebracht wird. Es tritt nach wenigen Zeitschritten das Phänomen auf, dass die Temperatur

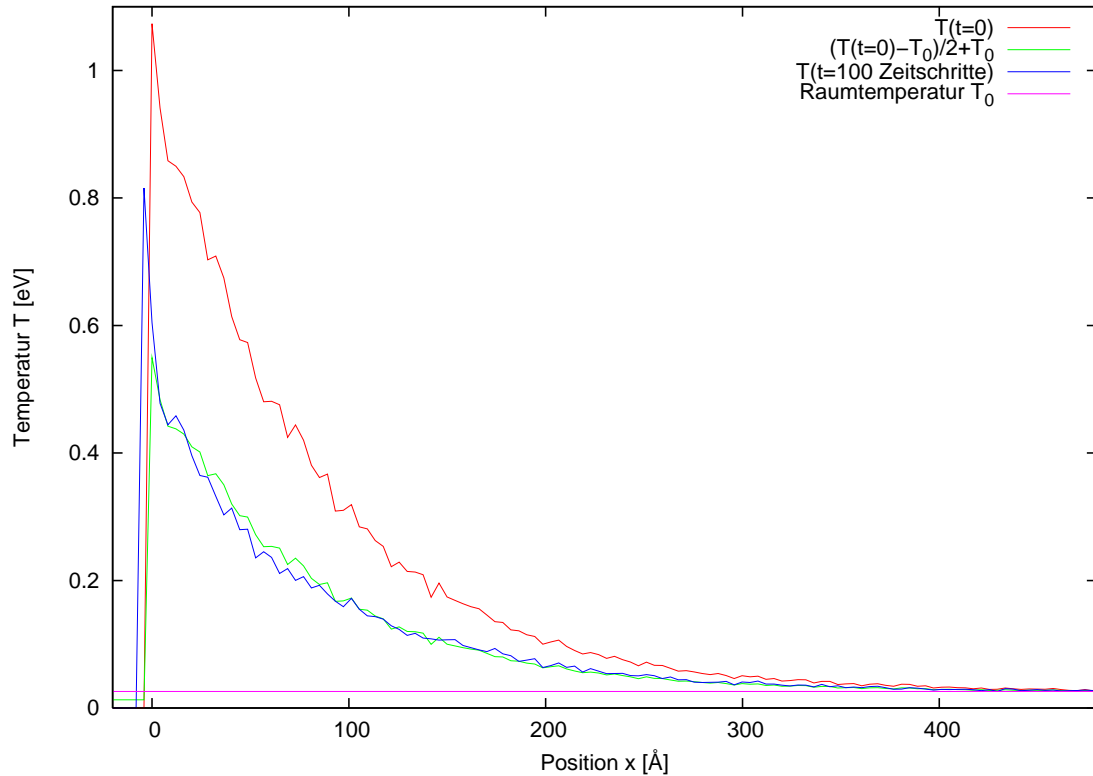


Abbildung 7.1: Thermalisierung nach Energieeinkopplung über die thermische Bewegung. Abgebildet sind Temperaturverläufe in einer Probe, die mit den Parametern $\Delta T = 1$ eV und $\mu = 1/80 \text{ \AA}^{-1}$ angeregt wurde. $T(t = 0)$ gibt den Verlauf direkt nach der Anregung wieder, $T(t = 100 \text{ Zeitschritte})$ denjenigen nach 100 Zeitschritten von je 0,1 IMD-Einheiten. Die grüne Kurve ist aus $T(t = 0)$ berechnet, indem das Temperaturinkrement halbiert wurde. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung bis auf die Oberflächenschicht, wo Atome mit geringerer Koordinationszahl sitzen. Diese bleibt heißer.

drastisch auf ein neues Niveau sinkt, da sich wieder ein Gleichgewicht zwischen potentieller und kinetischer Energie einstellen muss (siehe Abbildung 7.1). Dabei bleibt die Temperaturverteilung jedoch exponentiell in x -Richtung, dies spiegelt nur den Unterschied zwischen der Wärmekapazität freier Atome von $3/2k_B$ (welche bei instantaner Aufheizung unabhängig vom verwendeten Potenzial gilt) und derjenigen von im Festkörper gebundenen Atomen, die nach Dulong und Petit $3k_B$ beträgt. Der tatsächliche Temperaturanstieg wird also nach der Thermalisierung nur etwa die Hälfte dessen sein, der alleine durch den Parameter ΔT zu erwarten wäre.

Andauernde Reskalierung der Kinetischen Energie

Bei dieser Methode werden, wie der Name schon verrät, zwischen den Zeitschritten die Geschwindigkeiten der Teilchen manipuliert. Durch verschiedene Methoden kann man ihnen einen Stoß geben, der ihnen eine kleine Energieerhöhung proportional zur momentanen Laserleistungsdichte und zum Zeitschritt verschafft.

Da die Reskalierung nach jedem Zeitschritt erfolgt, werden hiermit auch zeitabhängige Energieeinkopplungen möglich. Sie erfolgt über den Quellterm $S(\vec{x}, t)$ in der Wärmeleitungsgleichung (3.10) beziehungsweise bei Verwendung des Zwei-Temperatur-Modells in der Gleichung für die Elektronentemperatur (3.12a).

Für diese Methode stellt man einen Quellterm

$$S(x, t) = S_{\text{peak}} e^{-\mu x} e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma_t^2}} \quad (7.28)$$

auf. Die Impulse eines Atoms werden damit dann so skaliert, dass gilt

$$E_{\text{kin,neu}} = E_{\text{kin,alt}} + \frac{\delta t}{\rho_n} S(x, t), \quad (7.29)$$

mit dem Zeitschritt δt und der Teilchendichte ρ_n .

Für die Energieflächendichte des Pulses ergibt sich

$$\begin{aligned} \sigma_e &= \frac{S_{\text{peak}}}{1-R} \int_{t=-\infty}^{\infty} dt \int_{x=0}^{\infty} dx e^{-\mu x} e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma_t^2}} \\ &= S_{\text{peak}} \frac{\sqrt{2\pi\sigma_t^2}}{(1-R)\mu}. \end{aligned} \quad (7.30)$$

7.4 Hybride Simulation (FD+MD)

Realistischere Ergebnisse ergeben Simulationen, die das Zwei-Temperatur-Modell berücksichtigen. Die im Folgenden beschriebene Implementierung eines IMD-Moduls zu diesem Zweck stellt das Hauptergebnis dieser Diplomarbeit dar.

Gewählt wurde eine hybride Rechenmethode, die zurückgeht auf D.S. Ivanov und L.V. Zhigilei [21]. Die grundsätzliche Idee ist es, die zweite Differenzialgleichung des Zwei-Temperatur-Modells (3.12b), die die Dynamik des Gitters auf seine Temperatur T_p reduziert, durch einen Molekulardynamikteil zu ersetzen. Dadurch wird eine Betrachtung von die Laserablation betreffenden Prozessen erst möglich, insbesondere von Druckwellen, Phasenübergängen und Materialablösung.

7.4.1 Elektronen

Die Gleichung für die Elektronentemperatur T_e

$$c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \Delta \kappa_e \Delta T_e - G(T_e - T_p) + S \quad (7.31)$$

wird gelöst durch die weiter oben beschriebene Methode der finiten Differenzen. Die Diskretisierung im Raum erfolgt dabei so, dass jedem Gitterpunkt in der FD-Simulation (im Folgenden FD-Zelle genannt) ein Raumgebiet der Molekulardynamik samt der darin enthaltenen Teilchen zugeordnet wird. Die Gittertemperatur T_p , die zur Errechnung des Energieübertrags $G(T_e - T_p)$ notwendig ist, wird aus den thermischen Geschwindigkeiten der Atome in diesem Raumgebiet extrahiert nach

$$T_p := \frac{2K^T}{3k_B} = \sum_i^{N^{\text{cell}}} \frac{m_i (v_i^T)^2}{3k_B N^{\text{cell}}}, \quad (7.32)$$

mit der kinetischen Energie der thermischen Bewegung K^T , den thermischen Geschwindigkeiten \vec{v}_i^T und der Anzahl der Atome in der FD-Zelle N^{cell} . Die thermische Geschwindigkeit eines Atoms i ist seine absolute Geschwindigkeit abzüglich der Geschwindigkeit des Schwerpunktes (center of mass, abgekürzt com) der Zelle

$$\vec{v}_i^T := \vec{v} - \vec{v}^{\text{com}} = \frac{\sum_i^{N^{\text{cell}}} m_i \vec{v}_i}{\sum_i^{N^{\text{cell}}} m_i}. \quad (7.33)$$

Die aufgrund der geringen Teilchenzahl zu erwartenden statistischen Fluktuationen von T_p halten sich im Rahmen von unter 5%, wenn man sich an einen Richtwert von $N^{\text{cell}} \approx 1000$ Atome hält [22].

7.4.2 Gitter

Für die Ein- bzw. Auskopplung von Energie des Gitters kommt bei der verwendeten Methode ein viskoser Dämpfungsterm ξ zum Einsatz, der eine zusätzliche, von der thermischen Geschwindigkeit des Atoms abhängende, Kraft in der Newtonschen Bewegungsgleichung für die Impulsänderung (7.6b) in der Molekulardynamik bewirkt.

Wenn man den Term für die Kraft auf das Atom i bei einem gewöhnlichen NVE-Integrator abkürzt zu \vec{F}_i , so lautet die zu lösende Differenzialgleichung

$$\dot{\vec{p}}_i = \vec{F}_i + \xi m_i \vec{v}_i^T. \quad (7.34)$$

Die Dämpfung ist gegeben durch

$$\xi = \frac{\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n GV^{\text{cell}}(T_e^k - T_p)}{\sum_i^{N^{\text{cell}}} m_i (v_i^T)^2} = \frac{GV^{\text{cell}} \sum_{k=1}^n (T_e^k - T_p)}{nT_p \cdot 3k_B N^{\text{cell}}}, \quad (7.35)$$

mit der Elektron–Phonon–Kopplungskonstanten G und dem Volumen einer FD–Zelle V^{cell} .

Die Summenbildung über die Variable $k = 1..n$ erklärt sich dadurch, dass der größtmögliche Zeitschritt für das FD–Schema sich nach dem Stabilitätskriterium (6.12) ergibt. Er ist, abhängig von Materialkonstanten und aktueller Elektronentemperatur, deutlich kürzer als der Zeitschritt in der MD–Simulation. n gibt an, wieviele Zeitschritte h_t des FTCS–Schemas während eines einzelnen MD–Zeitschrittes δt ausgeführt werden müssen und ergibt sich (großzügig auf eine ganze Zahl aufgerundet) aus dem Verhältnis

$$n = \frac{\delta t}{h_t} = \frac{2\delta t \max[\kappa_e]}{h_x^2 \min[c_e]}. \quad (7.36)$$

Der Kopplungsterm ξ ist durch Gleichung (7.35) so definiert, dass der über alle FD–Schritte aufsummierte Energieübertrag in passenden Anteilen an die Atome der entsprechenden Zelle übertragen werden.

Für die Herleitung und die in ξ eingehenden Näherungen siehe [21].

7.4.3 Implementierung

Bei der Programmierung erwies es sich als von Vorteil, auf ein bereits existierendes, voll parallelisiertes Molekulardynamiksystem[34] aufbauen zu können. Insbesondere die Verwaltung von MD–Zellen (s.o.) erleichterte die Einteilung des Raumes in FD–Zellen und den Zugriff auf die Atome, die einer solchen FD–Zelle zugeordnet sind.

Demzufolge enthält die Datenstruktur einer FD–Zelle Zeiger auf eine ganzzahlige Menge von Molekulardynamikzellen (siehe Abbildung 7.2).

Da die von IMD erzeugten Zellen meist nicht kubisch sind und die Anzahl von MD–Zellen in x -, y - und z -Richtung in einer FD–Zelle vom Benutzer des TTM–Codes festgelegt werden können, sind im Allgemeinen die Diskretisierungslängen für das Finite–Differenzen–Schema, h_x , h_y und h_z , verschieden.

Die endgültige Rechenvorschrift, die benutzt wurde, lautet

$$\begin{aligned} T_{ijk}(t + h_t) = & T_{ijk} + h_t \cdot \left(\frac{\kappa_e}{c_e} \cdot \left(\frac{T_{i-1,jk} - 2T_{ijk} + T_{i+1,jk}}{h_x^2} + \frac{T_{i,j-1,k} - 2T_{ijk} + T_{i,j+1,k}}{h_y^2} + \frac{T_{ij,k-1} - 2T_{ijk} + T_{ij,k+1}}{h_z^2} \right) \right. \\ & \left. - \frac{G}{c_e} \cdot (T_{ijk} - T_{ijk}^{\text{MD}}) + \frac{S_{ijk}}{c_e} \right), \end{aligned} \quad (7.37)$$

mit dem orts– und zeitabhängigen Quellterm S_{ijk} und der nach Gleichung (7.32) ermittelten Gittertemperatur $T_{ijk}^{\text{MD}} \equiv T_p$.

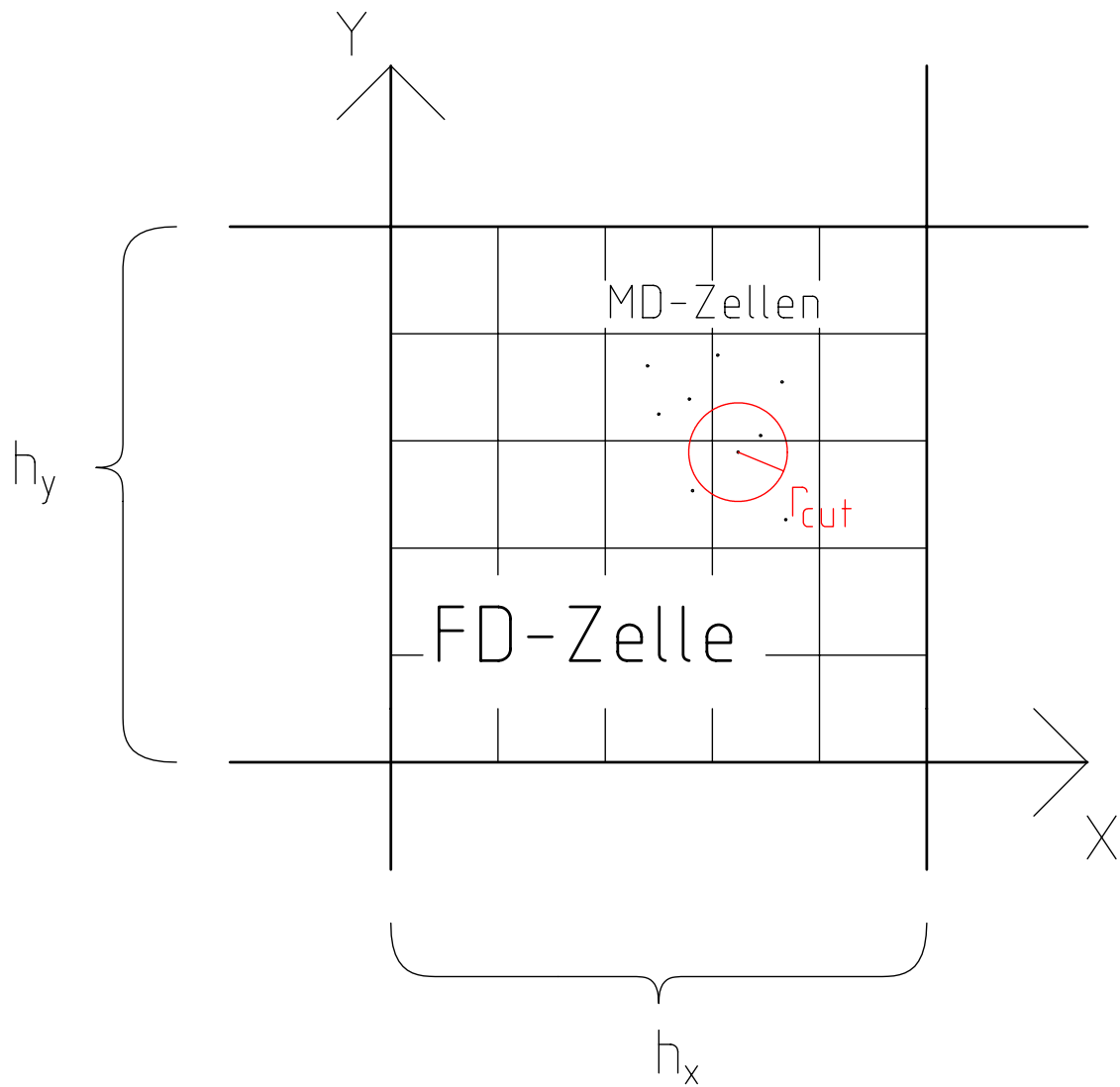


Abbildung 7.2: 2-dimensionales Schema einer einzelnen FD-Zelle. Sie enthält eine ganze Zahl an MD-Zellen (hier 25), deren Ausdehnung ungefähr der Cut-Off-Radius des verwendeten Potentials r_{cut} ist. h_x und h_y sind die Seitenlängen der Zelle, im Allgemeinen können diese unterschiedlich sein ($h_x \neq h_y \neq h_z$).

Sie löst die partielle Differenzialgleichung

$$c_e \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa_e \Delta T_e - G(T_e - T_p) + S, \quad (7.38)$$

die aus (7.31) folgt, wenn man κ_e als unabhängig von Ort und Elektronentemperatur annimmt. Für die Untersuchung des Einflusses eines temperaturabhängigen κ_e auf die Dynamik des Zwei-Temperatur-Modells wäre also noch eine Anpassung nötig.

Randbedingungen

Das Anfangswertproblem (7.31) ist nicht korrekt gestellt ohne die Angabe von Randbedingungen, die die Lösung erfüllen muss. Der neugeschriebene Code wendet automatisch, abhängig von der Konfigurationsdatei, periodische und reflektierende Randbedingungen an.

Denkbar wären noch Randbedingungen, bei denen die Elektronentemperatur auf einen festen Wert festgesetzt wird (eine lokale Temperaturquelle oder -senke), oder eine bestimmte funktionale Abhängigkeit von der Zeit besitzt. Solche Randbedingungen wurden nicht einprogrammiert. Es besteht jedoch die Möglichkeit, für Testläufe die gesamte Elektronentemperatur (nicht nur lokal) auf einen festen Wert zu setzen.

Reflektierende Randbedingungen Reflektierende Randbedingungen sind einzusetzen an den Probengrenzen (sofern keine periodischen Randbedingungen eingestellt sind) und an Grenzflächen Metall-Vakuum.

Da der leere Raum in der Simulation keine Wärme leiten soll, wird in regelmäßigen Abständen überprüft, ob eine FD-Zelle genügend Atome enthält. Wenn sie weniger als ein Zehntel der durchschnittlichen Teilchenzahl aller FD-Zellen enthält, wird sie als inaktiv markiert, ebenso wenn sie an einer offenen Grenze der MD-Simulation liegt.

Die Berücksichtigung der reflektierenden Randbedingungen erfordert Beachtung bei der Durchführung der Rechenvorschrift (7.37). Die Indizes i , j und k müssen etwas anders interpretiert werden, wenn reflektierende Randbedingungen vorliegen. Wenn beispielsweise der Wert von $T_{i-1,jk}$ in die Berechnung eingehen soll, die entsprechende FD-Zelle jedoch inaktiv ist, so verwendet man stattdessen den Wert von T_{ijk} (siehe Abbildung 7.3).

Periodische Randbedingungen Die periodischen Randbedingungen werden automatisch durch die mit der Parallelisierung einhergehende MPI-Kommunikation (Abbildung 7.4) berücksichtigt.

7.5 Auftretende Probleme

7.5.1 Begrenzte Simulationsbox

Der gewählte Weg, die Buchhaltung von Zellen im Finite-Differenzen-Schema und der zugehörigen Atome durch die dem IMD-Paket schon zugrundeliegende Unterteilung in

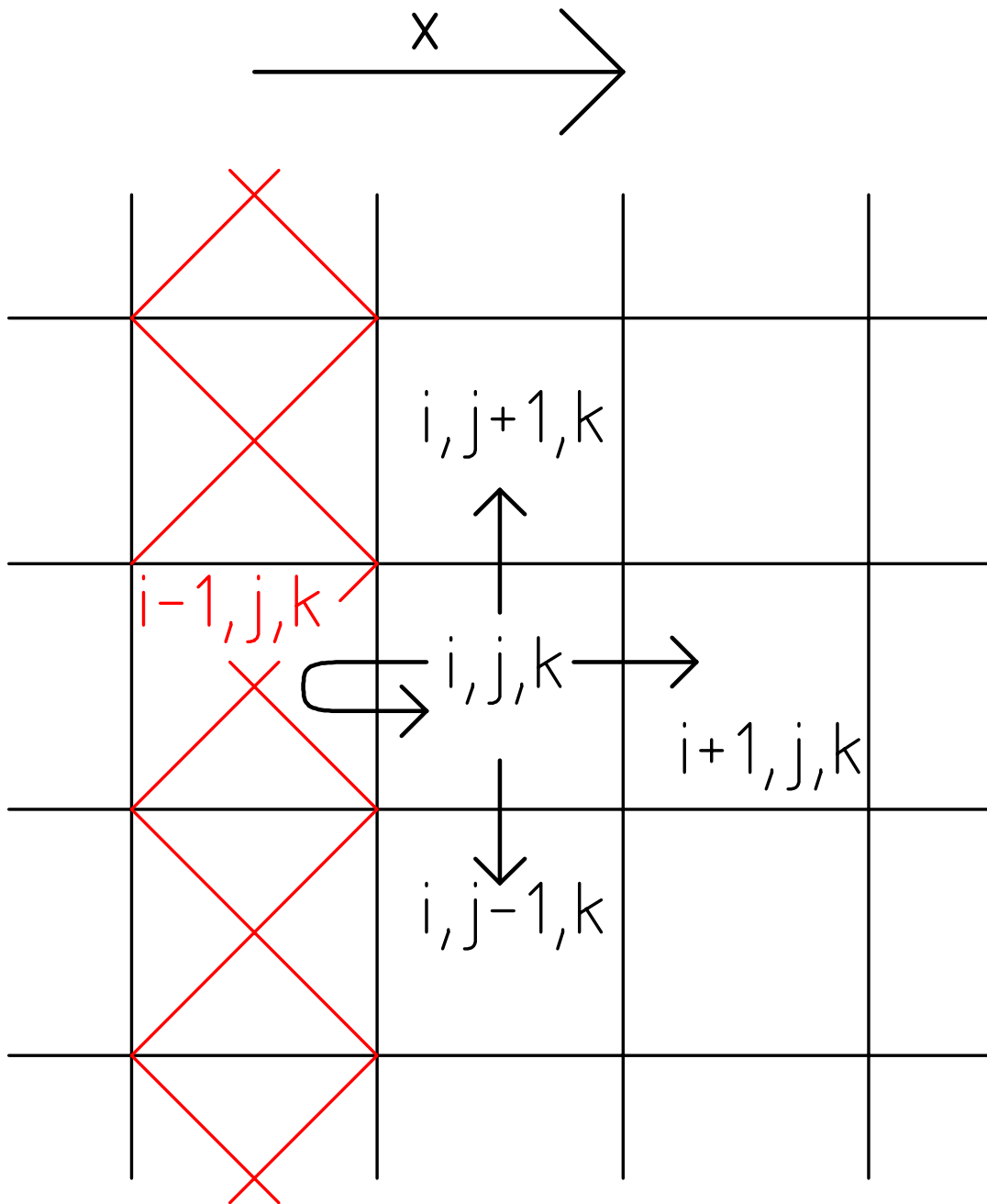


Abbildung 7.3: Reflektierende Randbedingungen in negativer x -Richtung. Als inaktiv markierte FD-Zellen sind rot durchkreuzt, die Pfeile geben an, welcher Wert tatsächlich benutzt wird, wenn auf die Nachbarzellen zugegriffen wird.

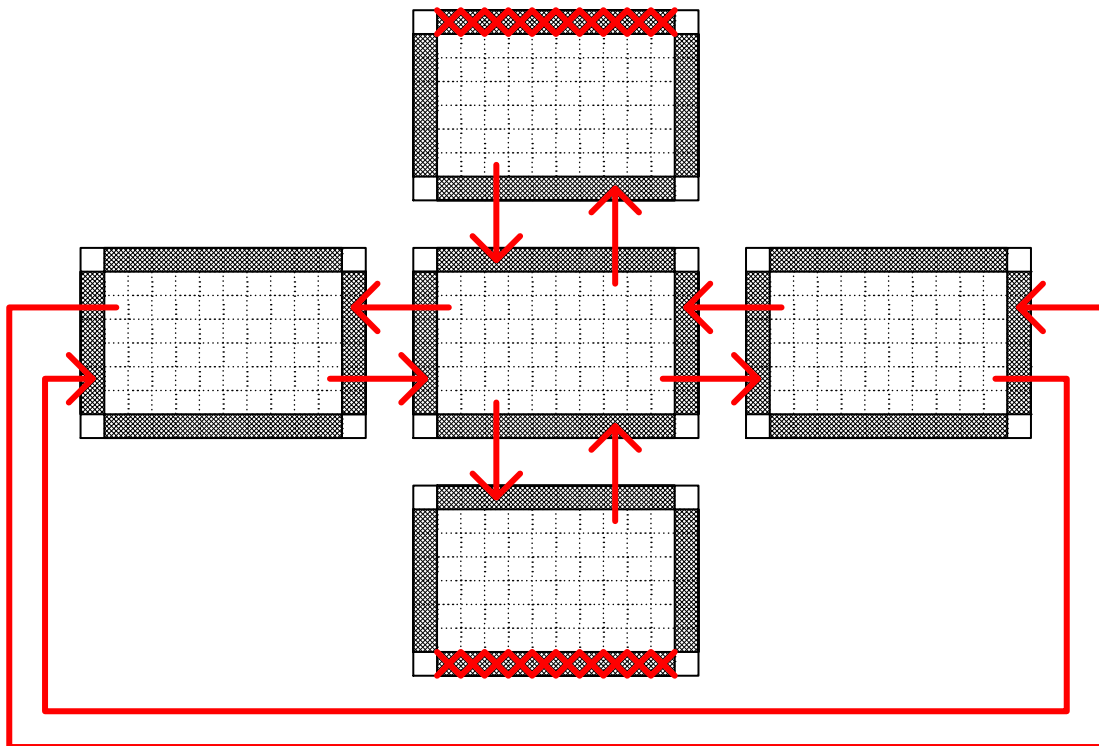


Abbildung 7.4: MPI-Kommunikation zwischen verschiedenen Prozessen mit periodischen Randbedingungen in x -Richtung (rechts-links) und reflektierenden Randbedingungen in y -Richtung (oben-unten). Die schraffierten Geisterschichten enthalten Daten von anderen Prozessen und werden, wie durch die Pfeile angedeutet, nach jedem Zeitschritt durch message passing aktualisiert. Die rot durchkreuzten FD-Zellen sind als inaktiv markiert.

Molekulardynamikzellen zu erledigen, wurde aus Gründen der Einfachheit gegangen. Die Schattenseite dieser Entscheidung ist, dass diese Zelleinteilung nicht für derartige Zwecke geschaffen wurde und recht unflexibel ist. Die Allozierung der Simulationsbox und ihre Aufteilung in Zellen erfolgt nur einmal ganz zu Beginn einer Simulation und wird danach nicht mehr geändert. Man muss also darauf achten, dass man mit der gewählten Raumaufteilung auskommt bzw. dafür sorgen, dass für die Simulation von entweichendem Metaldampf genügend leere Zellen existieren.

Wenn nämlich, wie dies bei der Simulation von Materialabtrag vorkommen kann, schnelle und damit heiße Atome die Grenzen der Simulationsbox verlassen, bleiben sie weiterhin einer Zelle am äußersten Rand der Simulationsbox zugeordnet. So kann es passieren, dass Atome, die eigentlich schon zu weit entfernt von der Metalloberfläche sind, um mit ihr wechselwirken zu können, in die Berechnung der Elektronentemperatur einer Finite-Differenzen-Zelle am Rand der Probe eingehen und damit die Simulation auf unphysikalische Weise beeinflussen.

Im Prinzip ließe sich dies komplett durch eine Allozierung von genügend freien Zellen im Vakuum am Anfang der Simulation vermeiden. Allerdings hat eine große Anzahl leerer Zellen am Rand der Simulationsbox den Nachteil, dass die Aufteilung der Rechenlast unter den beteiligten Prozessen nicht mehr gleichmäßig ist, was die Rechenzeit verlängert. Mit einer geschickten Aufteilung des Raumes zwischen den Prozessoren, so dass jeder den gleichen Anteil an leeren und besetzten Zellen erhält, kann man dies vermeiden, jedoch ist noch unsicher, wie gut eine solche Aufteilung in lange, stabförmige Raumdomänen mit großen Prozessorzahlen skaliert.

Weil allerdings weniger das entweichende Gas als die Prozesse im Festkörper und der Schmelze von Interesse sind, kann man sich in der Praxis mit einer dünnen Schicht leerer Zellen an den Oberflächen der Probe begnügen. Die Randschicht, die dann nach dem Entweichen von heißem Gas eine zu hohe Elektronentemperatur aufweist, kommt so nicht mehr mit dem festen oder flüssigen Teil der Probe in Kontakt, sondern nur mit anderem Gas. Hinzu kommt, dass das verdampfte Metall ohnehin nicht akkurat durch unser Modell beschrieben wird, das nicht für hochoberhitze Plasmen geeignet ist. Es wird dann nur ein Teil der Simulation verfälscht, der ohnehin nicht von Interesse ist.

7.5.2 Neu aktivierte FD-Zellen

Wie weiter oben erwähnt, wird zur Anpassung der reflektierenden Randbedingungen an die Probenoberflächen die Strategie verfolgt, dass FD-Zellen deaktiviert werden, wenn die Zahl der enthaltenen Atome unter 10% der Durchschnittsbesetzung sinkt, ebenso werden Zellen neu aktiviert, sobald sie mehr als diese Anzahl Atome enthalten. Die Elektronentemperatur einer neu aktivierten Zelle wird dabei auf die mittlere Elektronentemperatur der aktiven Nachbarzellen gesetzt, und auf die Gittertemperatur, wenn es keine aktiven Nachbarn gibt.

Die Restatome in deaktivierten Zellen stellen kein Problem dar, ihre Bewegungsgleichungen werden einfach durch die unterliegende Molekulardynamik weiterintegriert. Da allerdings jede FD-Zelle eine elektronische Wärmekapazität besitzt, die in der gewählten Vereinfachung unabhängig von der Anzahl der enthaltenen Atome ist, ergeben sich Pro-

bleme mit der Energieerhaltung. Jedesmal, wenn eine neue Zelle aktiviert wird, erhält die Simulation aus dem Nichts einen kleinen Energiebetrag, ebenso verliert sie Energie, wenn eine Zelle deaktiviert wird.

Dieser Verlust bzw. Gewinn von Energie hat auf die von Zelle zu Zelle gesprungenen Atome zunächst keinen Einfluss, da sie ja unverändert weiter mit Elektronen der passenden Temperatur wechselwirken. Jedoch ist bei einer neu aktivierten Zelle aufgrund der noch geringen Besetzungszahl die elektronische Wärmekapazität im Verhältnis zur Wärmekapazität der enthaltenen Atome zu hoch, was sich in einer zu langsamen Abkühlung des Elektronengases äußert. Deshalb scheint es empfehlenswert, bei der zukünftigen Pflege des Codes eine Abhängigkeit der elektronischen Wärmekapazität von der Anzahl vorhandener Atome zu implementieren.

7.5.3 Reflektierte Druckwellen

Das Ziel der Arbeit ist es, die Laserablation an Bulk-Materialien zu studieren. Diese haben im Maßstab der Simulation praktisch eine unendliche Ausdehnung. Da eine Berechnung nur auf endlich vielen (je nach Computer Millionen bis Milliarden) Atomen durchgeführt werden kann, wird die untersuchte Probe viel kleinere Abmessungen haben, wodurch Probleme wegen an der offenen Rückfläche reflektierter Druckwellen entstehen. Auch hier muss man zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit der Rechnung abwägen: Druckwellen beeinflussen das Abtragungsverhalten, können aber im Prinzip durch eine Verlängerung der Probe beliebig zeitlich verzögert werden.

Effizienter ist es, auf andere Weise dafür zu sorgen, dass keine Reflexion eintritt. Man kann versuchen, im Rückbereich der Probe eine Dämpfungszone einzurichten, in der die mit der Druckwelle verbundene Atombewegung unterdrückt wird. Eine für ähnliche Zwecke programmierte Stadiondämpfung existiert im IMD-Code bereits[23] und kann zu einer eindimensionalen Rampe modifiziert werden. Als Alternative besteht noch die Möglichkeit, nichtreflektierende Randbedingungen zu implementieren, so dass Druckwellen einfach aus dem simulierten Bereich hinauslaufen[24, 25, 26, 27]. Dies ist im Rahmen der bestehenden Arbeit nicht erfolgt.

Kapitel 8

Programmtests

Bevor mit einem neu erstellten Programm unbekannte Systeme untersucht werden, sollte man es zunächst an bekannten Problemstellungen testen. Wichtige Prüfsteine sind die Energieerhaltung im System und die Übereinstimmung mit der analytisch berechneten Temperaturentwicklung bei der Relaxation mit konstantem c_e in Gleichungen (5.14).

8.1 Energieerhaltung

Um eine Überprüfung der Energieerhaltung in der Simulation zu ermöglichen, wird bei eingeschaltetem TTM-Modul auch die Energie des Elektronensystems ausgegeben (im Stil des IMD-Pakets der mittlere Wert pro Atom).

Wenn man nun bei einer beliebigen TTM-Simulation die Summe aus kinetischer Energie, potenzieller Energie und elektronischer Energie gegen die Zeit aufträgt, so erhält man den Verlauf der Gesamtenergie (Abbildung 8.1). Ohne Energiequellen würde man eine perfekt waagerechte Linie erwarten, bei simulierten Laserpulsen lässt sich daran die eingekoppelte Energie ablesen, wie in Abbildung 8.2.

Es stellte sich heraus, dass die Energieerhaltung gut erfüllt ist, solange keine neuen FD-Zellen aktiviert werden. Abweichungen vom Sollverlauf scheinen proportional zum Unterschied zwischen Elektronen- und Gittertemperatur zu sein, liegen aber selbst bei sehr hohen Temperaturdifferenzen wie in Abbildung 8.1 unter 1 Promille der Kohäsionsenergie. Offenbar tritt der Fehler in der Kopplung zwischen den beiden simulierten Systemen auf, was durch Näherungen in der Herleitung von (7.35) zu erklären wäre. Ein verfälschender Einfluss auf die Simulationsergebnisse wird hierdurch nicht erwartet.

Sobald abgetragenes Material zuvor leeren Raum in der Simulationsbox füllt, so dass die Teilchenzahl in der entsprechenden FD-Zelle das Minimum von 10% der durchschnittlichen Besetzung übersteigt, wird die Zelle aktiviert und ihre Elektronentemperatur auf einen endlichen Wert gesetzt. Hierdurch ergibt sich eine Verfälschung der Energiebilanz, die auch nicht ganz wegfällt, wenn man Buch darüber führt, wieviel Energie durch neu besetzte Zellen zusätzlich eingeführt wird. Hier besteht ganz klar noch Nachbesserungsbedarf (siehe auch Abschnitt 7.5.2).

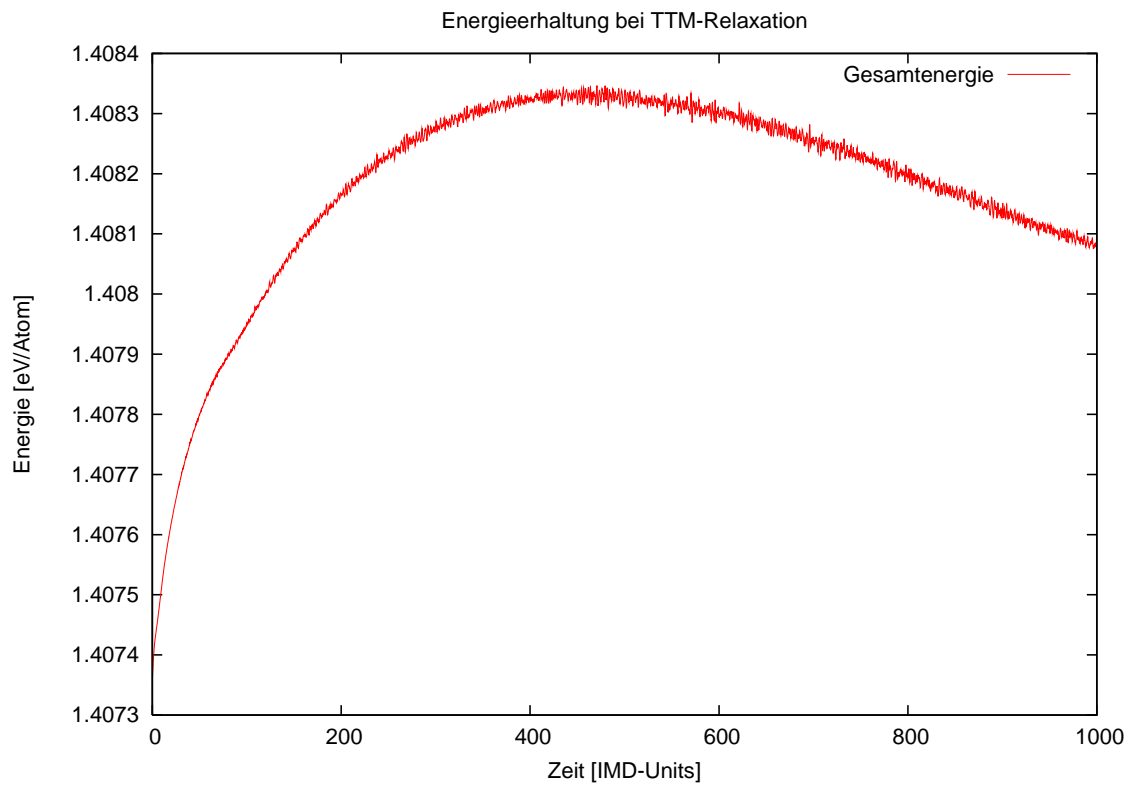


Abbildung 8.1: Energieerhaltung bei Relaxation einer Aluminiumprobe mit 96000 Atomen, Anfangstemperatur des Gitters 450 K, Anfangstemperatur der Elektronen 45000 K. Verwendete Parameter in IMD-Einheiten: $c_e = 0.073$, $\kappa_e = 11.7$ und $G = 1.524 \cdot 10^{-4}$.

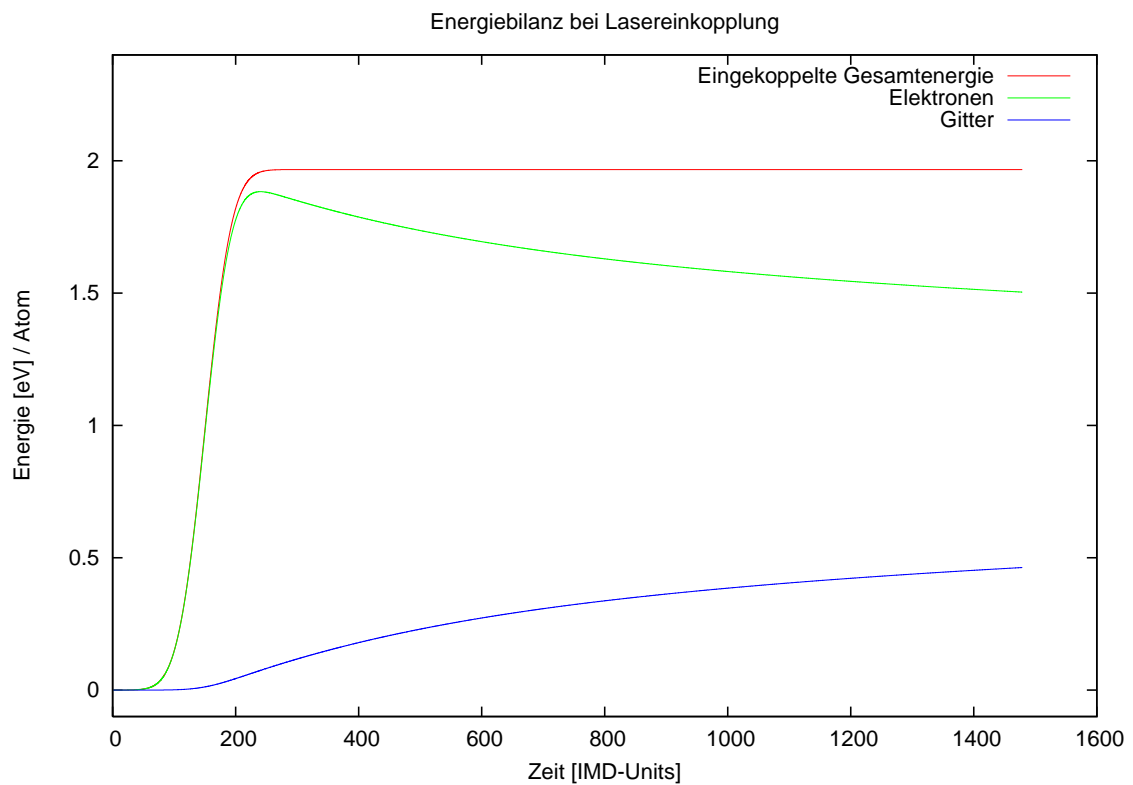


Abbildung 8.2: Bilanz der eingekoppelten Laserenergie. Der Laserpuls wies eine Länge von $\sigma_t = 49.1$ IMD-Units auf und war zentriert bei $t_0 = 150$ IMD-Units. Die Kurve der Gesamtenergie stimmt sehr gut mit dem Integral über eine Gaußfunktion $E(t) \sim \text{erf}(t - t_0)$ überein, wie dies bei einem zeitlichen Gaußprofil auch zu erwarten ist.

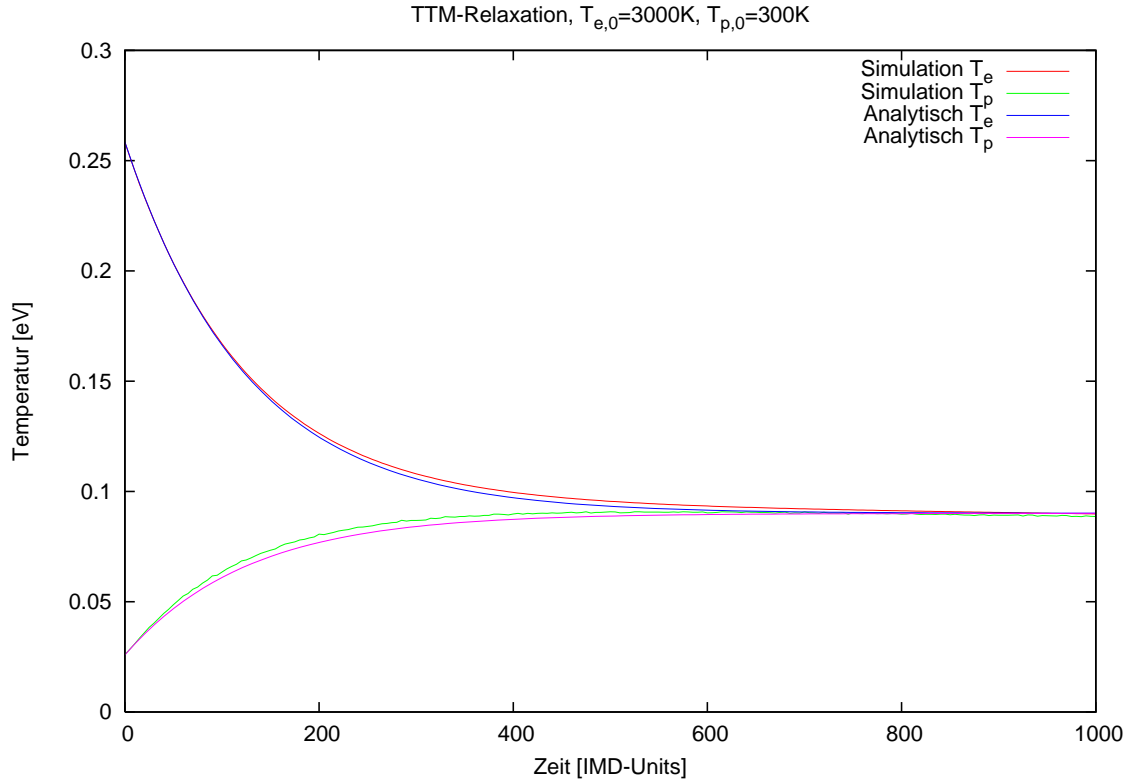


Abbildung 8.3: Relaxation einer Aluminiumprobe mit 96000 Atomen. Die Anfangstemperatur der Elektronen betrug 3000 K, das Gitter war zu Beginn auf Raumtemperatur. Für die Kopplungskonstante G wurde der in [4] zitierte experimentelle Wert von $5.69 \cdot 10^{17} \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{sK}}$ verwendet, die elektronische Wärmekapazität war $1.01 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}}$.

8.2 Relaxationstest

Ein Relaxationstest ist eine Simulation, mit der überprüft werden soll, ob das hybride Programm für geringe Anregungsenergien die Ergebnisse des Zwei-Temperatur-Modells reproduziert. Man verwendet eine auf Zimmertemperatur equilibrierte Materialprobe und führt eine Rechnung durch, bei der zu Beginn die Elektronentemperatur auf einen höheren Wert initialisiert wird, als die Gittertemperatur. Da die Wärmeleitung per se hier keine Rolle spielt, wählt man κ_e am besten so, dass man ohne Stabilitätsprobleme den Zeitschritt der Molekulardynamik auch für das Finite-Differenzen-Schema verwenden kann.

Im Laufe der Zeit werden durch den Kopplungsterm G die beiden Temperaturen ausgeglichen, und man kann deren Verlauf sowie die Endtemperatur mit analytischen Werten (Gleichungen 5.14) vergleichen. Dies wird in Abbildung 8.3 getan.

Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem erwarteten Verlauf der Temperaturen, sofern die gewählte Anregung nicht zu stark ist. Abweichungen findet man insbesondere, wenn die Anfangselektronentemperatur so hoch gewählt wurde, dass die Probe bei der Relaxation verdampft (Abbildung 8.4).

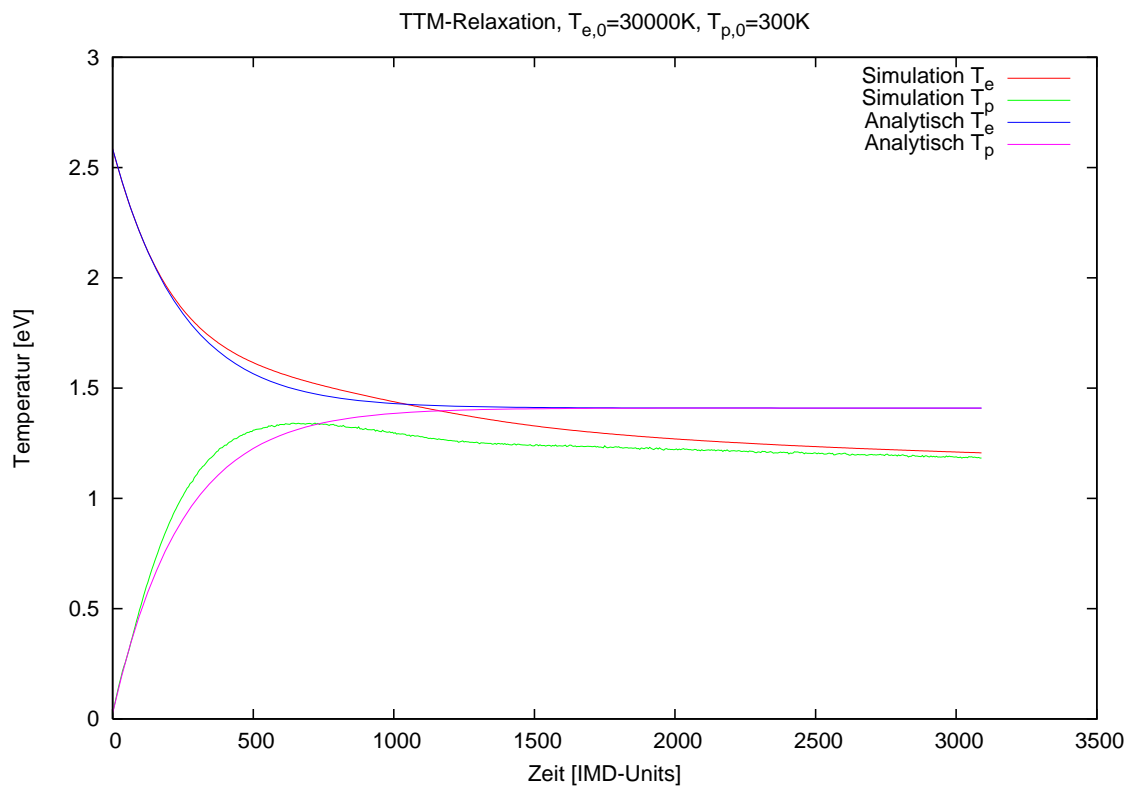


Abbildung 8.4: Relaxation einer Aluminiumprobe mit 96000 Atomen. Die Anfangstemperatur der Elektronen betrug 30000 K, das Gitter war zu Beginn auf Raumtemperatur. Die elektronische Wärmekapazität war $3.13 \cdot 10^6 \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}}$. Sonstige Parameter genau wie in Abbildung 8.3. Da die zu Beginn eingebrachte elektronische Energie ausreicht, um die Probe komplett zu verdampfen, treten deutliche Abweichungen vom idealisierten Zwei-Temperatur-Modell auf. Insbesondere wird Energie in makroskopische Bewegung umgesetzt, was die resultierende Temperatur erniedrigt.

8.3 Test der elektronischen Wärmeleitung

Ein weiterer Testfall, bei dem ausschließlich das implementierte Finite-Differenzen-Schema überprüft wird, lässt sich konstruieren, wenn man in einer Simulation die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante G auf Null setzt. Es findet dann keine Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter statt, so dass die Elektronentemperatur einer klassischen Wärmeleitungsgleichung mit Quellterm folgt, für die sich Lösungen einfach nach (5.2) ermitteln lassen.

Für eine in x -Richtung exponentiell abfallende Anfangsverteilung der Temperatur

$$T_e(x, t = 0) = T_{\text{peak}} \cdot e^{-\mu x} \quad (8.1)$$

folgt mit reflektierenden Randbedingungen bei $x = 0$ die Lösung

$$T_e(x, t) = T_{\text{peak}} \cdot \frac{1}{2} \left[e^{\mu(\mu t d - x)} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{2\mu t d - x}{2\sqrt{t d}}\right) - 1 \right) + e^{\mu(\mu t d + x)} \left(\operatorname{erf}\left(\frac{2\mu t d + x}{2\sqrt{t d}}\right) - 1 \right) \right], \quad (8.2)$$

mit der Diffusionskonstanten $d = \frac{\kappa_e}{c_e}$ und dem Gaußschen Fehlerintegral

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x'^2} dx'. \quad (8.3)$$

Dieses Ergebnis bleibt auch noch genau, wenn man statt einer exponentiellen Anfangsverteilung in der Temperatur am Anfang der Simulation einen sehr kurzen Laserpuls über den Quellterm (7.14) einkoppelt (Abbildung 8.5).

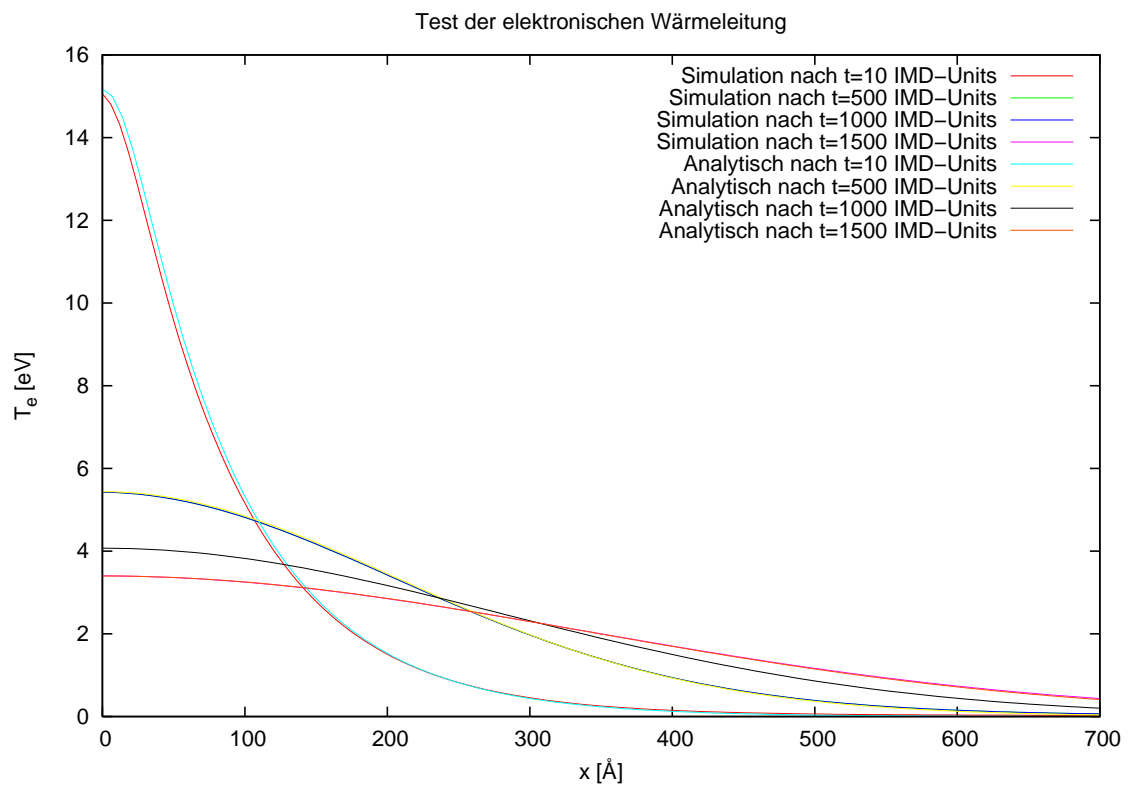


Abbildung 8.5: Simulation mit $G = 0$, $d = 34.7$ und Einkopplung eines ultrakurzen Pulses mit $\sigma_t = 1$ IMD-Unit bei $t_0 = 5$ IMD-Units. Die analytisch berechneten Kurven haben die Form (8.2), aus der guten Übereinstimmung mit der Simulation folgt, dass direkt nach dem Laserpuls in guter Näherung ein exponentiell mit x abfallendes Temperaturprofil vorliegt.

Kapitel 9

Durchgeführte Beispielrechnungen

In diesem Kapitel sollen Simulationen zur Lichteinkopplung in Aluminiueinkristalle mit den beschriebenen drei Methoden beschrieben und miteinander verglichen werden. Von Interesse sind hierbei vor allem der Einfluss von Impulsdauer und anderen Parametern auf die Ablationsschwelle, sowie Art und Änderung der Ablationsmechanismen mit der Intensität des Pulses.

Es werden graphisch Zustände der Proben nach bestimmten Zeitdauern (Snapshots) gezeigt. Verteilungen von kinetischer Energie und Druck sowie der Elektronentemperatur und in einigen Fällen auch anderer Größen wurden visuell aufbereitet und in die Diskussion eingefügt.

Darauf folgt eine Diskussion, welchen Einfluss Änderungen an Parametern des Zwei-Temperatur-Modells auf die Simulationsergebnisse haben.

9.1 Vergleich der entwickelten Einkopplungsmethoden

Für den Vergleich der drei Einkopplungsmethoden wurde ein fester Satz von Materialparametern verwendet, der von Simulation zu Simulation gleich blieb. Variiert wurde (wo die Methode es erlaubte) die Impulsdauer und die Fluenz, um in Abhängigkeit davon die Ablationsschwellen zu ermitteln. Mit den Formeln (7.19) und (7.27) ist dann ein Vergleich möglich, wie sich die Simulationen in verschiedenen Parameterbereichen entwickeln.

9.1.1 Materialparameter

Alle Simulationen wurden an einer auf Raumtemperatur und Nulldruck equilibrierten Probe durchgeführt, die die Abmessungen 162.053 nm x 4.0513 nm x 4.0513 nm, entsprechend 400 x 10 x 10 fcc-Elementarzellen, hatte. Da jede Elementarzelle 4 Atome enthält, ergeben sich 160000 simulierte Teilchen.

Da die Simulationen in der verwendeten Näherung nicht von der verwendeten Lichtwellenlänge abhängen und die Reflektivität von Aluminium im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts zwischen 0.924 bei 400 nm und 0.867 bei 800 nm variiert[15], werden im

Parameter	Wert in SI-Einheiten	Wert in Simulationseinheiten
Absorptionskonstante μ	$1.25 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$	0.0125 \AA^{-1}
Anfangstemperatur T_0	300 K	0.02585 eV
Gitterkonstante a	$4.0513 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	4.0513 \AA
MD-Zeitschritt δt	1.018 fs	0.1 IMD-Units
Elektr. Wärmeleitf. κ_e	$235 \frac{\text{J}}{\text{mKs}}$	17.33 IMD-Units
Kopplungskonstante G	$5.69 \cdot 10^{17} \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{Ks}}$	0.0004196 IMD-Units
c_e -Koeffizient γ	$134.5 \frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}^2}$	$0.11305 \text{ \AA}^{-3}\text{eV}^{-1}$

Tabelle 9.1: Verwendete Materialparameter beim Vergleich der verschiedenen Einkopplungsmethoden

Folgenden immer Werte für die Fluenz angegeben, die einer vollständigen Absorption des Pulses entsprechen. Um die Ablationsschwellen für einen bestimmten nichtverschwindenden Reflexionsgrad R zu erhalten, ist die Fluenz mit $(1 - R)$ zu multiplizieren.

Bei den hybriden Simulationen nach dem Zwei-Temperatur-Modell wurde ein Offset zum Rand der Simulationsbox von $100 \times a = 405.13 \text{ \AA}$ gewählt. Dies geschah aus den in 7.5.1 angeführten Gründen und beeinträchtigte die Performance auf 2 Prozessoren durch die ungleichmäßige Verteilung der Rechenlast kaum. Mit den Materialkonstanten in Tabelle 9.1.1 ergibt sich für das Finite-Differenzen-Schema mit dem minimalen Zellabstand von $\approx 6 \text{ \AA}$, der von IMD für jeden eingelesenen Snapshot neu gesetzt wird, ein Zeitschritt von $3.0 \cdot 10^{-3}$ IMD-Units, was ein Verhältnis von MD-Zeitschritt zu FD-Zeitschritt von 33.3 ergibt. Dieser Wert wurde aufgerundet auf 40.

9.1.2 Exponentielles Temperaturprofil

Abbildung 9.1 enthält drei Snapshots einer Simulation mit bei $t = 0$ eingprägtem exponentiellem Temperaturprofil. Es handelt sich um eine Projektion entlang der z -Achse, die in x -Richtung jedoch stark gestaucht ist, da die Probe vierzigmal länger als breit ist. Die waagerechte Kammstruktur entsteht durch das noch intakte Atomgitter, die Schmelze besitzt keine Fernordnung und füllt daher in der Projektion die Zeichenfläche gleichmäßig aus. Wegen der periodischen Randbedingungen in y - und z -Richtung bilden sich nur Strukturunterschiede in x -Richtung aus.

Dies wird in den Abbildungen 9.2 und 9.3 ausgenutzt, in denen die Verteilung der kinetischen Energie und des Drucks aufgetragen sind. In ihnen wird immer über eine Scheibe der Probe von 4.0513 \AA Dicke gemittelt, so dass eine lineare Verteilung herauskommt, die in einem Farbplot mit der Zeitabhängigkeit kombiniert wird.

Auffällig bei den mit dieser Methode durchgeführten Simulationen ist ihre empfindliche Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen. In der Nähe der Ablationsschwelle kann bereits ein mit einem anderen Seed initialisierter Zufallszahlengenerator komplett andere Ergebnisse bewirken (Materialabtrag \longleftrightarrow kein Materialabtrag). Dies liegt daran, dass die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines Blasenkeimes in der überhitzten Schmelze nicht gleich eins ist, weil damit eine Energieschwelle verbunden ist[31].

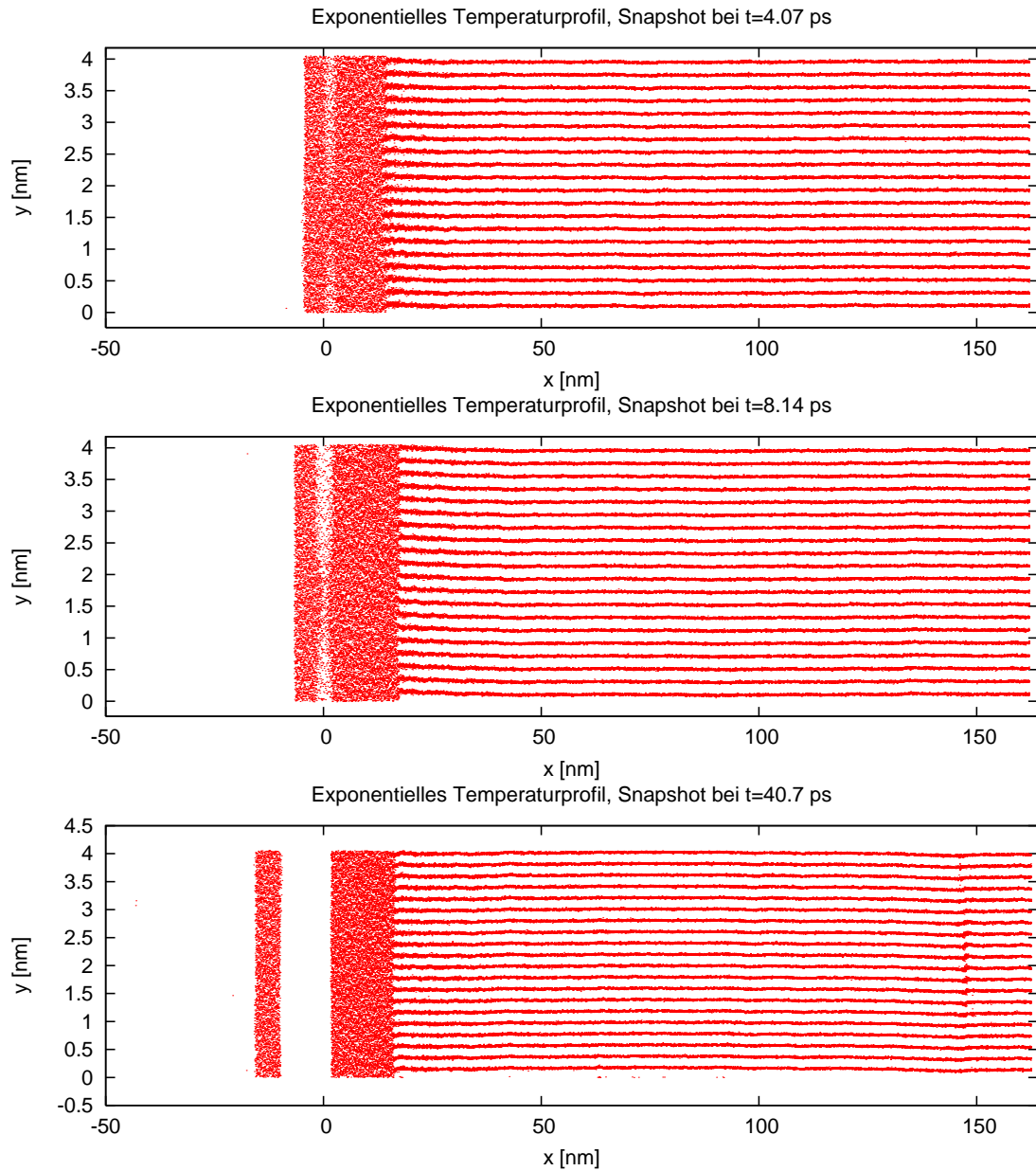


Abbildung 9.1: Snapshots einer Simulation mit instantan einbeschriebenem exponentiellem Temperaturprofil bei $t = 4.07$ ps, $t = 8.14$ ps und 40.7 ps. Das Temperaturinkrement ΔT ist 1 eV und liegt knapp über der Ablationsschwelle. Abgesehen von einigen einzelnen Atomen erfolgt der Abtrag in Form einer Flüssigkeitsplatte. Im letzten Bild ist in der Nähe der Rückseite der Probe eine Beschädigung der Gitterstruktur durch die reflektierte Schockwelle zu erkennen.

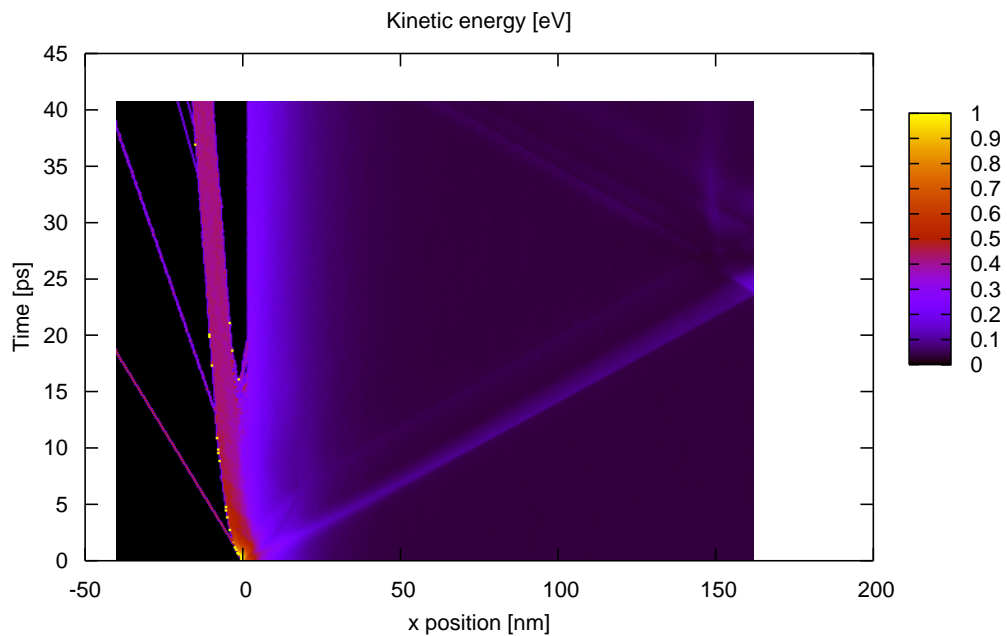


Abbildung 9.2: Räumliches und zeitliches Profil der kinetischen Energie pro Atom bei der selben Simulation wie in Abbildung 9.1. Gut zu erkennen ist der zeitliche Verlauf der Abtragung des heißesten Teils der Schmelze von der Oberfläche und die Ausbreitung einer Schockwelle durch das Material. Der stationäre Fleck in der Nähe der Rückwand ab $t = 30$ ps stimmt überein mit dem Ort, wo durch die reflektierte Druckwelle das Material geschädigt wird. Die von der bestrahlten Oberfläche abzweigenden Striche entstehen durch einzelne abgedampfte Atome.

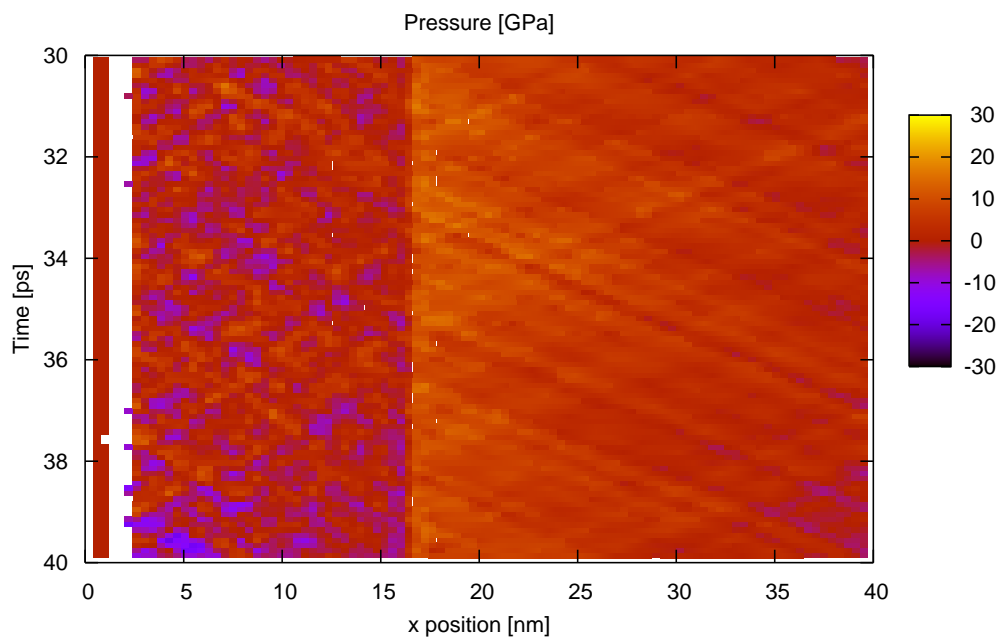
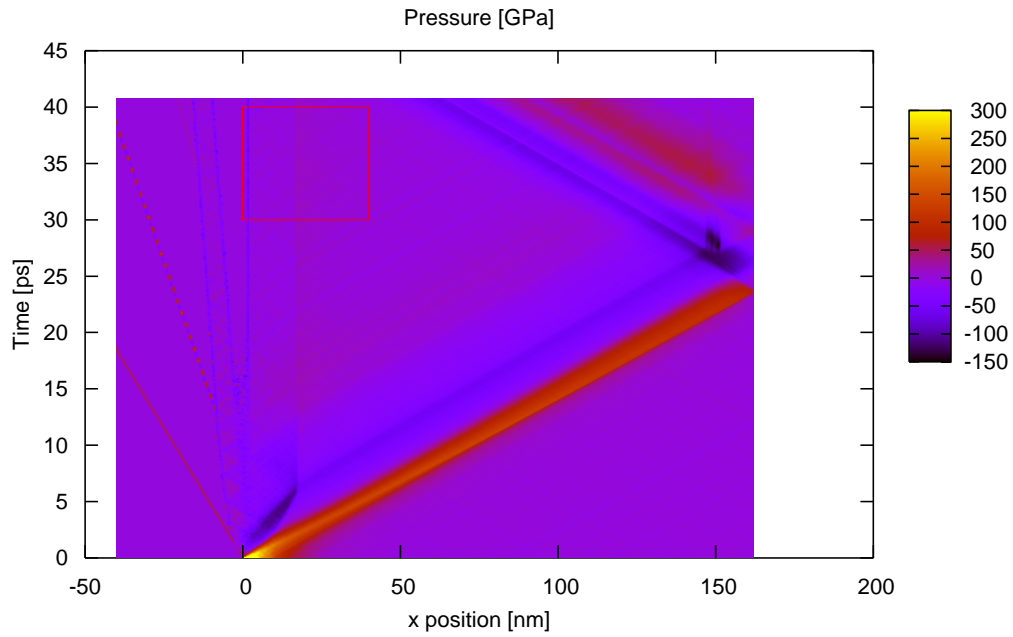


Abbildung 9.3: Räumliches und zeitliches Profil des skalaren Drucks bei der selben Simulation wie in Abbildung 9.1. Deutlich zu erkennen ist die Grenze der Schmelzschicht im linken Bereich. Die schräg schraffierte Struktur entsteht durch sich nach links bzw. rechts ausbreitende Schallwellen und hat in der Schmelze eine andere Steigung, was an der dort geringeren Schallgeschwindigkeit liegt (siehe Ausschnittsvergrößerung unten). Auch in der abgetragenen Platte werden Schallwellen hin- und herreflektiert, auch bevor sie sich komplett vom Rest der Probe getrennt hat. Rechts ist zu sehen, wie die Beschädigung des Materials am hinteren Rand durch das aufeinandertreffen zweier Verdünnungswellen verursacht wird.

Unterhalb eines Temperaturinkrements von 1.0 eV trat allerdings in den durchgeführten Rechenläufen nie Ablation auf, so dass sich mit Gleichung 7.27 eine Ablationsschwelle von etwa $\sigma_e = 7.2 \text{ eV\AA}^{-2}$ in IMD-Einheiten ergibt, was in SI-Einheiten 116 Jm^{-2} entspricht.

Ein experimenteller Wert für die Ablationsschwelle von Aluminium im Vakuum aus einer relativ neuen Arbeit[29] ist 580 Jm^{-2} , was eine erhebliche Abweichung darstellt. Deutlich bessere Ergebnisse ergeben sich erst mit dem Zwei-Temperatur-Modell.

9.1.3 Einkopplung durch Reskalierung

Die Leistungseinkopplung durch Reskalierung der Teilchenimpulse dient dazu, Laserpulse mit nichtverschwindender Dauer zu simulieren. Gewählte Zeitdauern waren $\sigma_t = 49.1$ IMD-Units und $\sigma_t = 196.4$ IMD-Units, entsprechend 500 Femtosekunden und 2 Pikosekunden.

Die Snapshots (Abbildung 9.4) und Verteilungen von Druck und kinetischer Energie (Abbildung 9.5), die sich aus dieser Simulationsmethode ergaben, ähneln denen im vorhergehenden Abschnitt sehr, insbesondere bei kleinen Laserpulsdauern. Dies führt zu der Vermutung, dass das direkte Einbringen einer exponentiellen Temperaturverteilung bei Simulationsbeginn gleichzusetzen ist mit einer auf die Impulsdauer 0 extrapolierten Simulation, bei der die Einkopplung durch Reskalierung der Teilchengeschwindigkeiten erfolgt. Jedoch sind die Ablationsschwellen bei der Reskalierungsmethode etwas geringer, was daran liegen könnte, dass hier auch die Teilchenbewegung, die mit langwelligeren Kristallschwingungen einhergeht, verstärkt wird. Möglicherweise liegen dadurch im für die Nukleation von Keimblasen kritischen Moment größere Druckfluktuationen vor, was die Wahrscheinlichkeit einer Phasenexplosion erhöht.

Simulationen mit längerer Pulsdauer (2 ps) resultieren in einer etwas erhöhten Ablationsschwelle, die von etwa 7 auf ungefähr 9 eV\AA^{-2} steigt.

9.1.4 Zwei-Temperatur-Simulationen

Beim Umstieg von simplen Molekulardynamiksimulationen ohne Berücksichtigung der elektronischen Wärmeleitung auf eine hybride Zwei-Temperatur-Simulation erwartet man schon im Vorfeld deutliche qualitative und quantitative Änderungen bei den Ergebnissen. Die Wärmeleitfähigkeit des Materials wird generell besser werden, was einen schnelleren Abtransport von Wärme aus der Wechselwirkungszone bewirkt und die Ablationsschwelle erhöht. Gleichzeitig erwartet man damit einen steileren Anstieg der Ablationsschwelle mit der Dauer des einwirkenden Laserpulses.

Schließlich ist zu erwarten, dass sehr kurze Laserpulse mit hohen Fluenzen durch das Elektronengas sozusagen „abgepuffert“ werden, d.h. bei Pulsdauern unterhalb ungefähr der Relaxationsdauer von Elektronen- und Gittertemperatur $\tau_{\text{Al}} = 1.5 \text{ ps}$ [30] wird eine weitere Verringerung keine große Änderung des Abtragungsergebnisses mehr bringen. Dies liegt darin begründet, dass der zeitliche Energieübertrag auf das Gitter proportional zur Differenz zwischen Elektronen- und Gittertemperatur ist, wobei unterhalb einer bestimmten Zeitskala egal ist, ob das Elektronengas instantan aufgeheizt wurde oder nicht.

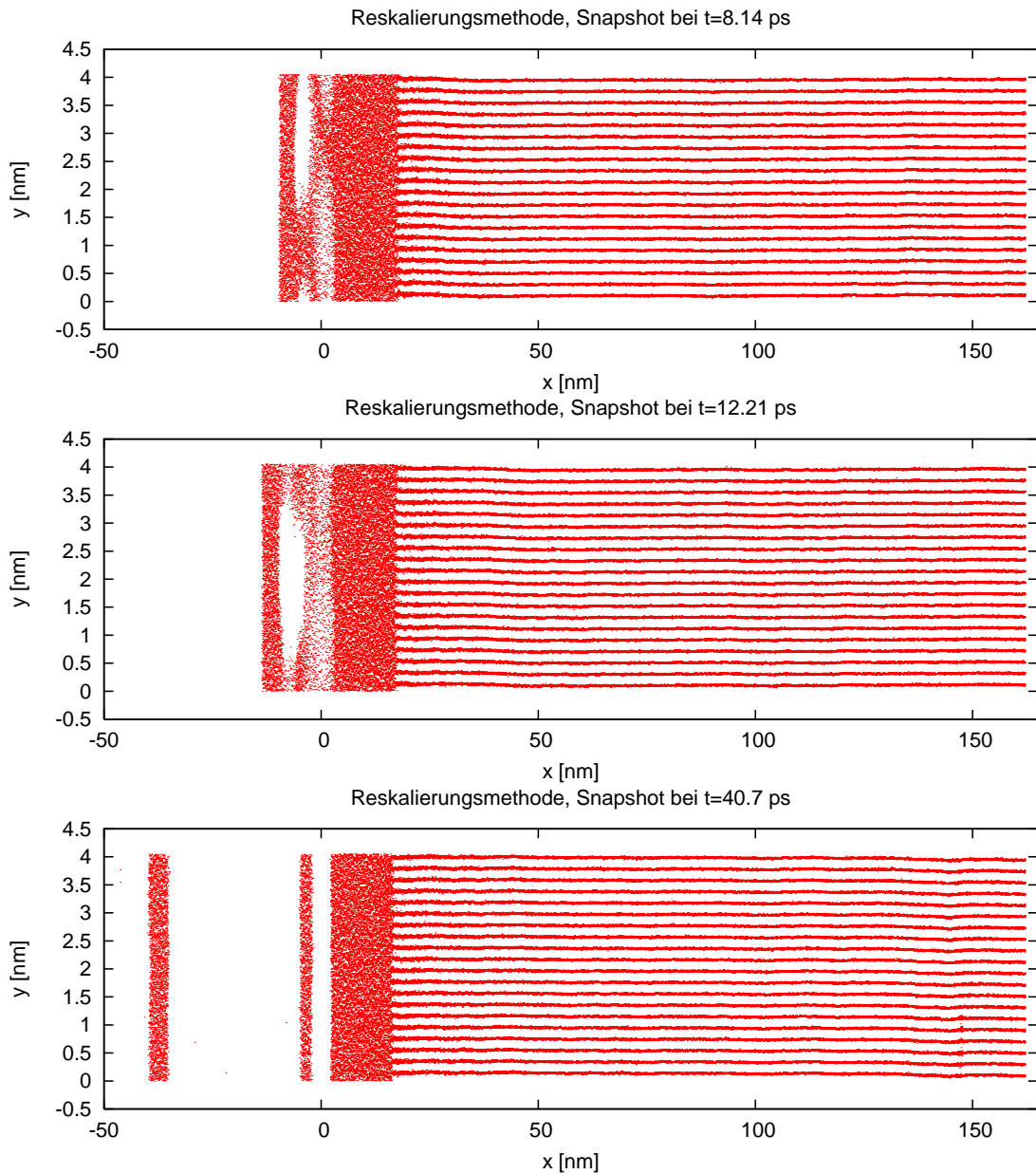


Abbildung 9.4: Snapshots einer Simulation mit Leistungseinkopplung durch Reskalierung der Teilchengeschwindigkeiten bei $t = 8.14$ ps, 12.21 ps und 40.7 ps. Der Laserimpuls liegt mit $\sigma_e = 8.0 \text{ eV\AA}^{-2}$ etwas über der aus den Versuchen im vorigen Abschnitt ermittelten Ablationsschwelle von $\sigma_e = 7.2 \text{ eV\AA}^{-2}$ und hat eine Länge von 500 fs. Bei dieser Simulation bildeten sich in der überhitzten Schmelze gleich zwei Blasenkeime, die zur Ablösung von zwei Flüssigkeitstropfen von der Oberfläche führen. Der zweite Tropfen hat allerdings durch den ersten einen Impulsübertrag in positive x -Richtung erfahren und wird sich in einigen hundert Pikosekunden wieder mit dem Bulk-Material vereinigen (nicht gezeigt).

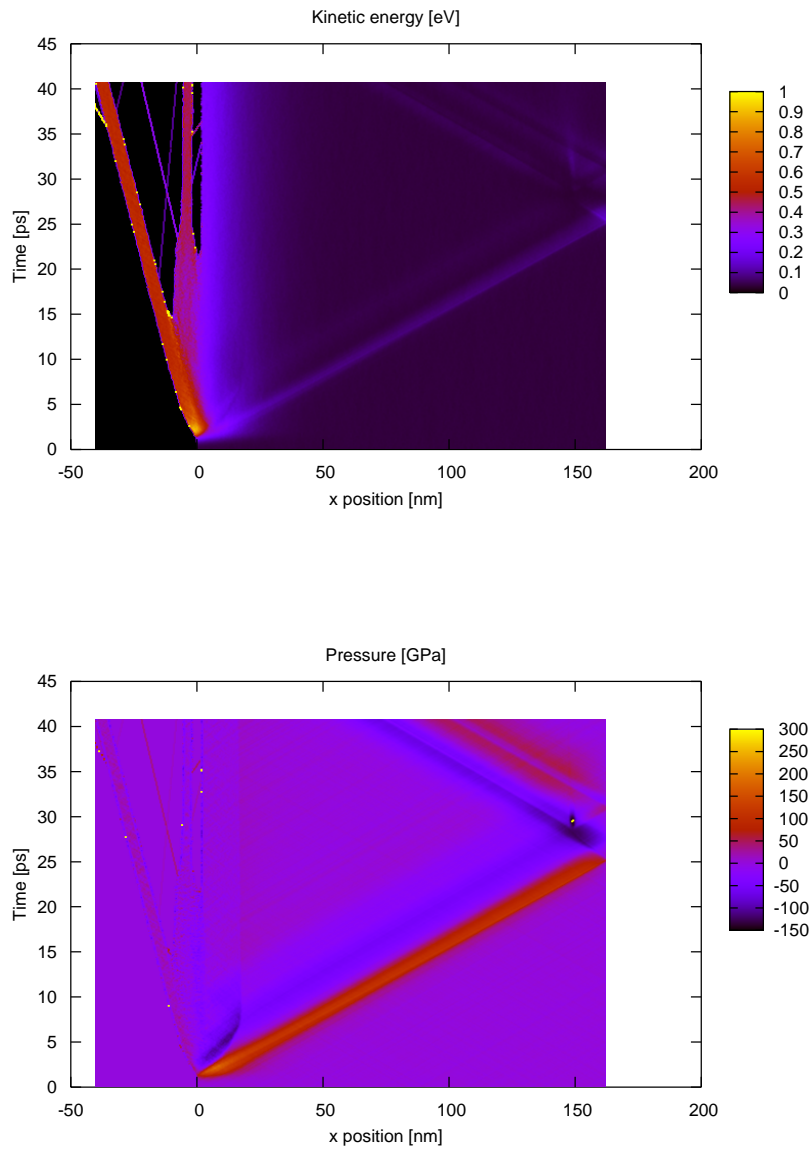


Abbildung 9.5: Zeitliche und örtliche Verteilung von kinetischer Energie und Druck der Simulation von Abbildung 9.4. Zu erkennen ist, dass einer der beiden abgetrennten Flüssigkeitstropfen sich wieder auf die geschmolzene Oberfläche zubewegt und sich mit ihr wieder vereinigen wird. Abgesehen von dem zweiten ablatierten Flüssigkeitstropfen gibt es keine großen qualitativen Unterschiede zu den Abbildungen 9.2 und 9.3.

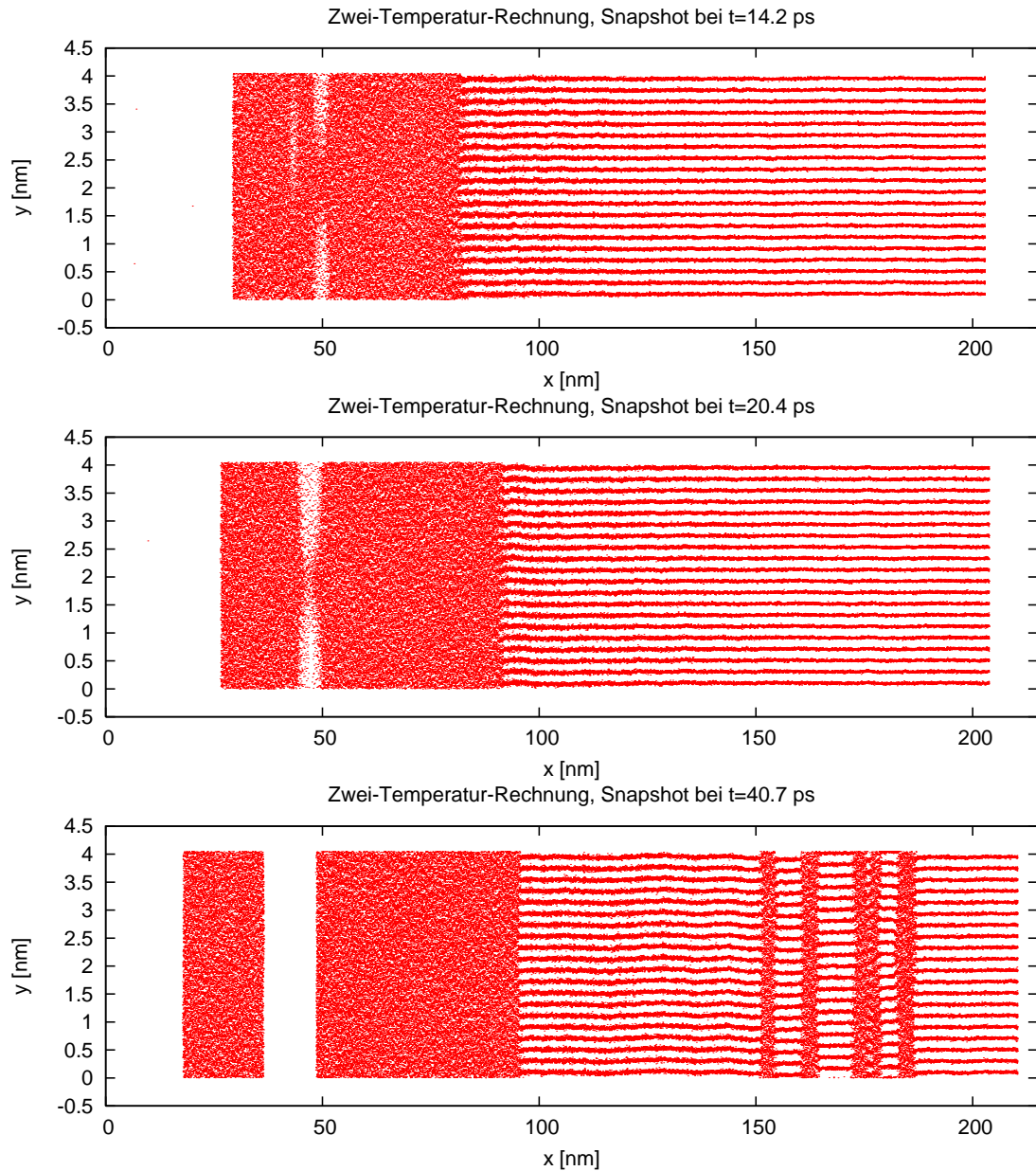


Abbildung 9.6: Snapshots einer Zwei-Temperatur-Simulation mit einer Pulslänge des Lasers von 500 fs. Der Offset wurde groß genug gewählt, dass die Wechselwirkungszone nie den Rand der Simulationsbox bei $x = 0$ berührt. An der Probenrückseite tritt mehrfache Spallation auf.

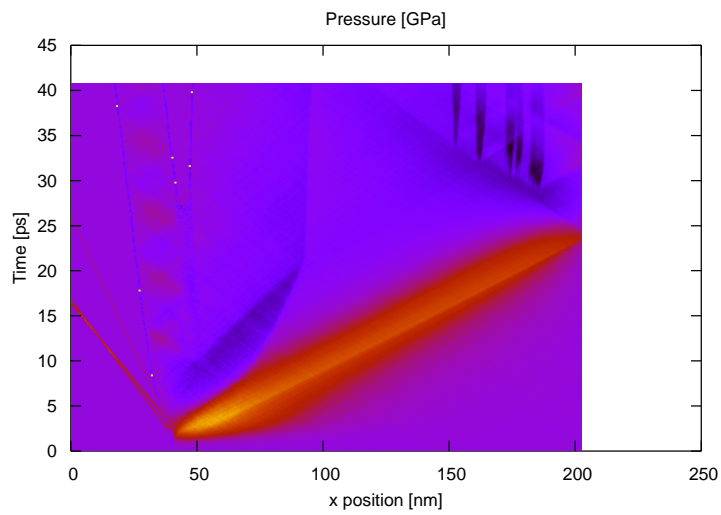
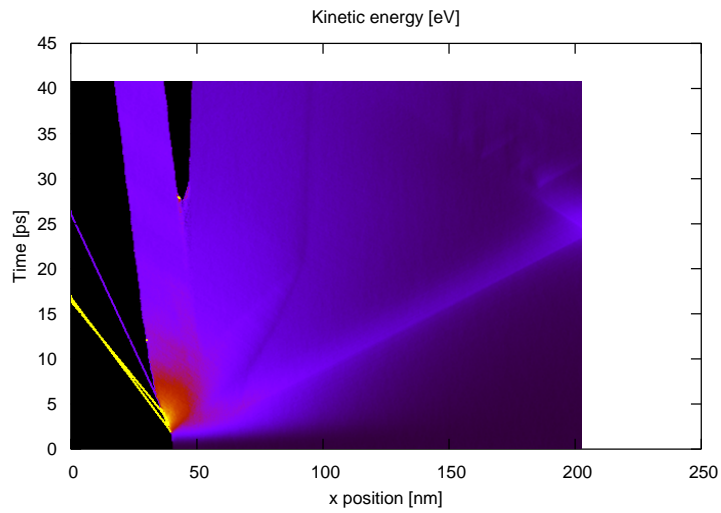


Abbildung 9.7: Zeitliche und örtliche Verteilung von kinetischer Energie und Druck der Simulation von Abbildung 9.6.

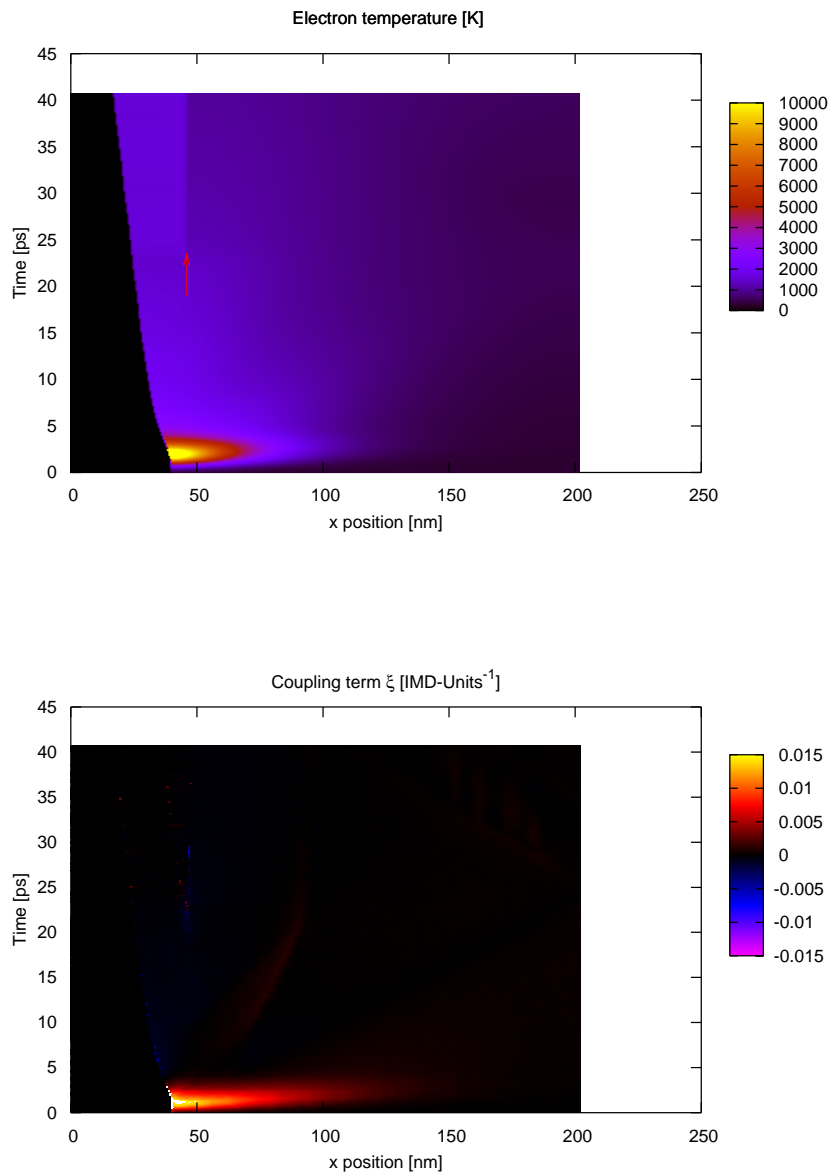


Abbildung 9.8: Zeitliche und örtliche Verteilung von Elektronentemperatur T_e und Kopp-
lungsfaktor ξ der Simulation von Abbildung 9.6. Schön zu sehen ist, wie die Elektro-
nentemperaturen von Bulkmaterial und abgetragener Schmelze entkoppeln, sobald eine
dazwischenliegende FD-Zelle deaktiviert wird (Pfeil).

Dieser Punkt ist dann erreicht, wenn innerhalb der Pulsdauer des Lasers keine oder nur vernachlässigbare Wärmeleitung durch das Elektronengas auftreten kann.

Um diese Vermutungen zu überprüfen, wurde eine Reihe von hybriden Simulationen mit Laser-Impulslängen von $\sigma_t = 9.82, 49.1, 98.2$ und 196.4 IMD-Zeiteinheiten, entsprechend 100 fs, 500 fs, 1 ps und 2 ps durchgeführt. Die verwendeten Materialkonstanten sind weiter oben in Tabelle 9.1.1 zusammengefasst.

Für eine Laserpulslänge von 500 fs ergab sich eine Ablationsschwelle von etwa 17 eV\AA^{-2} (Ablation bei 17.55 eV\AA^{-2} und keine Ablation bei 16.5 eV\AA^{-2}). Der [29] entnommene experimentelle Wert von 580 J/m^2 würde aber in IMD-Einheiten einen Schwellwert von 36 eV\AA^{-2} bedeuten. Auch hier tritt also zu früh Ablation ein, wenn die Abweichung auch nicht so groß ist, wie bei den Simulationen ohne das Zwei-Temperatur-Modell.

Bei noch kürzeren Pulsen von 100 fs änderte sich qualitativ nichts mehr, was mit der obigen Vermutung des Elektronengases als „Puffer“ in Einklang steht. Bei einer Impulslänge von 1 ps verlief eine Simulation mit 17.55 eV\AA^{-2} bereits ohne Materialabtrag, d.h. die Grenze zur Sättigung wird ab ca. 1 fs überschritten. Leider konnten für den 2 ps-Puls nur zwei Simulationen bei $\sigma_e = 23.4 \text{ eV\AA}^{-2}$ und 27.3 eV\AA^{-2} durchgeführt werden. Diese ergaben beide Materialabtrag, was zumindest nicht in Widerspruch zu den oben ausgesprochenen Vermutungen und zum Literaturwert der Elektron-Gitter-Relaxationszeit von $\tau_{A1} = 1.5 \text{ ps}$ [30] steht.

9.2 Einfluss der Materialparameter

Es wurden einige Proberechnungen mit bewusst manipulierten Materialparametern für das Zwei-Temperatur-Modell durchgeführt. Als Ausgangspunkt diente eine Simulation mit den in Tabelle 9.1.1 Materialparametern und einem Laserpuls mit 500 fs Länge und einer Fluenz von 19.5 eV\AA^{-2} , aus der auch die Snapshots in Abbildung 9.6 und die Verteilungen in den Abbildungen 9.7 und 9.8 stammen.

Es wurde untersucht, wie sich verschiedene Kombinationen von Halbierung und Verdoppelung der Konstanten G und κ_e auf das Ergebnis hinsichtlich des Eintretens von Ablation auswirken (Die Simulation ergab ohne Manipulation der Parameter eine sichere Materialabtragung).

Es stellte sich heraus, dass die Ablation effizient unterdrückt werden kann, wenn man entweder G halbiert (weniger schneller Energieübertrag von den Elektronen auf das Gitter) oder κ_e verdoppelt (schnellerer Abtransport von Wärme in die Tiefe des Metalls). Dies entspricht den oben geäußerten Erwartungen. Eine Verdopplung von G ergibt starke Ablation, die entsprechende Simulation mit halbiertem κ_e wurde nicht durchgeführt, dürfte aber ähnliche Ergebnisse bringen.

In zwei weiteren Simulationen wurden jeweils G und κ_e gleichzeitig halbiert, bzw. verdoppelt. Hier kam es in beiden Fällen noch knapp zu einer Ablation von Metall, da sich die Änderungen der Parameter näherungsweise gegenseitig ausglich.

Teil IV

Zusammenfassung

Erreichte Ziele

Code für die Implementierung der Aufheizung von Metall durch Lichteinstrahlung wurde geplant, implementiert, erfolgreich getestet und an einigen Beispielen demonstriert.

Dabei wurden verschiedene Ansätze ausgetestet. Zum Einen eine Methode zum Einbeschreiben eines exponentiell abfallenden Temperaturprofils in eine Molekulardynamikprobe, zum Anderen eine Methode zur orts- und zeitabhängigen Leistungseinkopplung durch Reskalieren von Teilchenimpulsen. Beide sind fast beliebig mit den vorhandenen Integratoren des IMD-Pakets kombinierbar, insbesondere mit solchen, die eine ortsabhängige Dämpfung zur Reduktion von Druckwellen zur Verfügung stellen.

Der Hauptteil der Arbeit war die Implementierung des Zwei-Temperatur-Modells zur Beschreibung der elektronischen Wärmeleitung und eines Ungleichgewichts zwischen Gitter- und Elektronentemperatur in Metallen.

Die Methoden sowie ihre theoretischen Grundlagen wurden vorgestellt und exemplarisch mit Rechnungen an Aluminiumproben verglichen.

Ausblick

- Weiterentwicklung des Codes:
 - Es sollte eine bessere Methode zur Allokation von neuen FD-Zellen gefunden werden.
 - Die Benutzerfreundlichkeit kann erhöht werden durch Automatisierung des Zeitschritts des FD-Systems und eine intuitivere Methode zur Zuordnung von MD-Zellen in den entsprechenden FD-Raubereich.
 - Implementierung beliebiger funktionaler Abhängigkeiten für die Materialkonstanten des Zwei-Temperatur-Modells c_e , κ_e und G .
 - Implementierung einer Möglichkeit, Snapshots von Zwei-Temperatur-Simulationen wieder in IMD einzulesen.
 - Implementierung nichtreflektierender Randbedingungen für den MD-Teil der Simulation.
- Entwicklung von eigenen, für die Laserablation optimierten EAM-Potentialen mit Hilfe der Force-Matching-Methode und Vergleich der Resultate.
- Durchführung größerer Simulationen auf Superrechnern, bei denen dann z.B. die laterale Intensitätsstruktur des Laserpulses berücksichtigt wird.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt folgenden Mitgliedern des Instituts:

Franz Gähler für die hervorragende technische Unterstützung bei Fragen zu IMD oder zur parallelen Programmierung am ITAP.

Peter Brommer und Johannes Roth, die bei Problemen und Problemchen mit UNIX meist eine schnelle Lösung parat hatten.

Steffen Sonntag für das Probelesen des Rohmanuskripts.

Michael Engel für nützliche Tips zur Auswertung und Visualisierung mit Gnuplot.

Frohmut Rösch, für Erklärungen zum FRAC-Integrator.

Prof. Dr. Hans-Rainer Trebin, für die Aufnahme an seinem Institut.

Teil V
Abbildungsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

3.1	Übersicht über die bei der Laserablation mit ultrakurzen Pulsen ablaufenden Vorgänge sowie deren Reihenfolge und Zeitskalen.	11
3.2	Qualitative Darstellung der durch einen ultrakurzen Laserpuls entstehenden Nichtgleichgewichtsverteilung der Elektronen.	14
3.3	Schematisches $p(T)$ -Diagramm zur Illustration der Phasenexplosion (aus [28]).	18
4.1	NVT-Simulation zur Ermittlung der Gitterwärmekapazität.	24
5.1	Analytische Kurven für die Elektronentemperatur T_e und die Gittertemperatur T_p nach dem Zwei-Temperatur-Modell mit konstanten Koeffizienten (Gleichungen 5.14).	28
7.1	Thermalisierung nach instantaner Energieeinkopplung.	44
7.2	2-dimensionales Schema einer einzelnen FD-Zelle.	48
7.3	Reflektierende Randbedingungen in negativer x -Richtung.	50
7.4	MPI-Kommunikation und Randbedingungen	51
8.1	Energieerhaltung bei Relaxation einer Aluminiumprobe.	55
8.2	Bilanz der eingekoppelten Laserenergie einer TTM-Simulation.	56
8.3	Relaxation einer Aluminiumprobe mit 96000 Atomen.	57
8.4	Relaxation einer Aluminiumprobe mit 96000 Atomen. (Probe verdampft) .	58
8.5	Entwicklung der Verteilung der Elektronentemperatur bei einer Rechnung mit $G = 0$	60
9.1	Snapshots einer Simulation mit instantan einbeschriebenem exponentiellem Temperaturprofil bei $t = 4.07$ ps, $t = 8.14$ ps und 40.7 ps.	63
9.2	Räumliches und zeitliches Profil der kinetischen Energie pro Atom bei der selben Simulation wie in Abbildung 9.1.	64
9.3	Räumliches und zeitliches Profil des skalaren Drucks bei der selben Simulation wie in Abbildung 9.1.	65
9.4	Snapshots einer Simulation mit Leistungseinkopplung durch Reskalierung der Teilchengeschwindigkeiten bei $t = 8.14$ ps, 12.21 ps und 40.7 ps.	67
9.5	Zeitliche und örtliche Verteilung von kinetischer Energie und Druck der Simulation von Abbildung 9.4.	68

9.6	Snapshots einer Zwei-Temperatur-Simulation mit einer Pulslänge des Lasers von 500 fs.	69
9.7	Zeitliche und örtliche Verteilung von kinetischer Energie und Druck der Simulation von Abbildung 9.6.	70
9.8	Zeitliche und örtliche Verteilung von Elektronentemperatur T_e und Kopplungsfaktor ξ der Simulation von Abbildung 9.6.	71

Teil VI
Symbolverzeichnis

A	m^2	Fläche
A	$\text{K}^{-2}\text{m}^{-1}$	Materialparameter in Ansatz für κ_e .
A_{mn}, A_0	$\sqrt{\frac{\text{J}}{\text{sm}^2}}$	Komplexe Lichtamplitude
a	m	Gitterkonstante
B	$\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$	Materialparameter in Ansatz für κ_e .
b	1	Materialparameter in Ansatz für κ_e .
c	$\frac{\text{m}}{\text{s}}$	Lichtgeschwindigkeit
c_e	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}}$	Wärmekapazität der Elektronen
c_p	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}}$	Wärmekapazität des Gitters aus Atomrümpfen
c_r	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{K}}$	Reduzierte Wärmekapazität
e	As	Elementarladung
E_0	Vm^{-1}	elektrische Feldamplitude
E_F	J	Fermienergie
E_{kin}	J	kinetische Energie
f_{Fermi}	1	Fermiverteilung
\vec{F}_{ij}	N	durch Teilchen j auf Teilchen i ausgeübte Kraft
G	$\frac{\text{J}}{\text{m}^3\text{Ks}}$	Elektron-Phonon-Kopplungskonstante, koppelt die Gleichungen des Zwei-Temperatur-Modells
\vec{G}	m^{-1}	Vektor des reziproken Gitters
γ	$\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$	Koeffizient der elektronischen Wärmekapazität
\mathcal{H}	J	Hamiltonian
\hbar	Js	Plancksches Wirkungsquantum
H_n	1	Hermitesches Polynom n -ter Ordnung
h_x, h_y, h_z	m	Diskretisierungslängen bei der FD-Methode
h_t	s	Zeitschritt bei der FD-Methode
I_{00}, I_0	$\frac{\text{J}}{\text{m}^2\text{s}}$	Intensität
i, j, k, m, n	1	Indizes
k, \vec{k}	m^{-1}	Wellenvektor eines Elektrons oder Photons
K	$\frac{\text{J}}{\text{mKs}}$	Materialparameter in Ansatz für κ_e
\mathcal{K}	J	kinetische Energie
k_B	JK^{-1}	Boltzmannkonstante
κ	$\frac{\text{J}}{\text{mKs}}$	Wärmeleitfähigkeit
κ_e	$\frac{\text{J}}{\text{mKs}}$	Wärmeleitfähigkeit des Elektronensystems
κ_p	$\frac{\text{J}}{\text{mKs}}$	Wärmeleitfähigkeit des nackten Gitters
l	m	Resonatorlänge
λ	s^{-1}	Zeitkonstante einer Exponentialfunktion
λ	m	Wellenlänge
m	kg	Masse
m_{eff}	kg	effektive Masse
μ	m^{-1}	Absorptionskonstante
$\mu(T)$	J	chemisches Potential

$\delta\nu$	s^{-1}	Frequenzabstand
ν	s^{-1}	Frequenz
p, \vec{p}	$kg\frac{m}{s}$	Impuls
ϕ	1	Phasenfunktion
\vec{q}	m^{-1}	Wellenvektor eines Phonons
\vec{r}	m	Ortsvektor
S	$\frac{J}{m^3s}$	Quellterm für die Elektronentemperatur im Zwei-Temperatur-Modell
\tilde{S}	Ks^{-1}	Modifizierter Quellterm der Elektronentemperatur
$\vec{\sigma}_P$	$Js^{-1}m^{-2}$	Wärmefluß
\mathcal{T}	K	Gemeinsame Endtemperatur von Elektronen und Gitter nach erfolgter Relaxation über Elektron-Phonon-Kopplung
T_e	K	Temperatur des elektronischen Subsystems
T_e^0	K	Anfangstemperatur des Elektronengases
θ	1	reduzierte Elektronentemperatur
θ_p	1	reduzierte Gittertemperatur
Θ_e, Θ_p	K	Konstanten im Ansatz zur Lösung des Gleichungssystems für die Relaxation bei konstanten Koeffizienten
T_p^0	K	Anfangstemperatur des Gitters (zumeist Raumtemperatur)
t	s	Zeit
δt	s	Zeitschritt der Molekulardynamiksimulation
τ	s	Typische Zeitskala
u_e	Jm^{-3}	Energiedichte des Elektronengases
\mathcal{V}	J	Potenzielle Energie
V	m^3	Volumen
V_1, V_2, V_n	J	Einteilchen-, Zweiteilchen- und Mehrteilchenpotenzial
V_2^{eff}	J	effektives Paarpotenzial
v, v_0	ms^{-1}	Geschwindigkeit
v_F	ms^{-1}	Fermigeschwindigkeit
w	m	Strahlradius
ω	s^{-1}	Kreisfrequenz
x, y, z	m	Ort
x^*, y^*, z^*	1	normierte Koordinaten
ξ	1	normierte Länge
$\xi(k)$	1	Verstärkungsfaktor der Eigenmode k
ξ	s^{-1}	Kopplungskoeffizient in der Molekulardynamik

Literaturverzeichnis

- [1] C. K. N. Patel, Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO₂, *Physical Review* **136**, A1187 (1964).
- [2] F. Ercolessi und J. B. Adams, Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: the Force-Matching Method, *Europhys. Lett.* **26**, 583 (1994).
- [3] Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl und D. A. Papaconstantopoulos, Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations, *Phys. Rev. B* **59**, 3393 (1999).
- [4] B. C. Rethfeld, Mikroskopische Prozesse bei der Wechselwirkung von Festkörpern mit Laserpulsen im Subpikosekundenbereich, Dissertation, TU Braunschweig (1999).
- [5] A. Ruf, Modellierung des Perkussionsbohrens von Metallen mit kurz- und ultrakurzgepulsten Lasern, Dissertation, Universität Stuttgart (2004).
- [6] Wolfgang Demtröder, Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken, 3. Auflage, Springer-Verlag (1993).
- [7] S. Rand, Inverse Bremsstrahlung with High-Intensity Radiation Fields, *Physical Review* **136**, B231 (1964).
- [8] J. Fourier, *The Analytical Theory of Heat*, Dover Publications (1955).
- [9] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich und T. L. Perel'man, *Sov. Phys. JETP* **39**, 375 (1974).
- [10] N. W. Ashcroft und J. W. Wilkins, Low Temperature Electronic Specific Heat of Simple Metals, *Physics Letters* **14**, 285 (1965).
- [11] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons (1966).
- [12] X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee und M. C. Downer, Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission, *Phys. Rev. B* **50**, 8016 (1994).
- [13] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Festkörperphysik*, Oldenbourg (2001).

- [14] S. I. Anisimov und B. C. Rethfeld, On the theory of ultrashort laser pulse interactions with a metal, *Nonresonant Laser–Matter Interaction*, M. N. Libenson (ed.), *Proc. SPIE* **3093**, 192 (1997).
- [15] D. E. Gray (ed.), *American Institute of Physics Handbook*, 3rd ed. (1972).
- [16] D. M. Riffe, X. Y. Wang, M. C. Downer, D. L. Fisher, T. Tajima und J. L. Erskine, Femtosecond thermionic emission from metals in the space–charge–limited regime, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 1424 (1993).
- [17] D. Fisher, M. Fraenkel, Z. Henis, E. Moshe und S. Eliezer, Interband and intraband (Drude) contributions to femtosecond laser absorption in aluminum, *Phys. Rev. E* **65**, 016409 (2001).
- [18] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol und H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik*, 5. Auflage, Verlag Harri Deutsch (2001).
- [19] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky und W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press (1988).
- [20] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press (2000).
- [21] D. S. Ivanov und L. V. Zhigilei, Combined atomistic–continuum modeling of short–pulse laser melting and disintegration of metal films, *Phys. Rev. B* **68**, 064114 (2003).
- [22] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Band V: Statistische Physik Teil 1, 6. Auflage, Akademie–Verlag Berlin (1975).
- [23] C. P. Rudhart, *Rissausbreitung in dekadonalen und ikosaedrischen Quasikristallen*, Dissertation, Universität Stuttgart (2004).
- [24] L. V. Zhigilei und B. J. Garrison, Pressure waves in microscopic simulations of laser ablation, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol.* **538**, 491 (1999).
- [25] B. Engquist und A. Majda, Absorbing Boundary Conditions for the Numerical Simulation of Waves, *Mathematics of Computation* **31**, 629 (1977).
- [26] M. Moseler, J. Nordiek und H. Haberland, Reduction of the reflected pressure wave in the molecular–dynamics simulation of energetic particle–solid collisions, *Phys. Rev. B* **56**, 15439 (1997).
- [27] G. J. Wagner, E. G. Karpov und W. K. Liu, Molecular dynamics boundary conditions for regular crystal lattices, *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* **193**, 1579 (2004).
- [28] H. Dömer, *Hochgeschwindigkeits–Transmissionselektronenmikroskopie zur zeitaufgelösten Untersuchung der Laserablation dünner Metallfolien*, Dissertation, TU Berlin (2004).

- [29] A. Y. Vorobyev, V. M. Kuzmichev, N. G. Kokody, P. Kohns, J. Dai, Chunlei Guo, Residual thermal effects in Al following single ns- and fs-laser pulse ablation, *Appl. Phys. A* **82**, 357 (2006).
- [30] P. T. Mannion, S. Favre, C. Mullan, D. S. Ivanov, G. M. O'Connor, T. J. Glynn, B. Doggett, J. G. Lunney, Langmuir probe investigation of plasma expansion in femto- and picosecond laser ablation of selected metals, *J. Phys. Conf. Ser.* **59**, 753 (2007).
- [31] F. F. Abraham, Homogeneous Nucleation Theory, The Pretransition Theory of Vapor Condensation, Supplement 1, *Advances in Theoretical Chemistry*, Academic Press (1974).
- [32] P. Brommer und F. Gähler, Effective potentials for quasicrystals from *ab-initio* data, *Phil. Mag.* **86**, Issue 6–8, 753 (2006).
- [33] P. Brommer und F. Gähler, Potfit: effective potentials from ab-initio data, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **15**, 295 (2007).
- [34] J. Stadler, R. Mikulla und H.-R. Trebin, IMD: A Software package for molecular dynamics studies on parallel computers, *Int. J. Mod. Phys. C* **8**, 1131 (1997).
- [35] J. Roth, J. Stadler, M. Brunelli, F. Gähler, J. Hahn, M. Hohl, C. Horn, R. Mikulla, G. Schaaf und H.-R. Trebin, Molecular Dynamics Simulations with IMD, in "Computer Simulation Studies in Condensed Matter Physics XII", eds. D.P. Landau, S.P. Lewis, H.B. Schüttler, pp. 169–173, Springer (2000)
- [36] J. Roth, J. Stadler, M. Brunelli, D. Bunz, F. Gähler, J. Hahn, M. Hohl, C. Horn, J. Kaiser, R. Mikulla, G. Schaaf, J. Stelzer und H.-R. Trebin, IMD - A Massively Parallel Molecular Dynamics Package for Classical Simulations in Condensed Matter Physics, in: "High Performance Computing in Science and Engineering '99", eds. E. Krause and W. Jäger, pp. 72–81, Springer (2000).
- [37] J. Roth, IMD - A Molecular Dynamics Program and Applications, in "Proc. of the Workshop on Molecular Dynamics on Parallel Computers", eds. R. Esser, P. Grassberger, J. Grotendorst, M. Lawrenz, p. 83, World Scientific, Singapore (2000)