

Оптоакустическое исследование и моделирование оптических свойств композитов циклотриметилентринитрамин-ультрадисперсные частицы никеля

© Б.П. Адуев¹, Д.Р. Нурмухаметов¹, А.А. Звеков¹, Н.В. Нелюбина¹, С.А. Созинов¹,
А.В. Каленский^{2,¶}, М.В. Ананьева², Е.В. Галкина²

¹ Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
650000 Кемерово, Россия

² Кемеровский государственный университет,
650000 Кемерово, Россия

¶e-mail: kriger@kemsu.ru

Поступила в редакцию 20.11.2019 г.

В окончательной редакции 27.12.2019 г.

Принята к публикации 13.01.2020 г.

Экспериментально получены оптоакустические сигналы, инициируемые импульсным лазерным излучением (длительность импульса на полувысоте 14 ns) с длиной волны 532 nm в прессованных композитах циклотриметилентринитрамин (RDX)-ультрадисперсные частицы никеля, и определены их наблюдаемые показатели поглощения излучения при значениях среднего радиуса частиц 40, 60, 80 и 140 nm. Показано, что зависимость экспериментального показателя поглощения от радиуса частиц при постоянной массовой доле немонотонная. Результаты интерпретировались в рамках теории переноса монохроматического излучения. Показано, что согласно экспериментальных и рассчитанных значений показателя поглощения прессованных таблеток RDX-ультрадисперсные частицы никеля различного радиуса достигается при учете остаточной пористости образца. Оценены средний радиус пор и их концентрация.

Ключевые слова: оптоакустическая спектроскопия, ультрадисперсные частицы металлов, RDX, уравнение переноса излучения.

DOI: 10.21883/OS.2020.05.49327.313-19

Введение

Исследование оптических свойств наноразмерных систем является одной из основных задач современной оптики и спектроскопии. В работах последнего десятилетия акцент сместился от рассмотрения систем, состоящих из отдельных однородных наночастиц шарообразной формы, к исследованию эллипсоидов [1,2], цилиндров [2,3], прямоугольных параллелепипедов [4], димеров и тримеров [1,5], цепочек наночастиц [6–8], двух- [5,9–11] и трехслойных частиц типа ядро-оболочка [12]. Сформулированы и апробированы подходы к моделированию спектральных свойств систем, содержащих частицы со сложной структурой [1,2,5–9,12].

Оптические характеристики ультрадисперсных частиц существенно изменяются при получении наноматериалов, поэтому возникает задача их определения в исполнительных устройствах на основе измеряемых оптических свойств функциональных материалов. В работах [13,14] предложены методы обработки результатов измерений оптических свойств систем, состоящих из прозрачной матрицы и частиц металлов, отстоящих друг от друга на расстояние, значительно превышающее длину волны, с использованием подходов диффузного отражения и пропускания, которые позволяют опреде-

лить параметры содержащихся в них частиц. Схема использованного алгоритма приведена на рис. 1. Блок 1 включает формулировку модели процесса рассеяния и поглощения излучения ультрадисперсными частицами, которая учитывает форму и природу частиц, однородность или структурированность, оптические константы материалов и длину волны излучения. В блоке 2 используется теория Ми и ее модификации для расчета оптических свойств частиц, которые зависят от значений комплексного показателя преломления металла и показателя преломления матрицы при используемых длинах волны и температуре [14–16]. В ряде случаев добавляется блок 2а, в котором учитывается распределение геометрических параметров наносистемы, например, радиусов частиц или толщины диэлектрической оболочки [13,15]. В блоке 3 проводится вычисление показателей поглощения и рассеяния элементарного объема среды с учетом концентрации частиц, а также фазовой функции и среднего косинуса угла рассеяния. В блоке 4 моделируется процесс переноса излучения в рассматриваемом образце, и рассчитываются его оптические свойства с учетом многократного рассеяния света: коэффициенты коллимированного и диффузного пропускания и отражения, распределение поглощенной мощности по глубине образца. Если в качестве экс-

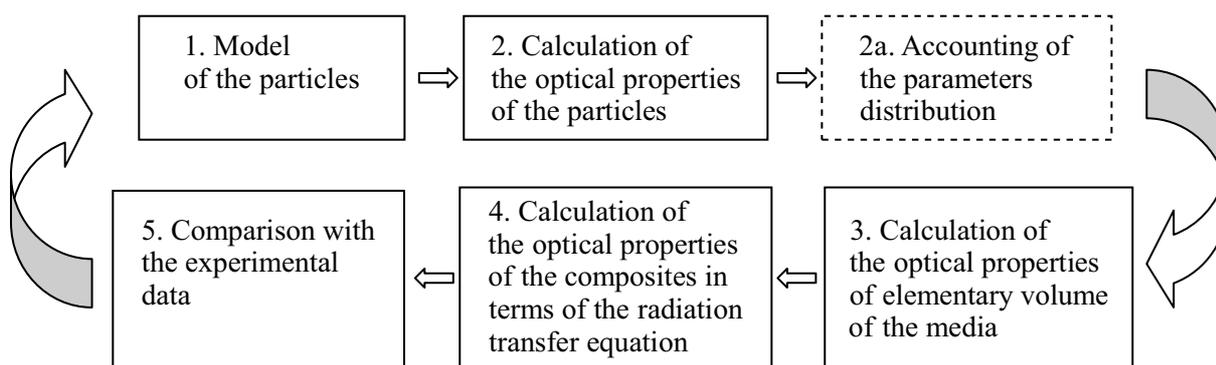


Рис. 1. Схема алгоритма определения оптических свойств наночастиц на основе результатов измерений оптических характеристик композита.

периментальных данных для решения обратной задачи используются только значения коэффициента коллимированного пропускания света, блок 4 не является обязательным [16]. В блоке 5 проводится сравнение результатов эксперимента и расчета, на основании которого корректируются параметры модели процесса переноса излучения, например, характерные размеры частицы или комплексный показатель преломления материала ультрадисперсных частиц [13,16]. Цикл повторяется до достижения удовлетворительного согласия результатов расчета и эксперимента. Алгоритм может быть реализован сразу для нескольких длин волн [17] или широкого спектрального диапазона [16].

Значительная часть элементов данного алгоритма использовалась при моделировании оптических свойств снега с вкраплениями сажи [18], композитов пентаэритрит тетранитрат (PETN)-наночастицы алюминия [13] и циклотриметилентринитрамин (RDX)-наночастицы алюминия типа металлическое ядро-оксидная оболочка [14] и металлическое ядро-воздушная оболочка, связанная с остаточной пористостью материала [15]. Таким образом, данная методика обеспечивает решение прямой и обратной задач спектроскопии систем, содержащих частицы металлов в непоглощающей свет матрице, на количественном уровне.

В процитированных работах в качестве экспериментальных данных использовались результаты фотометрических измерений коэффициентов пропускания и отражения. В случае образцов с большой оптической плотностью более удобными становятся фототермические методы исследования, такие как термическое зеркало [19] и оптоакустическая спектроскопия [20–22]. В работе [23] предложена методика моделирования оптоакустических сигналов, инициируемых лазерным импульсом в поглощающей среде с упругим рассеянием излучения. Цель настоящей работы: экспериментальное исследование оптических свойств композитов RDX-ультрадисперсные частицы никеля методами оптоакустической спектроскопии с определением особенностей поглощения и рассеяния света в данной системе.

Композиционный материал RDX-никель выбран в качестве объекта исследования, так как ранее показана перспективность использования подобных систем в качестве капсульных составов оптических детонаторов [24]. Оптические свойства композитов RDX-алюминий были ранее исследованы в [15]. Введение частиц в материал повышает его способность к поглощению электромагнитного излучения и таким образом сенсibiliзирует лабильную матрицу. Ультрадисперсные частицы никеля лучше поглощают излучение основной и второй гармоник неодимового лазера [25,26], что позволяет предположить наличие у состава RDX-никель чувствительности к воздействию лазерного импульса, сопоставимой с чувствительностью, полученной для составов RDX-алюминий.

Оптоакустическая спектроскопия является общепринятым способом исследования оптических свойств материалов. Она показала свою применимость при измерении малых концентраций газов в воздухе [27,28], определении оптических свойств материалов с сильным поглощением света [20,29] и высокопористых образцов [30]. В биомедицинской области развиваются методы оптоакустической томографии для диагностики онкологических заболеваний [31].

Методика эксперимента

Экспериментальные образцы представляли собой прессованные таблетки на основе RDX с добавками ультрадисперсных частиц никеля. Использовался порошок RDX с узким гранулометрическим распределением, в максимуме распределения размер составляет $1-2 \mu\text{m}$ [14].

Ультрадисперсный порошок никеля был получен Р.П. Колмыковым восстановлением хлорида никеля гидразингидратом в водном растворе [32] и характеризуется очень широким распределением по размерам. Для выделения фракций с различными средними радиусами и более узким распределением использовалась седиментационная техника в водной среде в поле силы тяжести.

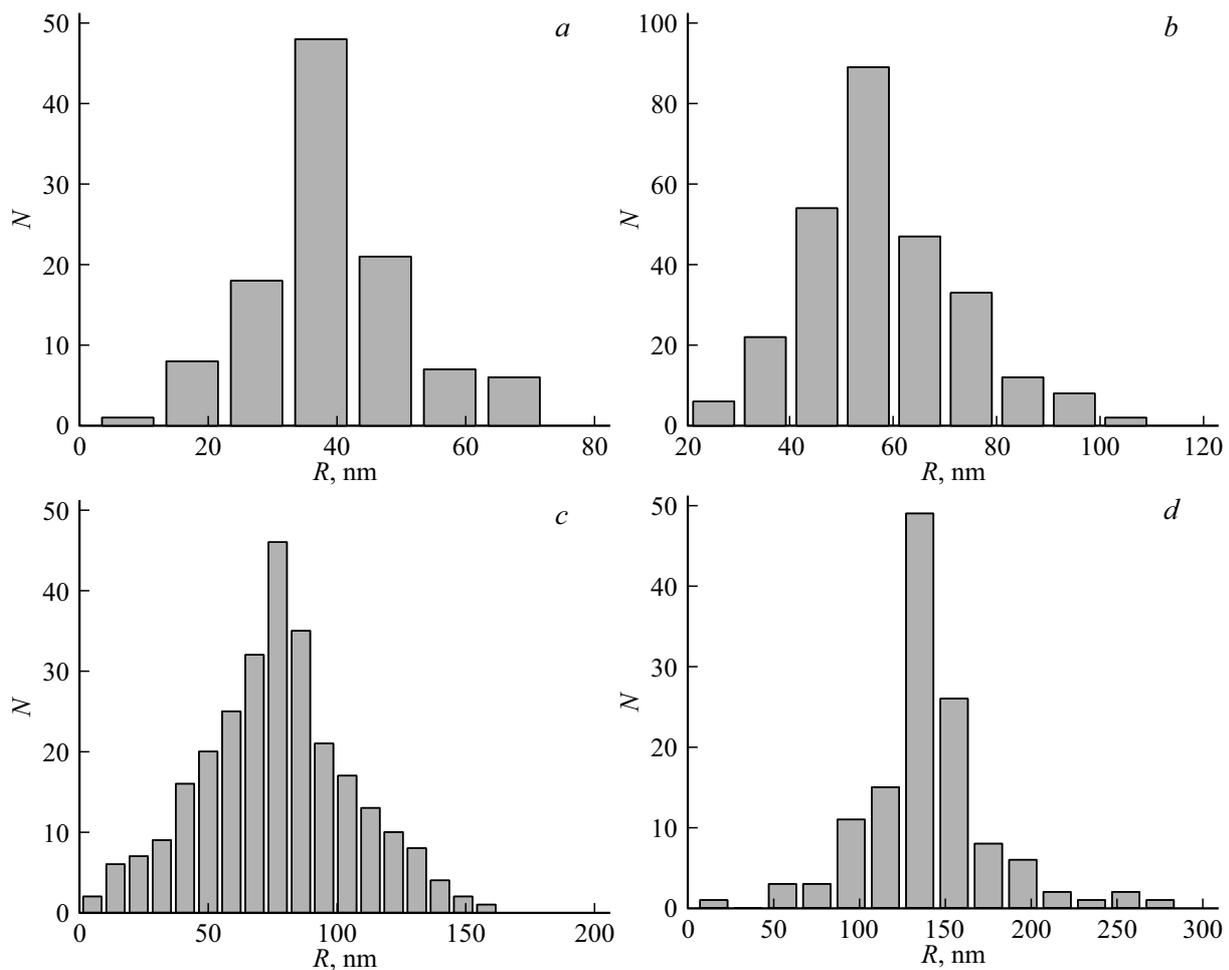


Рис. 2. Распределения частиц никеля по радиусам в образцах со средними радиусами 40 (a), 60 (b), 80 (c), 140 nm (d), использованных для приготовления прессованных композитов RDX-Ni.

В результате варьирования условий были получены 4 партии порошков ультрадисперсных частиц никеля со средними радиусами 40, 60, 80 и 140 nm. Гистограммы распределения частиц по радиусам приведены на рис. 2.

Экспериментальные образцы готовились следующим образом. В порошок RDX добавлялся порошок ультрадисперсных частиц никеля до получения нужной массовой доли. Смесь помещалась в четыреххлористый углерод и перемешивалась в ультразвуковой ванне для получения равномерного распределения частиц в объеме смеси. После этого проводили испарение четыреххлористого углерода, сушку смеси и отбирали навеску образца, значение которой составляло 12.7 ± 0.3 mg. Образцы прессовались с применением пресс-формы в медной пластине толщиной 1 mm, в центре которой имелось отверстие диаметром 3 mm с массовой долей наночастиц 0.05%. При прессовании давление поднималось в течение 30 min до значения 1.8 GPa. В результате прессования в центре пластины получали образец с плотностью, близкой к плотности монокристалла (1.80 ± 0.02 g/cm³), диаметром 3 mm и толщиной 1 mm. Методика приготовления образцов аналогична

используемой в [14] для приготовления прессованных таблеток RDX-ультрадисперсные частицы алюминия и PETN-частицы алюминия, никеля или железа [13,24,25].

Для возбуждения оптоакустических сигналов использовалось излучение импульсного YAG:Nd³⁺-лазера LQ929 (SOLAR Laser Systems, Минск), работающего в режиме модуляции добротности. Длительность импульса τ_i составляла 14 ns. Использовалось излучение второй ($\lambda = 532$ nm) гармоники лазера. Плотность энергии в импульсе составляла 30 mJ/cm². Выбранное значение плотности энергии, во-первых, позволяет получать надежно измеряемые оптоакустические сигналы, а во-вторых, является достаточно малым и не вызывает повреждения образцов. Измерение оптоакустических (ОА) сигналов импульсным ОА методом проводилось по схеме с прямой регистрацией [33] (рис. 3). Основная часть излучения фокусировалась линзой 3 на образец 4 в медной пластине. Диаметр лазерного пучка на поверхности образца составлял 2 mm с однородным распределением интенсивности. Образец находился в акустическом контакте через дюралюминиевую акустическую задержку 5 с пьезопреобразователем 6, изготовленным

из керамики ЦТС-19 (диаметром 8 mm, толщиной 4 mm, с напыленными серебряными электрическими контактами). Часть энергии лазерного излучения светоделительной пластиной 7 отводилась на калиброванный фотодиод для контроля энергии импульса. Энергия лазерного излучения определялась с помощью пирозлектрического измерителя энергии PE50BF-C (Ophir® Photonics). Нестабильность энергии инициирующего импульса не превышала 3%. Воздействие излучения производилось на открытую поверхность образцов. Сигнал с пьезопреобразователя регистрировался цифровым осциллографом 9 LeCroy WJ332A (полоса пропускания 350 MHz, частота дискретизации 2 GHz). Синхронизация элементов установки осуществлялась внутренним генератором блока управления лазера.

Результаты эксперимента

На рис. 4, а представлены начальные участки экспериментальных оптоакустических сигналов, инициируемых излучением второй гармоники импульсного неодимового лазера в прессованных композитах RDX-ультрадисперсные частицы никеля, которые отражают распределение тепловых источников в среде [20]. Все зависимости на начальном участке от 5 до 50% амплитуды могут быть удовлетворительно описаны экспоненциальными функциями (рис. 4, б). Из сравнения зависимостей следует, что эффективные константы нарастания сигнала, равные коэффициенту наклона прямой в полулогарифмических координатах, отличаются, составляя 18.7, 22.2, 17.3 и $9.9 \mu\text{s}^{-1}$ для добавок ультрадисперсных частиц никеля со средним радиусом 40, 60, 80 и 120 nm соответственно. Скорости звука в образцах различаются слабо, составляя $3.0 \pm 0.3 \text{ km/s}$. Значение скорости звука согласуется со значением скорости распространения продольных колебаний в кристаллах RDX [34]. Показатель поглощения в рамках использованного варианта оптоакустического метода определяется как отношение эффективной константы нарастания оптоакустического сигнала к скорости звука в среде. Полученные значения показателя поглощения композитов приведены на рис. 5. Характерная погрешность составляет 10%, определяясь в основном точностью оценки скорости звука в конкретном образце.

Методика расчета

Моделирование поглощения электромагнитного излучения в композите проводилось в рамках одномерного уравнения переноса излучения в виде [15,23,35]

$$\xi \frac{dI(x, \xi)}{dx} = -I(x, \xi) + \frac{\Lambda}{2} \int_{-1}^1 I(x, \xi') \chi(\xi, \xi') d\xi', \quad (1)$$

где $x = \mu z$ — безразмерная координата, $\xi = \cos \theta$ — косинус сферического угла между нормалью к передней

границе и направлением визирования, $I(\tau, \xi)$ — освещенность в точке x в направлении ξ , $\Lambda = \mu_{\text{sca}}/\mu$ — альbedo однократного рассеяния света, $\chi(\xi)$ — фазовая функция рассеяния. Величины μ , Λ и функция $\chi(\xi)$ зависят от природы и концентрации центров рассеяния излучения в образце. Направление падающего излучения в соответствии с условиями эксперимента совпадало с нормалью к поверхности образца. Результаты решения уравнения (1) будут представлены в безразмерных единицах, что позволяет далее рассматривать падение на поверхность пучка единичной интенсивности.

Для решения уравнения (1) использовался метод сферических гармоник, заключающийся в разложении угловой составляющей освещенности по полиномам Лежандра (P_l). Решение $I(x, \xi)$ разбивалось на диффузную $I_s(x, \xi)$ и коллимированную $I_0(x, \xi)$ составляющие: $I = I_0 + I_s$, учитывающие излучение, поглотившееся в первом акте взаимодействия со средой и испытавшее не менее одного акта рассеяния соответственно. Коллимированная составляющая освещенности имеет вид [23]

$$I_0 = (1 - R_f) \exp(-x) \delta(\xi - 1), \quad (2)$$

где R_f — френелевский коэффициент отражения света, падающего перпендикулярно поверхности. Система уравнений для коэффициентов разложения $C_m(x)$ диффузной составляющей освещенности I_s по полиномам Лежандра выглядит [23] следующим образом:

$$\frac{1}{2m+1} \left[(m+1) \frac{dC_{m+1}}{d\tau} + m \frac{dC_{m-1}}{d\tau} \right] + \left(1 - \frac{\Lambda \chi_m}{2} \right) C_m = (1 - R_f) \frac{\lambda \chi_m}{2} \exp(-x), \quad (3)$$

где χ_m — коэффициенты разложения индикатрисы рассеяния по полиномам Лежандра.

Матричная запись френелевских граничных условий для системы уравнений (3) имеет вид [13–15,23]

$$\sum_{m=0}^N R_{im} C_m(0) = 0, \quad (4)$$

где матричные элементы определяются через френелевскую угловую зависимость энергетического коэффициента отражения $R(\xi)$ [13–15,23]:

$$R_{im} = \frac{2m+1}{2} \int_0^1 P_m(\xi) [1 - (-1)^m R(\xi)] P_l(\xi) d\xi.$$

Решение системы (3) можно представить [23] в виде

$$C_m(x) = \sum_l a_{ml} \tilde{C}_l \exp(-\gamma_l x) + G_m \exp(-x), \quad (5)$$

где суммирование ведется только по собственным векторам с положительными собственными значениями γ_l [36]. Второе слагаемое в (5) представляет собой

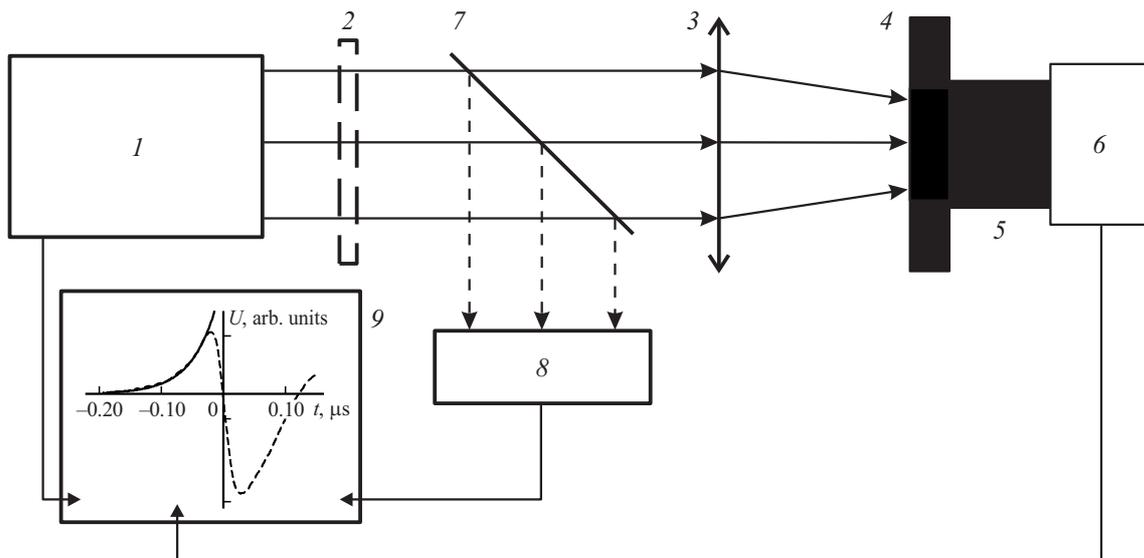


Рис. 3. Схема экспериментальной установки. 1 — YAG:Nd³⁺-лазер, 2 — нейтральные светофильтры, 3 — фокусирующая линза, 4 — образец в медном держателе, 5 — акустическая задержка, 6 — пьезопреобразователь, 7 — светоделительная пластина, 8 — фотодиод, 9 — осциллограф.

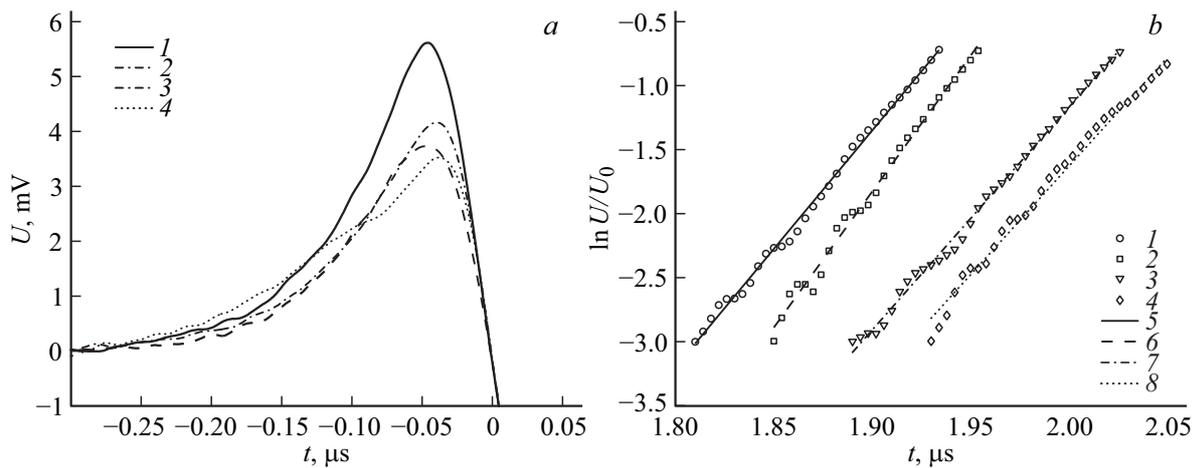


Рис. 4. (а) Экспериментальные оптоакустические сигналы в образцах RDX-ультрадисперсные частицы никеля со средними радиусами 40 (1), 60 (2), 80 (3), 140 nm (4), (б) их начальные участки в полулогарифмических координатах вместе с аппроксимацией линейными зависимостями (5–8 соответственно) в зависимости от времени.

частное решение системы неоднородных уравнений (3) с коэффициентами

$$G_m = -(1 - R_f)\Lambda \sum_{m=0}^N [\delta_{pm} + A_{pm}]^{-1} B_m, \quad (6)$$

где используются обозначения

$$A_{pm} = - \left[\frac{p+1}{2p+1} \delta_{p,p+1} + \frac{p}{2p+1} \delta_{p,p'-1} \right]^{-1} \times \left[\left(1 - \frac{\Lambda \chi_m}{2} \right) \delta_{p'm} \right],$$

$$B_m = \left[\frac{m+1}{2m+1} \delta_{m,m'+1} + \frac{m}{2m+1} \delta_{m,m'-1} \right]^{-1} \left[\frac{\chi_{m'}}{2} \right].$$

Общее решение системы однородных уравнений, соответствующих (3), связано с первым слагаемым в правой части (5), которое записано в виде разложения по собственным векторам a_{ml} с соответствующими собственными числами γ_l . Граничные условия (4) образуют переопределенную систему из $N + 1$ уравнений, для решения которой использовался метод наименьших квадратов. В результате для коэффициентов \tilde{C}_l получаем следующее уравнение, записанное в матричной форме [23]:

$$\tilde{C} = -[(Ra)^T (Ra)]^{-1} (Ra)^T (RG), \quad (7)$$

где в матрице a оставлены только собственные векторы с положительными собственными значениями, между со-

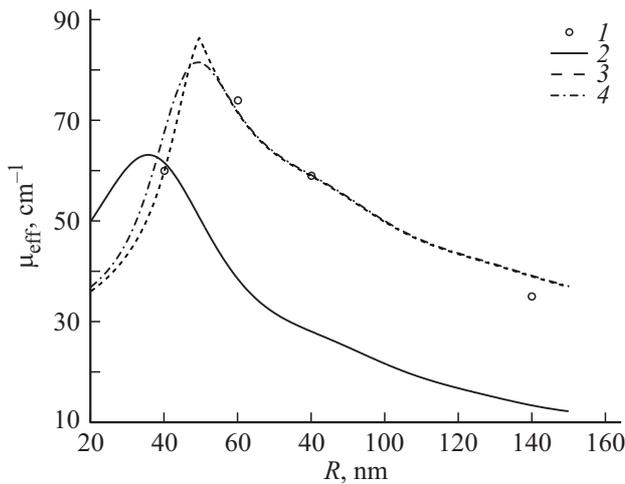


Рис. 5. Влияние радиуса наночастиц никеля на показатель поглощения композитов RDX-никель: 1 — экспериментальные данные, полученные оптоакустическим методом, 2 — расчет в пренебрежении порами, 3 — расчет с учетом пор радиуса 49.5 нм и концентрацией $1.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, 4 — расчет при тех же значениях средней концентрации и радиусе пор с дисперсией 10 нм.

множителями в (7) производится операция матричного умножения.

Коэффициенты разложения освещенности по полиномам Лежандра на границе $C_m(0)$ позволяют определить коэффициент отражения:

$$\rho = \left(\sum_{m=0}^N (-1)^m C_m(0) \xi_m + R_f \right), \quad (8)$$

где

$$\xi_m = \frac{2m+1}{2} \int_0^1 P_m(\xi) [1 - R(\xi)] \xi d\xi.$$

Распределение плотности поглощаемой мощности, нормированной на плотность мощности, падающей на поверхность, имеет вид

$$A(z) = \mu(1 - \Lambda) [C_0(z) + (1 - R_f) \exp(-\mu z)]. \quad (9)$$

Для расчета эффективного показателя поглощения μ_{eff} зависимость $A(z)$ аппроксимировалась экспоненциальной функцией на участке от 5% до 50% амплитуды. Данная величина количественно характеризует профиль поглощения излучения с учетом его многократного рассеяния в образце.

Моделирование зависимости $\mu_{\text{eff}}(R)$

Рассмотрим возможности интерпретации полученных зависимостей измеренного показателя поглощения от радиуса частиц. На рис. 6,а приведены рассчитанные в рамках теории Ми зависимости оптических

свойств ультрадисперсных частиц никеля на длине волны 532 нм (комплексный показатель преломления $1.7374 - 3.1490i$ [37]) в матрице RDX (показатель преломления 1.594 [14,38]) от их радиуса. Наибольший коэффициент эффективности поглощения $\sigma_{\text{abs}}(R)/(\pi R^2)$, равный 2.287, имеют частицы с радиусом 39 нм, при этом коэффициент эффективности рассеяния составляет 1.203. Коэффициент эффективности рассеяния возрастает в области 25–50 нм, слабо отклоняясь от значения 2 при больших радиусах. Наибольший коэффициент эффективности ослабления проявляют частицы с радиусом 48 нм. Фазовая функция рассеяния излучения для частиц с радиусом менее 60 нм слабо анизотропная.

На рис. 7,а показаны рассчитанные распределения поглощенной энергии в образце при четырех значениях радиуса частиц. Распределения могут быть удовлетворительно описаны экспоненциальными функциями с эффективными показателями поглощения 61.6, 38.5, 28.0 и 13.3 см^{-1} при радиусе частиц 40, 60, 80 и 140 нм соответственно. Рассчитанная с использованием уравнения переноса излучения зависимость эффективного показателя поглощения от радиуса ультрадисперсных частиц никеля в матрице RDX приведена на рис. 5. Наибольший эффективный показатель поглощения наблюдается при радиусе частиц 37 нм, что близко к положению максимума функции $\sigma_{\text{abs}}(R)/(\pi R^2)$. В соответствии с результатами расчета следует ожидать уменьшение эффективного показателя поглощения композитов при росте радиуса частиц ($R > 40 \text{ нм}$), в то же время экспериментальная зависимость в данной области радиусов немонокотонная.

Порошок RDX обладает плохой способностью к спрессовыванию. Прессованные таблетки RDX, не содержащие ультрадисперсных частиц металлов, непрозрачны в отличие от прессованных образцов PETN. Поры, находящиеся в объеме образца, способны не только приводить к увеличению показателя рассеяния [14], но и влиять на оптические свойства наночастиц при их попадании в поры [15,39]. На рис. 6,б приведены рассчитанные зависимости коэффициентов эффективности поглощения и рассеяния света с длиной волны 532 нм от радиуса частиц никеля в воздухе. Максимальный коэффициент эффективности поглощения 1.411 наблюдается в воздушной среде при радиусе частиц 72.3 нм, а первый максимум на зависимости коэффициента эффективности рассеяния 2.357 наблюдается при радиусе частиц никеля 90.9 нм.

Адаптируем методику моделирования оптических свойств композитов RDX-частицы алюминия с учетом пор [15] для расчета оптических свойств композитов RDX-частицы никеля. Для расчета фазовой функции рассеяния, коэффициентов эффективности ослабления и рассеяния света на отдельных ультрадисперсных частицах и порах использовалась теория Ми [1,40]. Частица металла, находящаяся внутри поры, рассматривалась как двуслойная концентрическая сфера (металлическое ядро–воздушная оболочка). В этом случае для расчета оптических свойств применялась теория Адена-

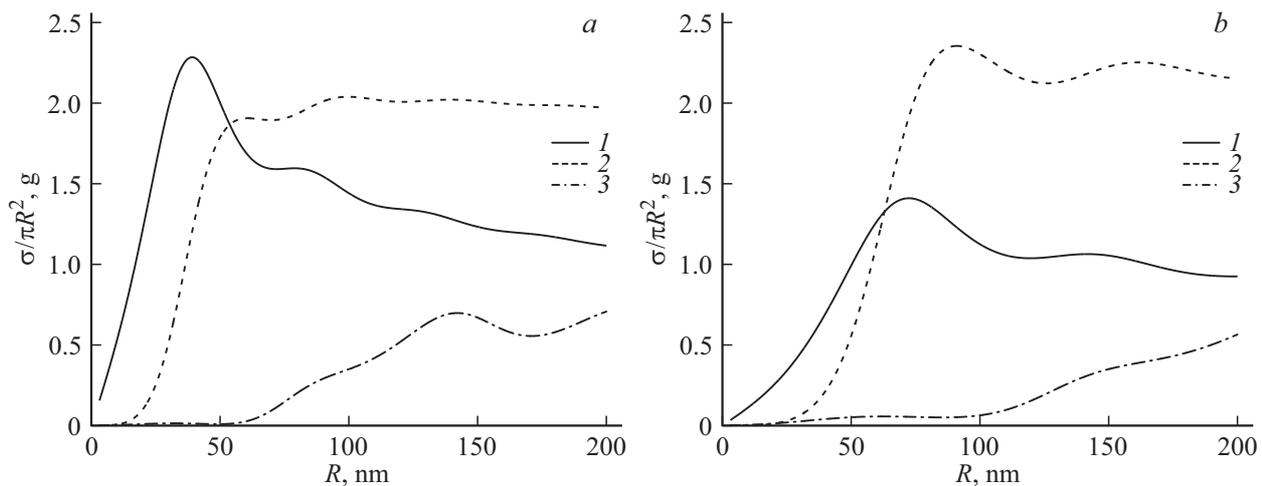


Рис. 6. Рассчитанные в рамках теории Ми зависимости коэффициентов эффективности поглощения (1) и рассеяния света (2) и модуль среднего косинуса угла рассеяния (3) излучения от радиуса наночастиц никеля в матрице RDX (a) и в воздухе (b) при длине волны 532 nm.

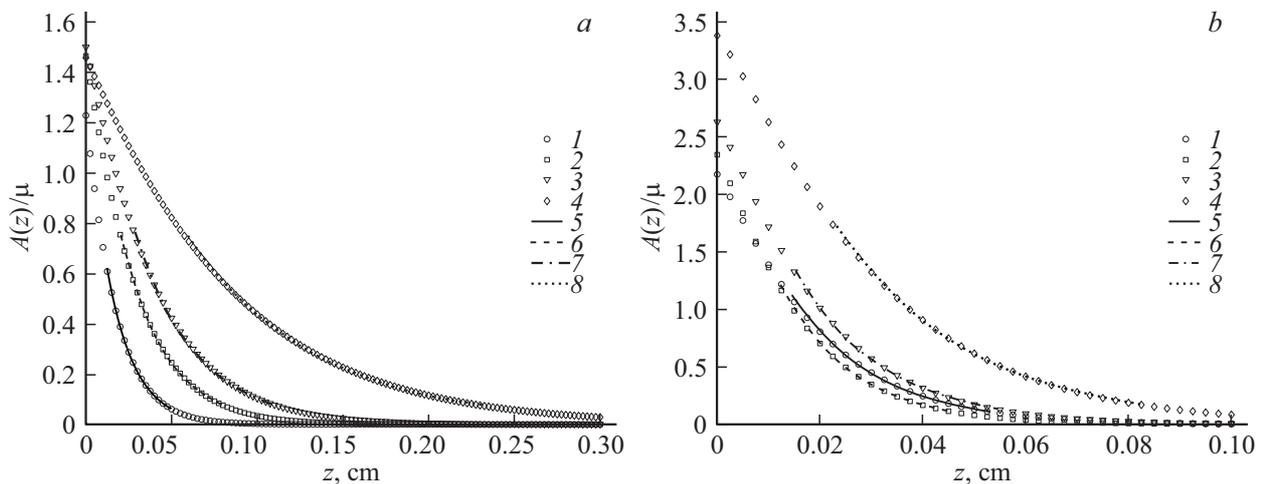


Рис. 7. Рассчитанные распределения поглощенной энергии в композите RDX-Ni при радиусе наночастиц 40 (1), 60 (2), 80 (3), 140 (4) nm без учета пор (a) и при наличии пор с радиусом 49.5 nm и концентрацией $1.3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (b). Кривыми 5–8 показано описание участка зависимости экспоненциальной функцией.

Керкера [41]. Данные подходы ранее апробированы при моделировании оптических свойств наночастиц с оболочкой пара [39] и композитов RDX-ультрадисперсные частицы алюминия [14,15].

Предполагалось, что пористую структуру образца можно описать двумя параметрами: концентрацией пор и средним радиусом поры. Считалось, что в поре может разместиться только одна ультрадисперсная частица. Если концентрация частиц меньше, чем пор, дополнительно учитывалось рассеяние света на незаполненных порах. В противоположном случае все поры считались заполненными, и учитывалось поглощение и рассеяние света или на частицах металла в матрице RDX, или (в зависимости от соотношения радиусов металлической частицы и поры) на наночастицах металла с оболочкой поры в матрице RDX. Для расчета оптических свойств

элементарного объема среды (показателей ослабления μ и рассеяния μ_{sca} , а также фазовой функции рассеяния χ) использовались выражения (10)–(12) соответственно:

$$\mu = \begin{cases} n_{\text{Ni}} + \sigma_{\text{Ni}} + (n_p - n_{\text{Ni}})\sigma_p, & n_p \geq n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} \geq R_p; \\ n_{\text{Ni}} + \sigma_{\text{Ni}p} + (n_p - n_{\text{Ni}})\sigma_p, & n_p \geq n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} < R_p; \\ n_p + \sigma_{\text{Ni}p} + (n_{\text{Ni}} - n_p)\sigma_{\text{Ni}}, & n_p < n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} < R_p; \\ n_{\text{Ni}}\sigma_{\text{Ni}}, & n_p < n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} \geq R_p, \end{cases} \quad (10)$$

$$\mu_{\text{sca}} = \begin{cases} n_{\text{Ni}} + \sigma_{\text{Ni}}^{\text{sca}} + (n_p - n_{\text{Ni}})\sigma_p^{\text{sca}}, & n_p \geq n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} \geq R_p; \\ n_{\text{Ni}} + \sigma_{\text{Ni}p}^{\text{sca}} + (n_p - n_{\text{Ni}})\sigma_p^{\text{sca}}, & n_p \geq n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} < R_p; \\ n_p + \sigma_{\text{Ni}p}^{\text{sca}} + (n_{\text{Ni}} - n_p)\sigma_{\text{Ni}}^{\text{sca}}, & n_p < n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} < R_p; \\ n_{\text{Ni}}\sigma_{\text{Ni}}^{\text{sca}}, & n_p < n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} \geq R_p, \end{cases} \quad (11)$$

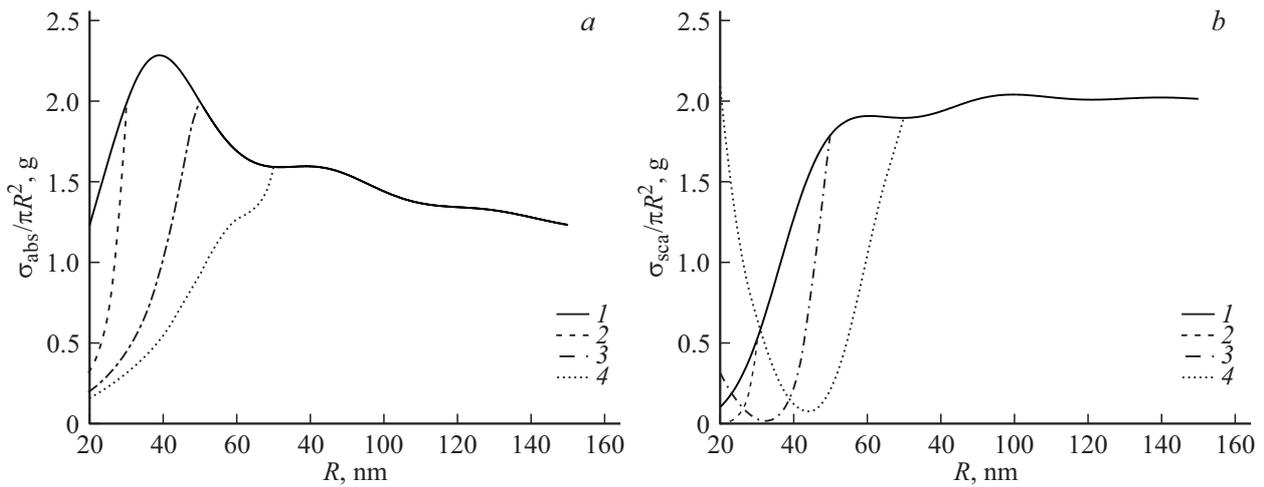


Рис. 8. Зависимости сечений поглощения (а) и рассеяния (б) излучения с длиной волны 532 nm наночастицами никеля от их радиуса в матрице RDX без пор (1) и при их локализации в порах с радиусом 30 (2), 50 (3), 70 nm (4).

$$\chi = \mu_{\text{sca}}^{-1} \begin{cases} n_{\text{Ni}} + \sigma_{\text{Ni}}^{\text{sca}} \chi_{\text{Ni}} + \\ + (n_p - n_{\text{Ni}}) \sigma_p^{\text{sca}} \chi_p, & n_p \geq n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} \geq R_p; \\ n_{\text{Ni}} + \sigma_{\text{Ni}/p}^{\text{sca}} \chi_{\text{Ni}/p} + \\ + (n_p - n_{\text{Ni}}) \sigma_p^{\text{sca}} \chi_p, & n_p \geq n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} < R_p; \\ n_p + \sigma_{\text{Ni}/p}^{\text{sca}} \chi_{\text{Ni}/p} + \\ + (n_{\text{Ni}} - n_p) \sigma_{\text{Ni}}^{\text{sca}} \chi_{\text{Ni}}, & n_p < n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} < R_p; \\ n_{\text{Ni}} \sigma_{\text{Ni}}^{\text{sca}} \chi_{\text{Ni}}, & n_p < n_{\text{Ni}}, R_{\text{Ni}} \geq R_p, \end{cases} \quad (12)$$

где n_p и n_{Ni} — концентрации пор и частиц никеля (в cm^{-3}) соответственно, R_{Ni} и R_p — радиусы частиц никеля и пор соответственно, σ , σ^{sca} и χ — сечение ослабления, сечение рассеяния излучения и нормированная фазовая функция рассеяния. Нижние индексы Ni, p и Ni/p указывают, что соответствующие величины относятся к частице никеля, поре и частице никеля внутри поры. В случае поры и частицы никеля вне пор (или в поре меньшего радиуса) расчет сечений и фазовой функции выполнялся в рамках теории Ми [40], в случае частиц внутри поры использовалась теория рассеяния излучения на двуслойной концентрической сфере Адена-Керкера [41].

При решении обратной задачи варьировался эффективный радиус пор R_p и их концентрация n_p . С использованием выражений (10)–(12) рассчитывались показатели ослабления, рассеяния и фазовая функция рассеяния излучения в композите и распределение поглощенной плотности мощности по формулам (3)–(9). Далее определялся эффективный показатель поглощения. Сумма квадратов отклонений показателей поглощения, вычисленных и экспериментально определенных оптоакустическим методом, минимизировалась методом Нейлдера-Мида.

Рассмотрим влияние пор на оптические свойства композита в рамках модели (1)–(12). Поры не приводят к

каким-либо изменениям, если их радиус меньше радиуса частиц и концентрация также меньше, чем у наночастиц. Эта ситуация соответствует заполнению всех пор частицами. Если концентрация пор становится больше, чем концентрация частиц, но $R_p < R_{\text{Ni}}$, поры приводят к появлению дополнительного вклада в показатель рассеяния и фактор анизотропии. Поскольку рассеяние на порах близко к релеевскому, рост их концентрации приведет к уменьшению среднего косинуса угла рассеяния в элементарном объеме вещества. Если радиус пор больше радиуса ультрадисперсных частиц, возникающая оболочка с малым показателем преломления будет приводить к уменьшению коэффициента эффективности поглощения света частицами металлов. В этом случае эффект будет неаддитивным.

Рассчитанные в рамках теории рассеяния света на двуслойной концентрической сфере зависимости сечений поглощения и рассеяния света частицами никеля, находящимися в порах с радиусами 30, 50 и 70 nm, приведены на рис. 8, а и 8, б соответственно. При $R_p > R_{\text{Ni}}$ поровая оболочка приводит к уменьшению сечения поглощения света частицей металла, поскольку воздух имеет пренебрежимо малую мнимую часть показателя преломления. Сечение рассеяния возрастает в области малых радиусов частиц при наличии поры. Сечение рассеяния света с длиной волны 532 nm на поре с радиусом 70 nm составляет $3 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-2}$. С учетом нормировки на геометрическое сечение частицы никеля отношение составит 2.39 при $R = 20 \text{ nm}$, что согласуется с рис. 8. На рис. 8 наблюдаются разрывы производной при $R_p = R_{\text{Ni}}$, связанные с тем, что при больших радиусах поровая оболочка отсутствует.

На основании вышеизложенного возникает принципиальная возможность, варьируя средний радиус пор и их концентрацию, получить немонотонную зависимость эффективного показателя поглощения излучения с длиной волны 532 nm от радиуса ультрадисперсных ча-

стиц ($R > 40$ nm). Результаты решения обратной задачи приведены на рис. 5 (кривая 3), который иллюстрирует удовлетворительное описание данных эксперимента. Определенные значения варьируемых параметров составили $R_p = 49.5$ nm, $C_p = 1.3 \cdot 10^{13}$ cm⁻³. Распределения поглощенной энергии, рассчитанные с указанными радиусом и концентрацией пор, приведены на рис. 7, b. Из рисунка также виден немонотонный характер зависимости $\mu_{\text{eff}}(R)$, возникающий при наличии пор.

При радиусе частиц никеля 40 nm их концентрация (массовая доля 0.05%) составляет $3.8 \cdot 10^{11}$ cm⁻³, а при $R_{Ni} = 120$ nm— $8.9 \cdot 10^9$ cm⁻³. То есть, неаддитивный случай реализуется только для наименьшего из использованных в эксперименте значений радиуса частиц. На рассчитанной зависимости $\mu_{\text{eff}}(R)$ наблюдается разрыв производной в точке максимума, соответствующей равенству $R_p = R_{Ni}$.

В работе [15] выполнено моделирование оптических свойств композитов RDX-наночастицы алюминия в приближении наночастиц одного радиуса и наличия релеевского распределения пор по размерам. Для оценки влияния распределения пор по размерам был выполнен расчет зависимости $\mu_{\text{eff}}(R)$ в предположении, что последнее может быть описано функцией ошибок ($\sim \exp[-(R_p - R_a)^2/S^2]$) при $S = 10$ nm (рис. 5). Из полученной зависимости следует, что учет распределения пор по размерам устраняет разрыв производной в точке максимума, в остальном интервале значений различия не существенны. Таким образом, дисперсия распределения пор по размерам является более слабым параметром, чем средний радиус пор и их концентрация, и пытаться оценить его можно только при близости среднего радиуса поры и радиуса частицы.

Заключение

Экспериментально определены показатели поглощения излучения с длиной волны 532 nm в композитных материалах RDX-ультрадисперсные частицы никеля лазерным оптоакустическим методом. Показано, что зависимость экспериментального показателя поглощения от радиуса частиц при постоянной массовой доле немонотонная. Для интерпретации результатов эксперимента использовалась теория переноса монохроматического излучения с расчетом оптических свойств наночастиц в рамках теории Ми и ее модификаций. Показано, что оптические свойства композита связаны с наличием в нем остаточной пористости со средним радиусом пор 49.5 nm и концентрацией $1.3 \cdot 10^{13}$ cm⁻³.

Благодарность

Авторы благодарят Р.П. Колмыкова за предоставленные ультрадисперсные порошки никеля и Д.М. Руссакова за их характеризацию методами электронной микроскопии.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00421_a, № 19-33-90261), методическая часть в рамках гос. задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910150-2, руководитель Адуев Б.П.) на оборудовании КемЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Klimov V.V. Nanoplazmonika. 2ed edition. Moscow: Fizmatlit, 2010. 480 p.; Климов В.В. Наноплазмоника. 2-е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 480 с. ISBN 978-5-9221-1205-5
- [2] Фарафонов В.Г., Ильин В.Б., Прокопьева М.С., Тулегенов А.Р., Устимов В.И. // Опт. и спектр. 2019. Т. 126. № 4. С. 443; Farafonov V.G., Il'in V.B., Prokopjeva M.S., Tulegenov A.R., Ustimov V.I. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. N 4. P. 360. doi 10.1134/S0030400X19040076
- [3] Knight M.W., King N.S., Liu L., Everitt H.O., Nordlander P., Halas N.J. // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 834–840. doi 10.1021/nn405495q
- [4] Temple T.L., Bagnall D.M. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 084343. doi 10.1063/1.3574657
- [5] Nikbakht M. // JQSRT. 2018. V. 221. P. 164. doi 10.1016/j.jqsrt.2018.10.005
- [6] Rasskazov I.L., Karpov S.V., Markel V.A. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. N 7. P. 075405. doi 10.1103/PhysRevB.90.075405
- [7] Рассказов И.Л., Маркель В.А., Карпов С.В. // Опт. и спектр. 2013. № 5. С. 753; Rasskazov I.L., Markel V.A., Karpov S.V. // Opt. Spectrosc. 2013. V. 115. N 5. P. 666. doi 10.1134/S0030400X13110180
- [8] Markel V.A., Sarychev A.K. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. N 8. P. 085426. doi 10.1103/PhysRevB.75.085426
- [9] Khanadeev V.A., Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. // JQSRT. 2017. V. 187. P. 1. doi 10.1016/j.jqsrt.2016.09.004
- [10] Zhaolong Wang, Xiaojun Quan, Zhuomin Zhang, Ping Cheng // JQSRT. 2018. V. 205. P. 291. doi 10.1016/j.jqsrt.2017.08.001
- [11] Jaiswal J., Mourya S., Malik G., Chandra R. // JOSAA. A. 2018. V. 35. N 5. P. 740. doi 10.1364/JOSAA.35.000740
- [12] Khlebtsov B.N., Khanadeev V.A., Panfilova E.V., Inozemtseva O.A., Burov A.M., Khlebtsov N.G. // JQSRT. 2013. V. 121. P. 23. doi 10.1016/j.jqsrt.2013.03.001
- [13] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М., Звекков А.А., Каленский А.В., Никитин А.П., Лисков И.Ю. // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 9. С. 126. Aduев B.P., Nurmukhametov D.R., Belokurov G.M., Zvekov A.A., Nikitin A.P., Liskov I.Y., Kalenskii A.V. // Technical Physics. The Russ. J. Appl. Phys. 2014. V. 59. N 9. P. 1387. doi 10.1134/S1063784214090023
- [14] Адуев Б.П., Белокуров Г.М., Нурмухаметов Д.Р., Лисков И.Ю., Нелюбина Н.В., Звекков А.А., Каленский А.В. // Опт. и спектр. 2018. Т. 125. № 5. С. 600; Aduев B.P., Belokurov G.M., Nurmukhametov D.R., Liskov I.Yu., Nelyubina N.V., Zvekov A.A., Kalenskii A.V. // Opt. Spectrosc. 2018. V. 125. N 5. P. 632. doi 10.1134/S0030400X18110024

- [15] Звеков А.А., Ананьева М.В., Каленский А.В., Адуев Б.П., Галкина Е.В. // ЖПС. 2019. Т. 86. № 3. С. 438; Zvekov A.A., Ananeva M.V., Kalenskii A.V., Aduev B.P., Galkina E.V. // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. N 3. P. 470. doi 10.1007/s10812-019-00843-z
- [16] Ананьева М.В., Нурмухаметов Д.Р., Зверев А.С., Нелюбина Н.В., Звеков А.А., Руссаков Д.М., Каленский А.В., Еременко А.Н. // Известия вузов. Физика. 2017. Т. 60. № 10. С. 3; Ananeva M.V., Zverev A.S., Russakov D.M., Kalenskii A.V., Nurmukhametov D.R., Nelyubina N.V., Zvekov A.A., Eremenko A.N. // Russian Physics J. 2018. V. 60. N 10. P. 1651. doi 10.1007/s11182-018-1264-2
- [17] Каленский А.В., Звеков А.А., Галкина Е.В., Нурмухаметов Д.Р. // Компьютерная оптика. 2018. Т. 42. № 2. С. 254; Kalenskii A.V., Zvekov A.A., Galkina E.V., Nurmukhametov D.R. // Computer Optics. 2018. V. 42. N 2. P. 254. doi 10.18287/2412-6179-2018-42-2-254-262
- [18] Xiaoyu D., Haussener S. // JQSRT. 2018. V. 206. P. 378. doi 10.1016/j.jqsrt.2017.11.025
- [19] Aréstegui O.S., Poma P.Y.N., Herculano L.S., Lukasiwicz G.V.B., Guimar aes F.B., Malacarne L.C., Baesso M.L., Bialkowski S.E., Astrath N.G.C. // Appl. Spectrosc. 2014. V. 68. N 7. P. 777. doi 10.1366/13-07404
- [20] Гусев В.Э., Карабутов А.А. Лазерная оптоакустика. М.: Наука, 1991. 304 с.; Gusev V.E., Karabutov A.A. Laser Optoacoustics. N.Y.: AIP, 1993. 304 p.
- [21] Moreno T.V., Filho N.E.S., Novatski A., Malacarne L.C., Dias G.S., Volnistem E.A., Astrath N.G.C. // Appl. Spectrosc. 2018. V. 72. N 2. P. 251. doi 10.1177/0003702817727729
- [22] Nikitin A.P., Zvekov A.A., Kalenskii A.V., Ananeva M.V., Nurmukhametov D.R. // Thermal science. 2019. V. 23. N 2. P. 553–560. doi 10.2298/TSC119S2553N
- [23] Ананьева М.В., Звеков А.А., Каленский А.В. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 7. С. 45; Ananeva M.V., Zvekov A.A., Kalenskii A.V. // Technical Phys. Lett. 2019. V. 45. N 4. P. 352. doi 10.1134/S1063785019040035
- [24] Адуев Б.П., Белокуров Г.М., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В. // Физика горения и взрыва. 2012. Т. 48. № 3. С. 127; Aduev B.P., Belokurov G.M., Nurmukhametov D.R., Nelyubina N.V. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2012. V. 48. N 3. P. 361. doi 10.1134/S001050821203015X
- [25] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Фурега Р.И., Звеков А.А. // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 6. С. 37; Aduev B.P., Nurmukhametov D.R., Furega R.I., Zvekov A.A. // Russian J. Phys. Chem. B. 2014. V. 8. N 3. P. 352. doi 10.1134/S1990793114030178
- [26] Каленский А.В., Звеков А.А., Никитин А.П., Ананьева М.В., Адуев Б.П. // Опт. и спектр. 2015. Т. 118. № 6. С. 1012; Kalenskii A.V., Zvekov A.A., Nikitin A.P., Ananeva M.V., Aduev B.P. // Opt. Spectrosc. 2015. V. 118. N 6. P. 978. doi 10.1134/S0030400X15060119
- [27] Dumitra D.C.s, Dutu D.C., Matei C., Magureanu A.M., Petrus M., Popa C. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2007. V. 9. N 12. P. 3655.
- [28] Santiesteban D.Y., Dumani D.S., Profili D., Emelianov S.Y. // Nano Lett. 2017. V. 17. N 10. P. 5984. doi 10.1021/acs.nanolett.7b02105
- [29] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М., Фурега Р.И. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 3. С. 70; Aduev B.P., Nurmukhametov D.R., Belokurov G.M., Furega R.I. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2015. V. 51. N 3. P. 347. doi 10.1134/S0010508215030107
- [30] Nadal J.M., dos Anjos Camargo G., Novatski A., Macenhan W.R., Dias D.T., Barboza F.M., Lyra A., Roik J.R., de Paula J.P., Somer A., Farago P.V. // PLOS ONE. 2019. V. 14. N 3. e0213625. doi 10.1371/journal.pone.0213625
- [31] Jun Xia, Junjie Yao, Lihong V. Wang. Photoacoustic Tomography: Principles and Advances // Progress In Electromagnetics Research. 2014. V. 147. P. 1. doi 10.2528/PIER14032303
- [32] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Колмыков Р.П., Никитин А.П., Ананьева М.В., Звеков А.А., Каленский А.В. // Химическая физика. 2016. Т. 35. № 8. С. 37; Aduev B.P., Nurmukhametov D.R., Kolmykov R.P., Nikitin A.P., Ananeva M.V., Zvekov A.A., Kalenskii A.V. // Russian J. Phys. Chem. B. 2016. V. 10. N 4. P. 621. doi 10.1134/S1990793116040187
- [33] Карабутов А.А., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б., Скипетров С.Е. // Квант. электрон. 1999. Т. 29. № 3. С. 215; Karabutov A.A., Pelivanov I.M., Podymova N.B., Skipetrov S.E. // Quant. Electron. 1999. V. 29. P. 1054. doi 10.1070/QE1999v029n12ABEH001630
- [34] Haycraft J.J., Stevens L.L., Eckhardt C.J. // J. Chem. Phys. 2006. V. 124. 024712. doi 10.1063/1.2141958
- [35] Ishimaru A. Wave Propagation and Scattering in Random Media. Wiley-IEEE Press, 1999. 600 p. Перевод: Исима-ру А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. Т. 1. М.: Мир, 1981. С. 176.
- [36] Panasyuk G.Y., Schotland J.C., Markel V.A. // J. Phys. A. 2006. V. 39. N 1. P. 115. doi 10.1088/0305-4470/39/1/009
- [37] Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids. San Diego: Academic Press Inc., 1985. V. 1. P. 405.
- [38] Isbell R.A., Brewster M.Q. // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. 1998. V. 23. N 4. P. 218. doi 10.1002/(SICI)1521-4087(199808)23:4<218::AID-PREP218>3.0.CO;2-A
- [39] Pustovalov V.K., Astafyeva L.G. // Laser Phys. 2011. V. 21. N 12. P. 2098.
- [40] Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде. М.; Л.: Гос. изд. технико-теоретической литературы, 1951. 288 с. Shifrin K.S. Scattering of Light in Turbid Medium. Moscow: Gos.izd. techniko-teoreticheskoi literaturi, 1951. 288 p.
- [41] Aden A.L., Kerker M. // J. Appl. Phys. 1951. V. 22. N 10. P. 1242. doi 10.1063/1.1699834