

ФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский
государственный университет имени Х.М. Бербекова»

На правах рукописи

Гавашели Юлия Олеговна

**Теплофизические свойства хлорида натрия
в поле интенсивного лазерного излучения**

Специальность 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нальчик 2019

Работа выполнена на кафедре физики наносистем ФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова».

Научный руководитель: **Савинцев Алексей Петрович**,
доктор физико-математических наук, профессор, ФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова», заведующий кафедрой физики наносистем

Официальные оппоненты: **Шеманин Валерий Геннадьевич**,
доктор физико-математических наук, Новороссийский политехнический институт (филиал) ФБГОУ ВО Кубанский государственный технологический университет, профессор кафедры инженерных дисциплин и управления
Хищенко Константин Владимирович,
кандидат физико-математических наук, ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, заведующий лабораторией широкозонных уравнений состояния

Ведущая организация: ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка.

Защита состоится «26» ноября 2019 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д.212.076.02 при Кабардино-Балкарском государственном университете по адресу: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кабардино-Балкарского государственного университета, 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173. Автореферат разослан «___» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.212.076.02
доктор физико-математических наук,
профессор



А.А. Ахкубеков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В рамках диссертационной работы проводилось экспериментальное исследование теплофизических процессов, возникающих при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов на поверхность хлорида натрия.

Выбор объекта исследования обусловлен тем, что, благодаря прозрачности в широком интервале длин волн, кристалл хлорида натрия является перспективным материалом для оптики мощных лазеров.

Изучение взаимодействия лазерного излучения с веществом является актуальным направлением развития современной лазерной физики. При этом воздействие лазерных импульсов на металлы и полупроводники довольно неплохо изученное направление.

Для диэлектриков это не так. Определенный прогресс в понимании механизмов лазерного разрушения диэлектрических сред стал возможен лишь после появления результатов экспериментальных исследований последних лет.

Важно, что у ионных кристаллов, подвергнутых воздействию коротких лазерных импульсов, механизмы возбуждения и разогрева среды значительно отличаются от того, что имеет место в металлах и полупроводниках. При этом различие наблюдается для крайне больших интенсивностей лазерного излучения, когда характер взаимодействия света со средой во многом определяется нелинейными эффектами. В пределе, для максимально больших плотностей мощности падающего излучения, может быть зарегистрирован лучевой пробой прозрачного материала.

Всесторонние исследования лучевого разрушения материалов лежат в основе многих технологий. Поэтому, выяснение механизмов и параметров лазерного разрушения твердотельных диэлектриков имеет не только научное, но и прикладное значение.

К настоящему времени, несмотря на определенные успехи в изучении ионных кристаллов с применением разнообразных современных установок и технологий, можно утверждать, что эти материалы являются все еще слабоизученными, особенно в отношении воздействия на них фемтосекундных лазерных импульсов, хотя лазеры ультракоротких импульсов нашли широкое применение в различных областях науки, техники и медицины.

Сейчас общепризнано, что лазерные импульсы ультракороткой длительности, имеющие значительную интенсивность, инициируя в облучаемом диэлектрике не только большие, но и сверхбольшие давления, способствуют появлению в среде экстремальных состояний.

С веществом, находящимся под давлением сотни ГПа, происходят достаточно интересные изменения. Например, можно указать на явление металлизации диэлектриков, которое привлекается для моделирования магнетизма планет и ряда прикладных задач, связанных с нестационарными гидродинамическими процессами в условиях импульсного энерговыделения.

Во Вселенной достаточно много сильносжатой материи. Например, считается, что в центре Земли вещество находится при давлении около 400 ГПа.

В настоящее время подобные давления можно получить в опытах, и это позволяет сверить экспериментальные данные и теоретические выкладки, касающиеся характеристик материи во внутренних областях планет, а, возможно, и звезд.

Это направление помимо развития фундаментальных исследований имеет и важное прикладное значение, поскольку применение высоких и сверхвысоких давлений позволяет получать новые материалы с необычными физическими свойствами.

Поскольку в будущем следует ожидать появления новых лазеров с более высокой интенсивностью излучения, использования в лазерной оптике новых материалов с улучшенными характеристиками, то изучение теплофизических процессов при лазерном воздействии на щелочно-галогидные кристаллы является важным, актуальным и своевременным.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы являлось установление основных закономерностей теплофизических явлений при фемтосекундной термомеханической абляции поверхности кристаллов хлорида натрия.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие **задачи**:

– определение порогов термомеханической абляции поверхности хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 фс, сравнение и оценка этих порогов для фемтосекундных лазерных импульсов различной длительности;

– нахождение для хлорида натрия взаимосвязи между длительностью лазерного импульса (в широком диапазоне) и критической (пробойной) напряженностью электрического поля;

– изучение характеристик абляционного кратера;

– исследование последствий на молекулярном уровне лазерного воздействия на хлористый натрий;

– построение для хлористого натрия фазовых диаграмм в широком диапазоне плотностей, давлений и температур; изучение на их базе структурных и фазовых переходов в широком интервале давлений, а также исследование, с использованием фазовых траекторий, тепловых явлений при воздействии на хлорид натрия высокоинтенсивного лазерного излучения.

Предмет и объекты исследования

Объекты исследования: хлорид натрия в различных фазовых состояниях: кристалл, жидкость, газ, – при высоких давлениях и температурах.

Предмет исследования: экспериментальное и теоретическое изучение термомеханической абляции и иных теплофизических явлений, возникающих на поверхности кристаллов хлорида натрия при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов.

Методологическая, теоретическая и эмпирическая база исследования

В работе использованы хорошо апробированные термодинамические подходы, получившие распространение в теплофизике, оптике и физике диэлектриков. Качественное и количественное сравнение полученных теоретических результатов с экспериментами показывает приемлемое согласие.

В диссертационной работе используются хорошо зарекомендовавшие себя уравнение Ван-дер-Ваальса, правило Максвелла и метод Лидерсена для определения критических параметров изучаемого соединения.

В экспериментальных исследованиях кратера на поверхности кристалла после лазерного воздействия использовалась атомно-силовая микроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.

Различные численные расчеты, для определения зависимости лучевой прочности от длительности лазерного импульса, проводились с применением программы MathLab 7.

Методическая новизна

Экспериментальные результаты, представленные в работе, по исследованию хлорида натрия в поле интенсивного лазерного излучения впервые получены с использованием тераваттной титан-сапфировой фемтосекундной лазерной установки.

Исследование влияния высокоинтенсивного лазерного облучения на поверхность хлорида натрия на молекулярном уровне впервые было выполнено с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Научная новизна

1. Впервые с использованием тераваттной титан-сапфировой фемтосекундной лазерной установки экспериментально определены пороги термомеханической абляции поверхности хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 фс.

2. Впервые установлен характер связи между пробойной напряженностью поля и длительностью лазерного импульса в широком диапазоне, включая область, в которой термомеханическая абляция становится преобладающим механизмом разрушения поверхности кристалла.

3. Впервые с использованием атомно-силовой микроскопии установлены параметры кратера термомеханической абляции на поверхности хлорида натрия, который оказался значительно глубже, чем у металлов; выявлена зависимость глубины кратера от энергии импульсов лазерного излучения.

4. Впервые с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обнаружено, что высокоинтенсивное лазерное облучение влияет на молекулярный состав поверхности хлорида натрия, а также снижает взаимодействие натрия с другими компонентами верхних слоев щелочно-галоидного кристалла.

5. Впервые построена высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия; показано, что фазовая траектория на диаграмме позволяет выявить особенности быстропротекающих теплофизических процессов, индуцированных воздействием на ионные соединения фемтосекундных лазерных импульсов.

Практическая значимость

Измерен порог оптического повреждения поверхности щелочно-галоидного кристалла лазерными импульсами длительностью 40 фс.

Обнаруженная связь между длительностью лазерного импульса и пробойной напряженностью поля позволяет оценить лучевую прочность щелочно-галоидных кристаллов для лазерных импульсов длительностью десятки и единицы фс.

Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования свойств материалов электронной техники и оценки теплофизических процессов в экстремальных условиях.

Предложенная широкодиапазонная (высокотемпературная) фазовая диаграмма может быть использована на практике при построении кривых фазового равновесия диэлектрических материалов (в том числе, в области высоких температур и давлений), изучения особенностей быстропротекающих теплофизических процессов, индуцированных воздействием на ионные соединения фемтосекундных лазерных импульсов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. На тераваттной титан-сапфировой лазерной установке найдено, что термомеханическая абляция поверхности хлорида натрия лазерными импульсами длительностью 40 ± 2 фс на длине волны 800 нм возникает при пороговой поверхностной плотности мощности 24 ± 1 ГВт/см² и критической напряженности поля 94 ± 2 МВ/см. При этом глубина кратера термомеханической абляции у хлорида натрия на порядок больше, чем у металлов.

2. Каждый линейный участок на зависимости порога лучевого разрушения прозрачных диэлектриков от длительности лазерного импульса в логарифмическом масштабе несет информацию о преобладающем механизме разрушения, который определяется во многом длительностью падающего импульса. В интервале 10 нс – 30 пс – это разрушение лавиной электронов за счет ударной ионизации и тепловой взрыв включений. Для лазерных импульсов длительностью менее 30 пс основным механизмом лучевого разрушения хлорида натрия становится абляция.

3. Привлечение высокотемпературной фазовой диаграммы и изучение на ней фазовых траекторий, позволяет успешно проанализировать теплофизические процессы, структурные и фазовые переходы в хлориде натрия, возникающие при действии на среду высоких давлений и ультракоротких лазерных импульсов большой интенсивности.

Обоснование достоверности полученных результатов и выводов

При проведении исследований были использованы современные установки, приборы, методы. Полученные в работе результаты оригинальны. Их достоверность проверена системным подходом к исследованиям и сравнением с данными других исследователей, отраженными в литературе.

Личный вклад автора

Цели, задачи диссертации сформулированы научным руководителем. Диссертант непосредственно участвовал в проведении экспериментов, интерпретации и обсуждении, совместно с научным руководителем, полученных результатов. Ряд расчетных формул выведен диссертантом вместе с научным руководителем. Базовые вычисления, формулировка научных положений и выводов выполнены диссертантом самостоятельно. Соавторы статей принимали участие в обсуждении полученных результатов.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы обсуждались на следующих конференциях и симпозиумах: XXIII, XXV, XXVII, XXIX, XXXI и XXXIII Int. Conf. «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter» (п. Эльбрус, 2008, 2010, 2012, 2014, 2016, 2018); XXVI, XXVIII, XXX и XXXII Int. Conf. «Equation of State for Matter» (п. Эльбрус, 2011, 2013, 2015, 2017); III, IV и VI Межд. научно-техн. конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике» (п. Эльбрус, 2010, 2011, 2014); II Межд. междисцип. симп. «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик – п. Лоо, 2012); III Межд. междисцип. симп. «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик – Ростов-на-Дону – Туапсе, 2013); 8, 9, 10 и 11 Рос. симп. «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах» (Новый Афон, Абхазия, 2010, 2011, 2012, 2013); XIV Всерос. конф. по теплофизическим свойствам веществ (Казань, 2014); 12 Рос. симп. «Атомистическое моделирование, теория и эксперимент» (Новый Афон, Абхазия, 2015).

Публикации

Материалы диссертации представлены в 54 публикациях, в числе которых 29 статей (включая, 15 публикаций в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации результатов диссертаций; 12 статей, проиндексированных в международной базе данных Web of Science, и 12 статей, проиндексированных в международной базе данных Scopus,) и 25 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа включает введение, четыре главы, заключение и библиографический список. Диссертация содержит 133 страницы текста, 51 рисунок и 13 таблиц. Библиографический список включает 219 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** отражена актуальность темы диссертации, сформулирована цель и задачи работы, отмечены научная и методическая новизна, а также практическая значимость полученных в работе результатов, приведены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 представляет собой литературный обзор по исследованиям в области тепловых процессов, лучевого разрушения и термомеханической абляции, возникающих при взаимодействии интенсивного лазерного излучения с хлористым натрием. Большое внимание уделено фазовым диаграммам хлорида натрия и фазовым траекториям различных процессов в этом соединении, как важнейшему способу изучения среды в условиях экстремально высоких давлений и температур. По итогам главы сформулированы задачи диссертационного исследования.

Глава 2 диссертации посвящена описанию экспериментальной лазерной установки, а так же рассмотрению методов исследования и обработки экспериментальных результатов при изучении области абляции (кратера) на поверхности хлорида натрия, возникающей в результате воздействия на кристалл фемтосекундных лазерных импульсов.

Изучение оптического разрушения хлорида натрия лазерными импульсами $\tau = 40 \pm 2$ фс выполнялись на титан-сапфировой фемтосекундной тераваттной лазерной установке в ЦКП уникальным научным оборудованием «Лазерный фемтосекундный комплекс» ОИВТ РАН [1].

Лазерные импульсы на длине волны 800 нм фокусировались на грань (100) поверхности кристалла хлорида натрия (мишени) под углом 60° линзой с фокусным расстоянием 20 см. Изучалось действие на кристаллы *p*-поляризованного излучения. Распределение мощности и энергии излучения по площади образца соответствовало гауссову.

Интенсивность излучения в импульсе (I) достигала 90 ТВт/см^2 , а напряженность электрического поля (E) доходила до 182 МВ/см . Относительная погрешность измерений составляла 0.2 %.

Исследования геометрии кратера на поверхности кристалла проводились с использованием методов атомно-силовой микроскопии (АСМ) и РФЭС. Для анализа зависимости порога лучевого разрушения от длительности лазерного импульса использовалась система численно-математического моделирования MatLab.

В **главе 3** диссертации рассмотрены экспериментально определенные пороги, а также характеристики термомеханической абляции, которая наблюдается при воздействии на хлорид натрия фемтосекундных лазерных импульсов (ФЛИ).

Термомеханическая абляция, которая является причиной удаления под действием мощных растягивающих нагрузок части приповерхностного объема, запускает преобладающий для ФЛИ механизм повреждения поверхностных слоев: разогретый за счет многофотонного поглощения высокоин-

тенсивных лазерных импульсов приповерхностный объем оптически прозрачной диэлектрической среды начинает ощутимо деформироваться, а затем и разрушаться.

Для определения размеров области лучевого разрушения на поверхности кристалла использовалась фемтосекундная микроскопия. Схема, задействованная в работе, давала возможность фиксировать вид поверхности кристалла до лазерного воздействия, в момент воздействия (с контролируемой задержкой по времени) и после воздействия.

Программа обработки изображения позволяла регистрировать величину большой R_x и малой R_y главной полуоси пятна повреждения, имеющего форму эллипса, по причине наклонного падения лазерного пучка на кристалл.

Полученные значения R_x и R_y соотносились с энергией лазерного импульса G , создавшего кратер данных размеров.

Найденная зависимость R_x и R_y от G позволяла определить графически величину энергии лазерного импульса G_0 , при которой R_x и R_y становятся равными нулю (рисунок 1).

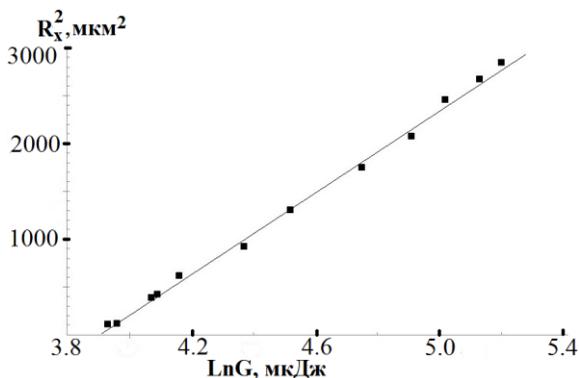


Рисунок 1. Зависимость величины большой полуоси пятна лучевого разрушения грани (100) хлористого натрия от энергии импульса лазерного излучения: точки – экспериментальные значения; прямая – графическая аппроксимация

Когда значения на графике зависимости размера пятна повреждения от энергии ложатся на прямую, можно полагать, что опыт прошел вполне корректно.

Согласно графической аппроксимации, в проведенных опытах $G_0 = 49$ мкДж.

Учитывая размеры лазерного пучка $R_{ox} = 29$ мкм и $R_{oy} = 56$ мкм по уровню e^{-1} , было определено, что плотность энергии J порога лучевого разрушения грани (100) хлористого натрия импульсами лазерного излучения, имеющими длительность 40 ± 2 фс, составляет 0.97 Дж/см².

Это в пересчете дает значение критической плотности мощности порога оптического повреждения $I_{кр} = (2.4 \pm 0.1) \times 10^{13}$ Вт/см² и значение критической напряженности электрического поля $E_{кр} = (9.4 \pm 0.2) \times 10^7$ В/см.

Для прозрачных твердых тел имеет место определенная зависимость порога лучевого разрушения от τ . Определение характера этой зависимости в широком диапазоне τ позволяет определить механизм разрушения поверхности и объема различных диэлектриков.

Для хлорида натрия (и плавленного кварца) были построены зависимости порогов лучевого разрушения от длительности импульса (пикосекундный, наносекундный и фемтосекундный диапазон).

Было установлено, что приближение данных адекватно проводится с использованием параметрической степенной модели типа $f(x) = ax^n$.

Учитывая, что E растет при снижении τ , можно рассмотреть степенную зависимость $E = a\tau^{-K}$, где $a = const$, $K = const$. $K > 0$ характеризует порог лучевого разрушения.

Преобразуя выражение для двух различных значений E и τ : $(E_2/E_1) = (\tau_1/\tau_2)^K$, получим расчетную формулу для величины K :

$$K = \frac{\lg E_2[E, B/cm] - \lg E_1[E, B/cm]}{\lg(1/\tau_2)[\tau, c] - \lg(1/\tau_1)[\tau, c]}$$

Построенные графики в логарифмическом масштабе показали, что возможна аппроксимация полученных экспериментальных данных несколькими прямыми с вполне определенным значением K (угловым коэффициентом) (рисунок 2).

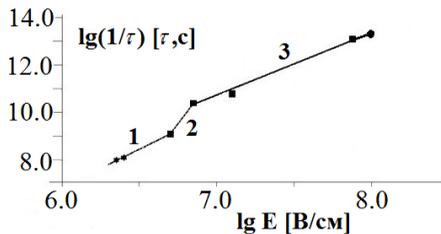


Рисунок 2. Зависимость порога лучевого разрушения хлорида натрия от длительности лазерного импульса в интервале $10 \text{ нс} > \tau \geq 40 \text{ фс}$: 1 – пороги разрушения наносекундными импульсами, 2 – пороги разрушения пикосекундными импульсами, 3 – пороги разрушения пикосекундными и фемтосекундными импульсами.

Каждый линейный участок на зависимости K от τ может давать информацию о преобладающем механизме разрушения, работающем при этой длительности импульса.

Для хлорида натрия (рисунок 2): на участке 1 – разрушение лавиной (лавинами) электронов за счет ударной ионизации; на участке 2 – тепловой взрыв включений; на участке 3 – термомеханическая абляция.

Таким образом, преобладающий механизм разрушения прозрачных тел ультракороткими лазерными импульсами не остается постоянным, а определяется во многом длительностью воздействующего импульса.

Механизмом разрушения для хлорида натрия при $\tau < 30$ пс является термомеханическая абляция

Важную информацию может дать сравнение порогов лучевого разрушения ионных кристаллов лазерными и электрическими импульсами. Как свидетельствует анализ, для хлорида натрия нет полного согласия порогов лучевого пробоя и пробоя в электрическом поле. Пороги лазерного пробоя ниже.

Найденное значение $K = 0.35 \pm 0.02$ (для $30 \text{ пс} > \tau \geq 40 \text{ фс}$) позволяет вычислить значение порога термомеханической абляции и для более коротких лазерных импульсов. Так для $\tau = 20$ фс можно получить: $E_{кр} = 123 \pm 6 \text{ МВ/см}$, $I_{кр} = 41 \pm 2 \text{ ТВт/см}^2$.

Сравнительный анализ порогов оптического повреждения хлорида натрия импульсами $\tau_1 = 80$ фс и $\tau_2 = 40$ фс показал, что $I_{кр2} / I_{кр1} \approx J_1 / J_2 \approx 1.5$; $G_{10} / G_{20} \approx \tau_1 / \tau_2 \approx 2$.

Таким образом, критическая мощность излучения в фемтосекундном импульсе для хлорида натрия для обоих τ отличается не сильно и близка к $13 \times 10^8 \text{ Вт}$.

После облучения образцов при $\tau = 40$ фс, были определены геометрические параметры кратера. Область повреждения изучалась с помощью АСМ: сканировался профиль кратера и определялась его глубина (рисунок 3). На рис. 3б видно, что сначала глубина кратера увеличивается от нуля по линейному закону, а потом, начиная со значения порядка 1 мм, она растет по более сложной степенной зависимости. Согласно измерениям для импульса с плотностью энергии 3.5 Дж/см^2 (при $G = 180 \text{ мкДж}$, $I = 87 \text{ ТВт/см}^2$) пятно повреждения хлорида натрия имело размеры $106 \times 53 \text{ мкм}$ и максимальную глубину 1.45 мкм.

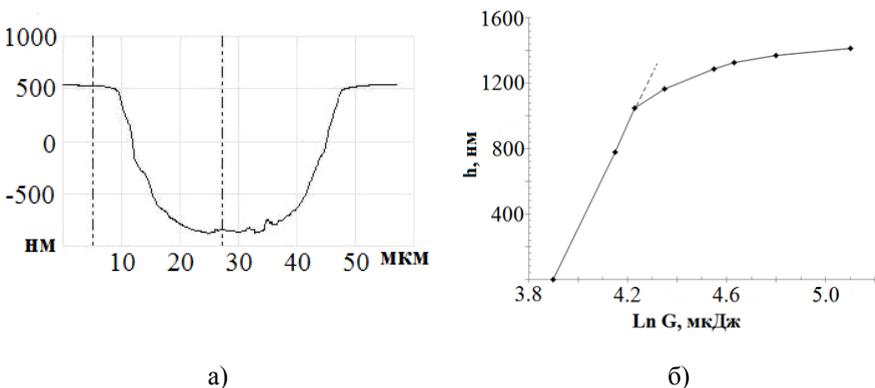


Рисунок 3. Характеристики кратера термомеханической абляции хлорида натрия: а) профиль кратера, б) зависимость максимальной глубины кратера от энергии импульса фемтосекундного лазера

По интенсивности лазерного излучения можно оценить величину абляционного давления p_a . Например, можно задействовать расчетную формулу из [2]:

$$p_{a1} \text{ (кбар)} = 4.8 \cdot 10^{-4} I^{1/2} \text{ (Вт/см}^2\text{)}$$

или вычислить p_a по скейлингу [3]:

$$p_{a2} \text{ (Мбар)} = 12 (I / 10^{14}, \text{Вт/см}^2)^{2/3} \cdot (\lambda, \text{мкм})^{-2/3} \cdot (A/2Z)^{3/16},$$

где Z – порядковый номер, A – атомный вес элемента, λ – длина волны источника света.

Для лазерных импульсов, имеющих $\tau = 40$ фс, $\lambda = 0.8$ мкм, $I = (2.4 - 9.0) \cdot 10^{13}$ Вт/см², расчет дает $p_{a1} = (2.4 - 4.6)$ Мбар, а $p_{a2} = (5.4 - 13.0)$ Мбар.

Далее проводились исследования поверхности хлорида натрия в кратере и вне кратера с использованием РФЭС. Подобные исследования ранее не выполнялись. Использовался рентгеновский фотоэлектронный спектрометр Termo Scientific K-Alpha.

Изучение поверхности вне кратера показало, что в этом месте натрий и хлор представляют собой одну фазу и входят в состав соединения NaCl.

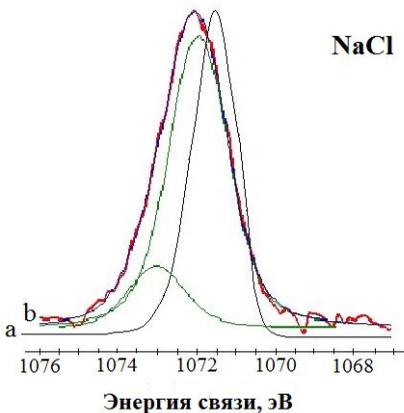


Рисунок 4. Спектры высокого разрешения линии Na1s, снятые вне кратера (а) и в кратере (b)

Внутри кратера РФЭС регистрирует, что атомы натрия находятся в двух состояниях: в соединении NaCl (87%) и в соединении Na₂O (13%) (рисунок 4).

Согласно рассмотренной модели, пары натрия вблизи поверхности образца при высокой температуре активно взаимодействуют с кислородом воздуха, образуя окисел натрия, который потом, попадая в область жидкой фазы, активно внедряется в приповерхностный объем.

РФЭС также позволяет оценить влияние лазерного облучения на сдвиг спектральных линий относительно эталонных значений. Измерения показали, что ФЛИ приводят к понижению относительного сдвига спектральных линий в кратере, по сравнению с необлученной поверхностью.

Это свидетельствует о том, что лазерное облучение ведет к снижению взаимодействия атомов натрия с другими компонентами образца.

В **Главе 4** диссертации с использованием фазовой диаграммы (ФД) рассмотрены тепловые явления, структурные и фазовые переходы, которые имеют место в объеме и на поверхности хлорида натрия при высоких давлениях и температурах.

ФД позволяет всесторонне рассмотреть быстропротекающие процессы, индуцированные воздействием на ионный кристалл ФЛИ, в том числе: интенсивный прогрев решетки в поверхностном слое, развитие мегабарных давлений, ультрабыстрые фазовые переходы. Значительные трудности при экспериментальном изучении протекающих процессов вызывает кратковременность воздействия, и поэтому анализ возникающих переходов и явлений приходится проводить, опираясь на ФД.

В диссертационной работе на основе проведенного анализа, была построена базовая ФД хлорида натрия в широком интервале температур в координатах плотность – температура ($\rho - T$).

Найденные физические характеристики при нормальном атмосферном давлении позволяют вычертить на фазовой диаграмме 1) кривую изменения плотности кристалла с температурой и 2) прямую плавления, которая заканчивается в точке, соответствующей плотности жидкого хлорида натрия $\rho_{\text{ж}} = 1516 \text{ кг/м}^3$.

На следующем этапе построения ФД требовалось правильно определить критическую точку соединения, а именно: $T_{\text{к}}$ – критическую температуру, $p_{\text{к}}$ – критическое давление, $V_{\text{к}}$ – критический мольный объем и $\rho_{\text{к}}$ – критическую плотность. При этом: $\rho_{\text{к}} = \mu/V_{\text{к}}$, где μ – молярная масса вещества.

Согласно известному критерию, для одного моля вещества справедливо следующее:

$$\frac{p_{\text{к}}V_{\text{к}}}{RT_{\text{к}}} = \frac{3}{8}, \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная.

Необходимо, чтобы критическая точка и $\rho_{\text{ж}}$ точно сопрягались бинадально. Для этого проводился анализ решений уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$\frac{\mu}{\rho_{\text{бин}}} = \frac{a}{2RT} - \sqrt{\left(\frac{a}{2RT}\right)^2 - \frac{ab}{RT}}, \quad (2)$$

где a и b – константы уравнения Ван-дер-Ваальса для хлорида натрия.

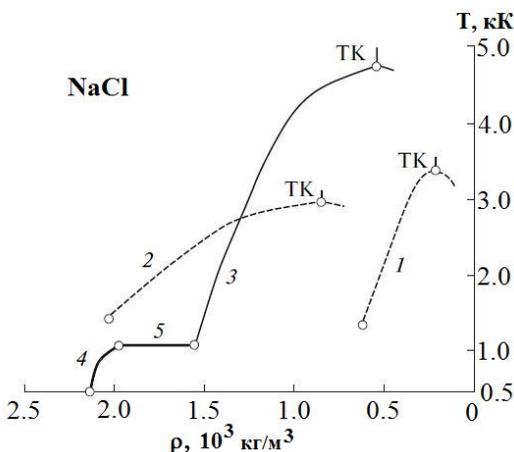
Из уравнения (2) для выбранных T можно найти $\rho_{\text{бин}}$ и, тем самым, определить положение бинодали.

Для определения критических параметров исследуемого соединения использовался расчет по методу Лидерсена [4].

Сначала, в первом приближении, по методу Лидерсена были получены: $T_{k1} = 3000 \text{ К}$, $\rho_{k1} = 850 \text{ кг/м}^3$.

Также в дополнение рассматривались критические параметры по Вершинину [5]:

$T_{k2} = 3400 \text{ К}$, $\rho_{k2} = 220 \text{ кг/м}^3$.



Анализ показал, что эти два набора данных не дают необходимого сопряжения критической точки и $\rho_{\text{ж}}$ (рисунок 5).

Однако расчет по методу Лидерсена допускает наличие интервала критических параметров. В соответствии с этим проводилось варьирование значений первого приближения. Переход в более высокотемпературную область, при условии соблюдения (1), позволяет найти второе приближение по методу Лидерсена, для которого уже возможно необходимое сопряжение критической точки и $\rho_{\text{ж}}$ (рисунок 5).

Рисунок 5. Построение бинодали для различных критических точек (ТК) хлорида натрия: 1 – по Вершинину, 2 – первое приближение по методу Лидерсена, 3 – второе приближение по методу Лидерсена; 4 – изменение плотности кристалла с температурой, 5 – прямая плавления

Для второго приближения по методу Лидерсена: $a = 4.9 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{м}^6 / \text{кмоль}^2$ и $b = 36.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{кмоль}$. В этом случае $T_k = 4700 \text{ К}$, $p_k = 136 \text{ МПа}$, $V_k = 0.108 \text{ м}^3 / \text{кмоль}$, $\rho_k = 540 \text{ кг/м}^3$.

Значения данных критических параметров хлорида натрия находятся в той же области, что и критические параметры иных соединений.

Исходя из этих результатов, на основе проведенного анализа, была построена базовая фазовая диаграмма хлорида натрия (рисунок 6).

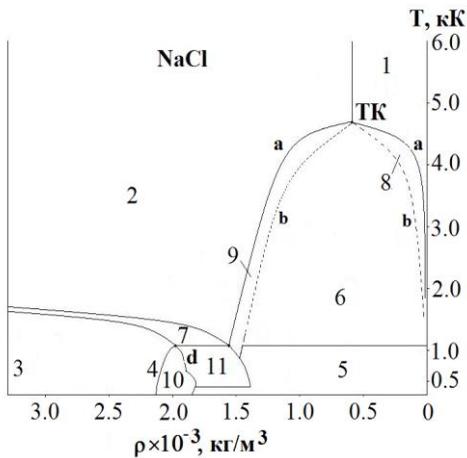


Рисунок 6. Базовая фазовая диаграмма хлорида натрия: области стабильного состояния (гомогенная система): 1 – газ, 2 – жидкость, 3 – кристалл, 4 – кривая изменения плотности кристалла с температурой; области стабильного состояния (гетерогенная система); 5 – твердое тело и газ, 6 – жидкость и газ, 7 – твердое тело и жидкость; метастабильные состояния; 8 – переохлажденный газ, 9 – перегретая жидкость, 10 – твердое тело, 11 – твердое тело и жидкость; границы фаз: а – бинодаль, b – спинодаль; ТК – критическая точка

Она компоновалась по областям фазовых состояний подобно фазовым диаграммам других материалов [6], и сопрягалась в соответствии с физическими характеристиками, тепловыми параметрами различных фаз и данными по критической точке, а также бинодали и спинодали соединения.

В случае значительного статического и динамического сжатия хлорида натрия на ФД соединения возникают дополнения (рисунок 7).

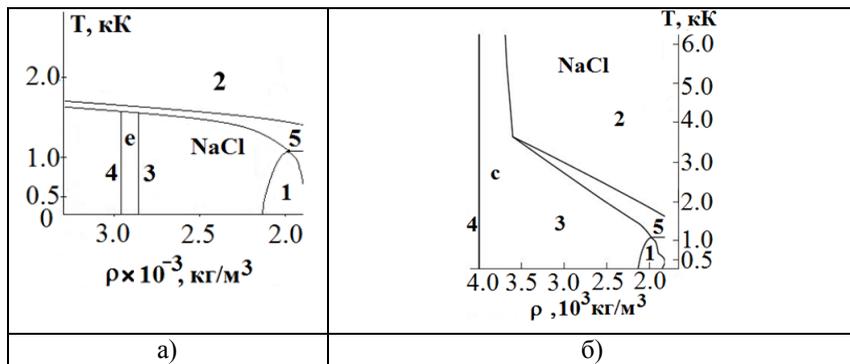


Рис. 7. Вид некоторых дополнительных областей фазовой диаграммы хлорида натрия при высоких давлениях: 1 – твердое тело, 2 – жидкость; 5 – твердое тело и жидкость. а) статические нагрузки менее 30 ГПа: e – область В1–В2 перехода, 3 – В1 фаза кристалла, 4 – В2 фаза кристалла; б) статические нагрузки более 200 ГПа и динамическое сжатие: c – граница фазового перехода диэлектрик – металл, 3 – твердое тело до фазового перехода; 4 – твердое тело после фазового перехода.

При статическом давлении в несколько десятков ГПа в ионных кристаллах может проходить структурный фазовый полиморфный В1–В2 переход, который должен быть отражен на фазовой диаграмме состояния (рисунок 7а). Когда в среде происходит В1–В2 переход, меняется тип решетки и возникает скачок плотности сжатого материала. С ростом температуры плотность хлористого натрия снижается, однако давление В1–В2 перехода растет, так что в целом плотность кристалла в области В1–В2 перехода не зависит от температуры.

В случае дальнейшего увеличения давления после полиморфного В1–В2 перехода при давлении сотни ГПа – единицы ТПа может быть реализован переход диэлектрик–металл (рис. 7б). Расчет показал, что при $p \geq 100$ ГПа (в случае статического сжатия) хлористый натрий может иметь плотность 4000 ± 100 кг/м³.

При подобных давлениях плотность сжатого кристалла так велика, что на диаграмме состояния этому переходу будет соответствовать не протяженная область, а прямая линия, которая не меняет своего наклона на диаграмме в области сжатого твердого тела вплоть до возникновения жидкой фазы (линия с на рисунке 7б).

Как показали опыты, у хлорида натрия динамическое сжатие можно осуществить до 400 ГПа без металлизации [7]. Это отражает ход области 5 на рисунке 7б.

Иные дополнения к базовой ФД, возникающие при $p \geq 2$ ТПа, показаны ниже.

В заключительной части работы внимание было обращено на тепловые явления и фазовые переходы, которые возникают в объеме и на поверхности хлорида натрия при высоких температурах. Для всестороннего анализа были рассмотрены фазовые траектории (ФТ) различных тепловых процессов на ФД этого ионного соединения.

На рис. 8 представлены ФТ ультрабыстрого изохорического прогрева при нормальном давлении (траектория I) и ФТ подобного процесса при сверхвысоком сжатии материала (траектория II).

После достижения T_m , начинается релаксация среды, ведущая к переходу фазовой траектории на бинодаль. Поскольку энтропия имеет на метастабильных состояниях относительный максимум, а потенциал Гиббса и свободная энергия имеют относительные минимумы [8], то изучаемый переход на бинодаль будет проходить по уравнению адиабатического процесса, согласно уравнению $VT^3 = \text{const}$.

Решение найденного уравнения в виде:

$$\rho_0 / T_m^3 = \rho_{\text{бин}} / T^3,$$

совместно с уравнением (2), описывающим бинодаль, позволяет определить конечную точку выбранной фазовой траектории на бинодали.

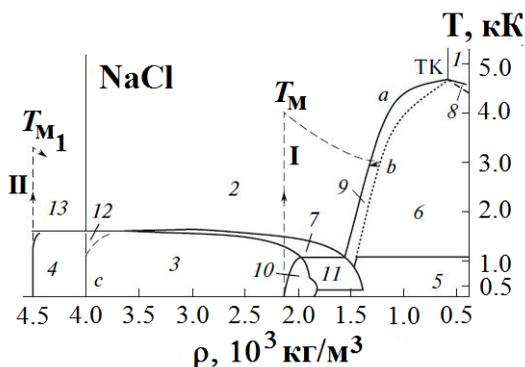


Рисунок 8. Фазовая диаграмма хлорида натрия при наличии металлической фазы за счет статического сжатия. Области стабильного состояния (гомогенная система): 1 – газ, 2 – жидкость; 3 – твердое тело до фазового перехода, 4 – твердое тело после фазового перехода – атомарный металлический кристалл; области стабильного состояния (гетерогенная система): 5 – твердое тело и газ, 6 – жидкость и газ, 7 – твердое тело и жидкость; метастабильные состояния: 8 – переохлажденный газ, 9 – перегретая жидкость, 10 – твердое тело, 11 – твердое тело и жидкость, 12 – твердое тело после фазового перехода – молекулярный металлический кристалл, 13 – жидкий металл; границы фаз: *a* – бинадаль, *b* – спинопаль, *c* – граница фазового перехода диэлектрик–металл; I – траектория ультрабыстрого изохорического нагрева при $p = 0.1$ МПа (T_M – наивысшая температура для такого перехода), II – фазовая траектория изохорического прогрета для среды в области металлической фазы (T_{M1} – наивысшая точка прогрета для такого процесса); ТК – критическая точка.

Далее от этой точки по бинадали начинается возврат к начальному состоянию $\rho = \rho_0 = 2165 \text{ кг/м}^3$.

При давлениях единицы-десятки ТПа, кроме возникновения металлического молекулярного кристалла (область 12 на рис. 8), может проходить диссоциация соединения, сопровождающаяся образованием металлического атомарного кристалла (область 4 на рисунке 8) и последующее значительное сжатие появляющегося атомарного вещества. Нагрев среды переводит атомарный металлический кристалл в жидкое металлическое состояние (область 13 на рис. 8).

Можно также отметить следующее: если $T_m < T_k$ (Рис. 8) и ФТ заканчивается в области перегретой жидкости (область 9 на ФД), то абляция сопровождается выносом с поверхности капелек жидкости, а если $T_m > T_k$ и ФТ попадает в область переохлажденного газа (область 8 на ФД), то абляция приводит к появлению газовой фазы материала вблизи поверхности.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации:

Исследование теплофизических процессов, возникающих при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов на хлорид натрия, проведенное в рамках диссертационной работы, позволило получить следующие результаты:

1. Впервые измерены пороги термомеханической абляции поверхности грани (100) хлорида натрия лазерными импульсами с длиной волны 800 нм и длительностью 40 ± 2 фс. Показано, что критическая напряженность электрического поля, равная 94 ± 2 МВ/см, хорошо согласуется с предсказанным значением.

2. Установлено, что для хлорида натрия зависимость порога лучевого разрушения от длительности лазерного импульса в логарифмическом масштабе может быть аппроксимирована рядом прямых с разным угловым коэффициентом. Это позволяет вычислять пороги термомеханической абляции, которая становится преобладающим механизмом разрушения при длительности лазерного импульса менее 30 пс.

3. Впервые определена зависимость глубины кратера на поверхности хлорида натрия от энергии импульсов лазерного излучения длительностью 40 фс. Для импульса с плотностью энергии 3.5 Дж/см^2 , при размере пятна повреждения 106×53 мкм, глубина кратера достигала 1.45 мкм, что значительно превосходит тот же показатель у металлов.

4. Найдено, что высокоинтенсивное лазерное облучение влияет на молекулярный состав поверхности хлорида натрия, на которой, по данным рентгеновской фото-электронной спектроскопии, обнаружен окисел натрия и наблюдается снижение взаимодействия натрия с другими компонентами верхних слоев ионного соединения.

5. Построена фазовая диаграмма хлорида натрия в широком интервале температур, на которой отражен структурный фазовый В1–В2 переход, а

также граница фазового перехода диэлектрик–металл. Показана возможность, используя фазовые траектории, изучить тепловые процессы, инициированные фемтосекундными лазерными импульсами.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.** Высокотемпературная фазовая диаграмма хлорида натрия // Письма в ЖТФ – 2011. – Т. 37 – Вып. 21 – С. 82–86 [Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** High-temperature phase diagram of sodium chloride / Technical Physics Letters – 2011. – V. 37, No 11 – P. 1027–1029] (из перечня ВАК).

2. **Гавашели Ю.О.**, Савинцев А.П. Расчет кривой фазового равновесия на диаграмме состояния хлорида натрия по уравнению Ван-дер-Ваальса и Бертелло // Известия КБГУ – 2011. – Т. 1, № 3. – С. 33–37 (из перечня ВАК).

3. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.** Фазовая диаграмма хлорида натрия при высоких давлениях, создаваемых в кристаллах короткими лазерными импульсами // Доклады РАН. – 2012. – Т. 445, № 4. – С. 396–397 [Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** Phase diagram for sodium-chloride crystals at high pressures produced by laser pulses of short duration / Doklady Physics. – 2012. – V. 57, No 8. – P. 291–293] (из перечня ВАК).

4. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.** Изучение фазовых траекторий, возникающих при облучении хлорида натрия короткими лазерными импульсами // Доклады РАН. – 2013. – Т. 452, № 4. – С. 379–381 [Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** Study of phase trajectories arising under irradiation of sodium chloride with short laser pulses / Doklady Physics. – 2013. – V. 58, No 10. – P. 411–412] (из перечня ВАК).

5. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.** Анализ фазовой диаграммы хлорида натрия при возникновении фазового перехода диэлектрик–металл в случае высокого сжатия // Доклады РАН. – 2014. – Т. 458, № 2. – С. 153–154 [Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** Analysis of the Phase Diagram of Sodium Chloride at the Dielectric-Metal Phase Transition in the Case of High Compression / Doklady Physics. – 2014. – V. 59, No 9. – P. 393–394] (из перечня ВАК).

6. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.**, Кяров А.Х. Изучение механизмов пробоя хлорида натрия в сильных электрических и лазерных полях // Известия КБГУ. – 2014. – Т. 4, № 1. – С. 72–75 (из перечня ВАК).

7. Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** Studies of the phase diagram of sodium chloride at high temperatures and pressures produced by femtosecond laser pulses // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 653. Art. Num. 012011 (из перечня ВАК).

8. **Гавашели Ю.О.**, Комаров П.С., Ашитков С.И., Савинцев А.П., Агранат М.Б. Исследование области разрушения хлорида натрия фемтосекундными лазерными импульсами // Доклады РАН. – 2015. – Т. 465, № 4. – С. 455–457 [Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.**, Komarov P.S., Ashitkov S.I., Aggranat M.B. Study of the destruction region of sodium chloride by femtosecond laser pulses / Doklady Physics. – 2015. – V. 663, No 4. – P. 455–457] (из перечня ВАК).

кундным лазером // Доклады РАН. – 2016. – Т. 471, № 5 – С. 531–532 [Gavasheli Y.O., Komarov P.S., Ashitkov S.I., Savintsev A.P., Agranat M.B. Investigation of a Sodium-Chloride-Damage Region by Femtosecond Laser // Doklady Physics. – 2016. – V. 61 – Is. 12 – P. 577–578] (из перечня ВАК).

9. **Гавашели Ю.О.**, Комаров П.С., Ашитков С.И., Савинцев А.П. Изучение оптического повреждения хлорида натрия ультракороткими лазерными импульсами // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – Вып. 11. С. 27–32 [Gavasheli Y.O., Komarov P.S., Ashitkov S.I., Savintsev A.P. Research on Optical Damage to Sodium Chloride by Ultrashort Laser Pulses / Technical Physics Letters. – 2016. – V. 42. – Is. 6. – P. 565–567] (из перечня ВАК).

10. Savintsev A.P. **Gavasheli Y.O.**, Kalazhokov Z.Kh., Kalazhokov Kh.Kh. X-ray photoelectron spectroscopy studies of the sodium chloride surface after laser exposure // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – V.774 – Art. Num. 012118 (из перечня ВАК).

11. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.**, Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. Анализ поверхностного слоя кратера термомеханической абляции хлорида натрия // Известия КБГУ. – 2016. – Т. 6, № 4. – С. 8–12 (из перечня ВАК).

12. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.** Анализ порогов оптического повреждения поверхности хлоридов калия и натрия фемтосекундными лазерными импульсами // Доклады РАН. – 2017. – Т. 476. № 5 – С. 509–511 [Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** Analysis of Thresholds of Optical Damage to the Potassium and Sodium Chloride Surface by Femtosecond Laser Pulses // Doklady Physics. – 2017. – V. 62 – Is. 10 – P. 454–456] (из перечня ВАК).

13. Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** Determination of thermomechanical ablation thresholds to sodium chloride when irradiated by femtosecond laser pulses // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 946 – Art. Num. 012006 (из перечня ВАК).

14. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.**, Дышеков А.А. Изучение области лучевого разрушения, возникающего при воздействии на поверхность хлорида натрия лазерных импульсов длительностью 40 фс // Известия КБГУ – 2018. – Т. 8, № 1. – С. 14–20 (из перечня ВАК).

15. Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.**, Kalazhokov Z.Kh., Kalazhokov Kh.Kh. Study of the potassium bromide surface after laser effects using x-rae photoelectron spetroscopy // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1147. Art. Num. 012072 (из перечня ВАК)/

16. Карпенко С.В., Кяров А.Х., **Пахунова (Гавашели) Ю.О.**, Савинцев А.П. Построение корректных межчастичных потенциалов в рамках метода функционала плотности // Физика экстремальных состояний вещества-2008: сб. статей / под ред. акад. В.Е. Фортова и др. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2008. – С. 40–42.

17. Savintsev A.P., Gavasheli D.Sh., **Gavasheli Y.O.** Destructions by Laser Beams of Ionic Crystals and Glasses // *Physics of Extreme States of Matter-2010* / Сб. статей / Под ред. акад. В.Е. Фортова и др. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2010. – Р. 143–145.

18. Савинцев А.П., Гавашели Д.Ш., **Гавашели Ю.О.** К вопросу о пробое плавленого кварца сфокусированными лазерными пучками // *Мат. III Межд. научно-техн. конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике»*. – 11–16 октября, 2010 г. – Нальчик: КБГУ, 2010. – С. 97–99.

19. Гавашели Д.Ш., **Гавашели Ю.О.**, Савинцев А.П. Моделирование лазерного нагрева кристаллического диэлектрика // *Мат. III Межд. научно-техн. конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике»*. – 11–16 октября, 2010 г. – Нальчик: КБГУ, 2010. – С. 157–159.

20. Savintsev A.P., Gavasheli D.Sh., **Gavasheli Y.O.** Study of Breakdown Mechanism of Fused Quartz by Focused Laser Beam // *Physics of Extreme States of Matter-2011* / Сб. статей / Под ред. акад. В.Е. Фортова и др. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2011. Р. 43–44.

21. **Гавашели Ю.О.**, Савинцев А.П. Расчет кривой фазового равновесия на диаграмме состояния каменной соли // *Мат. IV Межд. научно-техн. конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике»*. – 22–26 сентября, 2011 г. – Нальчик: КБГУ, 2011. – С. 55–59.

22. Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** Study of breakdown mechanism of optically transparent dielectrics by focused laser beams // *Physics of Extreme States of Matter-2012* / Сб. статей / под ред. акад. В.Е. Фортова и др. – Черногловка: ИПХФ РАН, 2012. Р. 104–105.

23. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.** Анализ высокотемпературной фазовой диаграммы хлористого натрия // *Тр. II Межд. междисциплинар. симп. «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»*. 18–23 сентября 2012 г. – Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2012. – С. 185–187.

24. Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** Radiation Resistance of Sodium Chloride for Short Laser Pulses // *Physics of Extreme States of Matter-2013* / Сб. статей / Под ред. акад. В.Е. Фортова и др. – М.: Granica, 2013. – Р. 36–37.

25. Gavasheli D.Sh., Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** Modeling of Laser Destruction of Disordered Porous Media // *Physics of Extreme States of Matter-2013* / Сб. статей / Под ред. акад. В.Е. Фортова и др. – М.: Granica, 2013. – Р. 37–39.

26. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.** Анализ высокотемпературной фазовой диаграммы хлористого натрия // *Тр. III Межд. междисциплинар. симп. «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»*. 17–21 сентября 2013 г. – Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013. – С. 189–191.

27. Savintsev A.P., **Gavasheli Y.O.** Consideration of processes of heat exchange in ionic crystals // *Physics of Extreme States of Matter-2014* / Сб. статей / под ред. акад. В.Е. Фортова и др. – М.: Granica, 2014. – P. 133–134.

28. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.** Разрушение плавленного кварца при засветке образцов интенсивным импульсным лазерным излучением // *Мат. VI Межд. научно-техн. конф. «Микро- и нанотехнологии в электронике»*. – 1–6 июня, 2014 г. – Нальчик: КБГУ, 2014 г. – С. 164–166.

29. Савинцев А.П., **Гавашели Ю.О.** Изучение высокотемпературной фазовой диаграммы хлорида натрия // Сб. докл. XIV Всерос. конф. (с межд. участием) по теплофизическим свойствам веществ, Том 2. – 15–17 октября 2014 г. – Казань: Отечество, 2014. – С. 95–96.

Цитируемая литература

1. Ашитков С.И., Комаров П.С., Овчинников А.В., Струлёва Е.В., Агранат М.Б. Динамика деформации и откольная прочность алюминия при однократном воздействии фемтосекундного лазерного импульса // *Квантовая электроника*. – 2013. – Т. 43, № 3. – С. 242–245.
2. Карпенко С.В., Савинцев А.П., Темроков А.И. Об аномальном поведении поверхностных характеристик некоторых ионных кристаллов при высоких давлениях // *Доклады РАН*. – 2008. – Т. 419, № 2. – С. 179–183.
3. Вовченко В.И., Красюк И.К., Семенов А.Ю. Абляционные и динамические характеристики лазерного воздействия на плоские мишени // *Тр. ин-та общей физики АН СССР*. – 1992. – Т. 36. – С. 129–201.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
5. Вершинин Ю.Н. Электронно-тепловые и детонационные процессы при электрическом пробое твердых диэлектриков. – Екатеринбург: изд-во УрО РАН, 2000. – 259 с.
6. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков Н.Ю., Итина Т.Е., Левашов П.Р., Поварницын М.Е., Хищенко К.В., Булгаков А.В. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: изд-во Институт теплофизики СО РАН, 2009. - 462 с.
7. Ударные волны и экстремальные состояния вещества / под ред. В.Е. Фортова, Л.В. Альтшулера, Р.Ф. Трунина, А.М. Фунтикова. – М.: Наука, 2000. – 425 с.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – Ч. 1. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 616 с.