

УДК 541.126.+544.032

ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОГО РАССЕЯНИЯ НА КРИТИЧЕСКУЮ ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ ИНИЦИИРОВАНИЯ КОМПАУНДОВ ТЭН — АЛЮМИНИЙ ИМПУЛЬСОМ НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА

А. В. Каленский¹, А. А. Звеков², М. В. Ананьева¹, А. П. Никитин²,
Б. П. Адуев²

¹ Кемеровский государственный университет, 650000 Кемерово, kriger@kemsu.ru

² Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово

С использованием уравнения переноса излучения и теории Ми рассчитаны оптические свойства компаундов пентаэритриттетранитрат (тэн) — наночастицы алюминия. При инициировании лазером с длиной волны 1064 нм коэффициент усиления освещенности на глубине 100 мкм от поверхности образца изменяется в диапазоне 1.070 ÷ 3.308 для наночастиц радиусом 20 ÷ 200 нм. Минимум зависимости плотности энергии инициирования взрывного разложения от массовой доли наночастиц может определяться максимальным значением коэффициента усиления освещенности в образце. Рассчитаны зависимости критической плотности энергии инициирования компаундов тэн — наночастицы алюминия импульсами первой и второй гармоник неодимового лазера от радиуса наночастиц с учетом многократного рассеяния света. Показано, что учет многократного рассеяния позволяет улучшить согласие теории и эксперимента.

Ключевые слова: тэн, наночастицы алюминия, уравнение переноса излучения, оптический детонатор.

DOI 10.15372/FGV20170112

ВВЕДЕНИЕ

Исследование лазерного инициирования взрывчатых веществ начато в работе [1]. С целью интерпретации результатов экспериментальных исследований импульсного фотолиза азида свинца в работах [2–4] сформулирована и исследована микроочаговая модель теплового взрыва. Позднее с целью разработки оптических детонаторов, селективно чувствительных к лазерному воздействию, было предложено вводить в состав бризантных взрывчатых веществ светопоглощающие наночастицы [5–7], так как подавляющее большинство взрывчатых веществ прозрачно в области излучения используемых лазеров. Например, показатель поглощения тэна на длине волны лазера более 320 нм не превышает 0.1 см^{-1} [8] даже с учетом типичных примесей — продуктов неполно-

го нитрования тэна [9, 10].

Методами спектроскопии с наносекундным временным разрешением получены значения критической плотности энергии и кинетические закономерности взрывного разложения прессованных таблеток тэна с наночастицами алюминия [5, 11, 12] и образцов нитроцеллюлозы с добавкой наноразмерного алюминия [7]. Эксперименты показали возможность создания оптического детонатора на основе бризантных взрывчатых веществ [5, 6, 12]. Для оптимизации состава капсуля оптического детонатора, состоящей в минимизации энергетических порогов импульсного лазерного инициирования, потребовалось моделирование данного процесса с учетом специфики свойств материалов. Основные направления модернизации модели заключались в дополнительном учете теплофизических процессов [13, 14] и оптических свойств наночастиц металлов [15, 16]. В рамках первого направления учитывались процессы плавления материалов наночастицы и матрицы [13], в рамках второго направления — коэффициент эффективности поглощения света наночастицами металла в матрице тэна [15]. В резуль-

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00534 А), гранта Президента РФ (МК-4331.2015.2) и Министерства образования и науки РФ (НИР № 3603 по заданию № 64/2015).

© Каленский А. В., Звеков А. А., Ананьева М. В.,
Никитин А. П., Адуев Б. П., 2016.

тате предложено объяснение зависимости критической плотности энергии инициирования от длины волны инициирующего излучения [12, 16] и природы металла [6].

Проведено моделирование инициирования разложения взрывчатых веществ [17, 18] и полимеров [19], находящихся на поверхности одиночной нагретой частицы, имеющей форму цилиндрического диска [17, 18] или параллелепипеда [19]. В этом случае, в отличие от инициирования взрыва нагретой частицей в объеме взрывчатого вещества, необходимо учитывать конвективный теплообмен и реакцию в газовой фазе.

На процесс лазерного инициирования оказывает влияние режим освещенности в объеме взрывчатого вещества, вызванный многократным рассеянием света. Для учета данного эффекта в [2–4] предложено ввести в модель коэффициент усиления освещенности — отношение плотности энергии в объеме вещества к плотности энергии импульса. Понимание роли многократного рассеяния света в процессах лазерного инициирования взрывчатых веществ стимулировало исследование оптических свойств энергетических материалов. В [20] получены значения коэффициентов отражения и пропускания порошкообразных образцов тэна, гексогена, октогена и сделан вывод о преобладающей роли многократного рассеяния в формировании измеряемых величин. В [21] для модельного объекта (водная суспензия полистирольных шариков) оптоакустическим методом показано, что освещенность в приповерхностном слое рассеивающей среды может увеличиваться до пяти раз. Поскольку измерения были сделаны в области значений альбеда (отношение коэффициентов эффективности рассеяния и экстинкции), близких к единице, непосредственное перенесение результатов применительно к композитам взрывчатое вещество — светопоглощающие наночастицы металла оказалось проблематичным. В работе [22] проведены эксперименты по измерению оптических свойств компаундов тэн — наночастицы алюминия. Оцененный максимальный коэффициент усиления освещенности при длине волны лазера 643 нм составил 2.48 [22]. В [23] методом Монте-Карло были определены коэффициенты усиления освещенности в прессованных таблетках азид свинца в диапазоне $1 \div 14$ при произвольных значениях альбеда однократного рассеяния. Упрощенный спо-

соб учета увеличения поглощения предложен в [24], однако используемые приближения не позволяют применять его для количественных оценок.

В настоящей работе будем полагать, что нагреваемые лазерным излучением частицы находятся в объеме взрывчатого вещества. Цель работы — расчет оптических свойств и критической плотности энергии инициирования взрывного разложения компаундов тэн — наночастицы алюминия при учете процессов многократного рассеяния света. Выбор объекта исследования обусловлен перспективностью такого состава в качестве материала капсуля оптического детонатора [5, 6, 12].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Краткий обзор методов расчета оптических свойств композитов на основе прозрачной матрицы и наночастиц металлов представлен в [25]. С использованием теории Ми и теории переноса излучения сформулирована методика расчета коэффициентов пропускания, поглощения и отражения образца при варьировании его толщины и массовой доли добавки [25]. Апробация методики проведена на компаундах тэн — наночастицы кобальта [25]. Дополним эту методику расчета оптических свойств светорассеивающих систем расчетом пространственного распределения коэффициента усиления освещенности.

Рассмотрим слой прозрачного вещества толщиной L , в котором однородно распределены металлические наночастицы одинакового радиуса. Стационарное распространение света в такой системе описывается уравнением переноса излучения [25–29]. Полагая, что уширение пучка за счет процессов рассеяния незначительно, используем одномерное уравнение переноса излучения в виде [27]

$$\begin{aligned} \mu \frac{dI(\tau, \mu)}{d\tau} = \\ = -I(\tau, \mu) + \frac{\Lambda}{2} \int_{-1}^1 I(\tau, \mu') \chi(\mu, \mu') d\mu', \quad (1) \end{aligned}$$

где $\tau = kx$ — безразмерная координата, k — линейный показатель экстинкции, $\mu = \cos \theta$ — косинус сферического угла между нормалью к передней границе и направлением визирования,

$I(\tau, \mu)$ — освещенность в точке τ в направлении μ , $\Lambda = k_{sca}/k$ — альбеда однократно взаимодействия кванта света с рассеивающей средой, k_{sca} — линейный показатель рассеяния, $\chi(\mu, \mu')$ — индикатриса рассеяния. Изменение освещенности в направлении μ при изменении пространственной координаты τ связано с экстинкцией света (первое слагаемое) и увеличением освещенности из-за рассеяния (второе слагаемое). Поскольку результаты решения уравнения (1) представляются в безразмерных переменных, будем рассматривать падение на поверхность пучка единичной интенсивности.

Для решения уравнения (1) использовали метод сферических гармоник: поиск освещенности в виде суперпозиции сферических гармоник [25, 27–29], которые могут быть заменены полиномами Лежандра (P_l), поскольку уширением пучка света пренебрегали (как в работах [25, 28, 29]). Решение $I(\tau, \mu)$ разбивалось на рассеянную $I_s(\tau, \mu)$ и нерассеянную $I_0(\tau, \mu)$ составляющие освещенности: $I = I_0 + I_s$. Под рассеянной составляющей понимается часть освещенности, создаваемая светом, претерпевшим хотя бы один акт рассеяния в слое рассеивающей среды. И рассеянная, и нерассеянная составляющие освещенности дают вклад в распределение поглощенной энергии и значения коэффициентов поглощения, отражения и пропускания света образом [21, 25]. Нерассеянная составляющая освещенности подчиняется соотношению [25, 28, 29]:

$$I_0 = (1 - R_f)[\exp(-\tau) + R_f \exp(\tau - 2d)], \quad (2)$$

где R_f — френелевский коэффициент отражения света, падающего перпендикулярно поверхности, множитель $(1 - R_f)$ учитывает френелевское отражение падающего пучка света от передней поверхности образца, $d = kL$ — безразмерная толщина образца. Уравнение (2) учитывает отражение от задней границы образца, так как в работе рассматриваются образцы с оптической плотностью, изменяющейся в широких пределах.

Система уравнений для коэффициентов разложения $C_m(\tau)$ рассеянной составляющей освещенности I_s по полиномам Лежандра имеет вид [25]

$$\frac{1}{2m+1} \left[(m+1) \frac{dC_{m+1}}{d\tau} + m \frac{dC_{m-1}}{d\tau} \right] + \left(1 - \frac{\Lambda \chi_m}{2} \right) C_m = (1 - R_f) \frac{\Lambda \chi_m}{2} \times$$

$$\times [\exp(-\tau) + (-1)^m R_f \exp(\tau - 2d)], \quad (3)$$

где χ_m — коэффициент разложения индикатрисы рассеяния по полиномам Лежандра. В расчетах m изменяется от 0 до N , соответственно (3) образует систему из $N+1$ уравнений. Для системы (3) использовались френелевские граничные условия [23, 30], матричная запись которых имеет вид [25, 28, 29]:

$$\sum_{m=0}^N (N_{lm} - R'_{lm}) C_m(0) = 0, \quad (4)$$

$$\sum_{m=0}^N (\tilde{N}_{lm} - \tilde{R}'_{lm}) C_m(d) = 0,$$

где [25]

$$R'_{lm} = (-1)^m \frac{2m+1}{2} \int_0^1 P_m(\mu) R(\mu) P_l(\mu) d\mu,$$

$$N_{lm} = \frac{2m+1}{2} \int_0^1 P_m(\mu) P_l(\mu) d\mu,$$

$$\tilde{N}_{lm} = (-1)^m N_{lm}, \quad R'_{lm} = (-1)^m \tilde{R}'_{lm},$$

$R(\mu)$ — френелевская угловая зависимость энергетического коэффициента отражения [22, 28].

Решение системы (4) представлено в виде [25, 29]

$$C_m(\tau) = \sum_{l=0}^N a_{ml} \tilde{C}_l \exp(\gamma_l \tau) + C_p^1 \exp(-\tau) + C_p^2 \exp(\tau). \quad (5)$$

Два последних слагаемых в (5) являются частным решением системы неоднородных уравнений (3). Коэффициенты равны

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

$$C_p^2 = (1 - R_f) \Lambda R_f \exp(-2d) \times \sum_{m=0}^N [\delta_{pm} - A_{pm}]^{-1} B_m,$$

где для сокращения записи введены обозначения матрицы

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

и вектора

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

$\delta_{p,m}$ — элементы единичной матрицы.

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 . Коэффициенты разложения \tilde{C}_l определяются из граничных условий (4), образующих систему из $2N + 2$ уравнений, $2N$ из которых линейно независимы, для $N + 1$ неизвестных. Для решения системы уравнений (4) использовался метод наименьших квадратов. В результате имеем следующее уравнение, записанное в матричной форме [25]:

$$\tilde{C}_l = -[(Z\tilde{a})^T(Z\tilde{a})]^{-1}(Z\tilde{a})^T(ZC_p), \quad (6)$$

где

$$Z = \begin{pmatrix} N - R' \\ \tilde{N} - \tilde{R}' \end{pmatrix}, \quad \tilde{a} = \begin{pmatrix} a \\ a \exp(-\gamma d) \end{pmatrix},$$

$$C_p = \begin{pmatrix} C^1 \\ C^2 \end{pmatrix},$$

C^1 и C^2 — векторы с элементами C_p^1 и C_p^2 соответственно. Написание матриц друг над другом обозначает операцию вертикальной конкатенации, между сомножителями в (6) проводится операция матричного умножения.

Альтернативный способ определения коэффициентов \tilde{C}_l заключается в применении сингулярного разложения матрицы Z [31]. Данный метод также обеспечивает удовлетворительное приближение, но возникает неоднозначность при исключении малых собственных

чисел матрицы, которая может влиять на точность результата.

Коэффициенты отражения (R) и пропускания (T) вычисляются из полученных зависимостей $C_m(\tau)$ по формулам [25, 28, 29]

$$T = \sum_{m=0}^N C_m(d) \xi_m + (1 - R_f)^2 \exp(-d),$$

$$R = \sum_{m=0}^N (-1)^m C_m(0) \xi_m + R_f + R_f(1 - R_f) \exp(-2d), \quad (7)$$

где $\xi_m = \frac{2m+1}{2} \int_0^1 P_m(\mu) [1 - R(\mu)] \mu d\mu$. Распределение поглощенной энергии (A , Дж/см³) определяется выражением

$$A(x) = kH(1 - \Lambda) \{ C_0(x) + (1 - R_f) \times \\ \times [\exp(-kx) + R_f \exp(-k(2L - x))] \}, \quad (8)$$

где H — плотность энергии лазерного излучения, $C_0(x)$ — пространственное распределение коэффициента при полиноме Лежандра P_0 в разложении освещенности, которому пропорциональна средняя диффузная интенсивность в диффузионной теории [26]. Обоснование использования метода сферических гармоник и его модификаций для расчета средней диффузной интенсивности выполнено в работах [27, 31].

Оптические свойства наночастиц алюминия вычисляли при помощи теории Ми [32, 33], считая частицы сферическими. В работе [34] показана корректность применения теории Ми при расчете оптических свойств наночастиц даже вблизи частот плазмонного резонанса [34], поэтому все расчеты оптических свойств наночастиц алюминия в матрице тэна проводились в рамках данной теории. Теория Ми позволяет рассчитывать как коэффициенты эффективности экстинкции Q_{ext} , рассеяния Q_{sca} и поглощения Q_{abs} , так и индикатрису рассеяния. Комплексные показатели преломления алюминия для длин волн 1064 и 532 нм (первая и вторая гармоники неодимового лазера) составляли $0.98 \div 8.03i$ и $0.56 \div 4.86i$ [33, 35] (по данным [36]) соответственно, показатель преломления тэна — 1.54. Концентрация

наночастиц рассчитывалась из массовой доли частиц w по соотношению

$$C = \frac{w\rho}{M_s(1-w)},$$

где $M_s = \frac{4\pi}{3}r^3\rho_p$ — масса наночастицы, r — радиус наночастицы, $\rho_p = 2.69$ г/см³ — плотность материала наночастицы, $\rho = 1.77$ г/см³ — плотность матрицы тэна. Показатель экстинкции определялся как

$$k = \pi r^2 Q_{ext} C = \frac{3\rho}{4\rho_p} \frac{w}{1-w} \frac{Q_{ext}}{r},$$

а альbedo однократного рассеяния — $\Lambda = Q_{sca}/Q_{ext}$ [26]. Количество гармоник, используемых при расчете, достигало $N = 15$.

Для количественной оценки роли многократного рассеяния в процессе поглощения энергии излучения определим коэффициент усиления освещенности [23], равный отношению плотности энергии импульса на расстоянии x от поверхности образца к плотности энергии, падающей на образец.

Плотность энергии импульса на расстоянии x , проходящую в течение одного импульса через сечение наночастицы, удобно представить в виде $E_1 = \frac{A(x)}{\pi Q_{abs} r^2 C}$. Тогда с учетом (8) в выражение для коэффициента усиления освещенности $F = E_1/H$ плотность энергии импульса входит не будет:

$$F(x) = C_0(x) + (1 - R_f) \times \{ \exp(-kx) + R_f \exp[-k(2L - x)] \}. \quad (9)$$

Здесь первое слагаемое связано с вкладом многократного рассеяния, а второе определяет поглощение нерассеянного компонента, в том числе отраженного от задней границы образца. Следует отметить, что для рассчитываемых значений проверялось выполнение уравнения баланса

$$\pi r^2 Q_{abs} C \int_0^L F(x) dx + T + R = 1.$$

Полученные значения отклонения левой части уравнения баланса от правой не превышали 0.01 %. Тестирование метода на сходимость результатов показало, что при $N = 15$ результаты отклоняются от полученных при $N = 50$ не

более чем на 0.5 %, а при $N = 30$ — на 0.1 %. Используемое количество гармоник определяется компромиссом между точностью расчета и затрачиваемым машинным временем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед исследованием оптических свойств компаундов, связанных с многократным рассеянием, кратко рассмотрим оптические свойства индивидуальных наночастиц. На рис. 1, *a* представлены коэффициенты эффективности поглощения (Q_{abs} , кривая 1) и рассеяния (Q_{sca} , кривая 2) света на длине волны лазера 1 064 нм наночастицами алюминия в матрице с показателем преломления тэна ($m_a = 1.54$) в зависимости от радиуса наночастиц r . Видно,

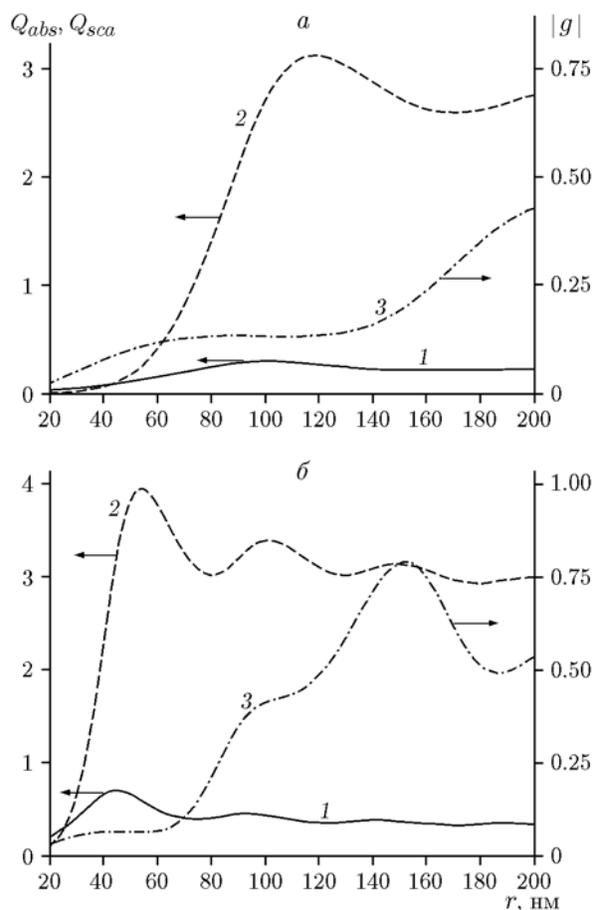


Рис. 1. Рассчитанные зависимости коэффициентов эффективности поглощения (1) и рассеяния (2) и модуля фактора анизотропии рассеяния (3) от радиуса наночастиц алюминия в матрице тэна при длине волны лазера 1 064 (а) и 532 нм (б)

что в области малых радиусов наночастиц (область закона Рэлея) поглощение преобладает над рассеянием, при $r = 41.2$ нм они сравниваются, а при дальнейшем увеличении радиуса начинает преобладать рассеяние [33]. Максимальное значение коэффициента эффективности поглощения $Q_{abs} = 0.2920$ наблюдается для наночастиц радиусом 100.6 нм. Наибольшее альbedo однократного рассеяния $\Lambda = 0.9274$ имеют наночастицы радиусом 142.0 нм. Выраженный рост альbedo происходит в области $r < 90$ нм, в области больших радиусов изменение не превышает 5 % от максимальной величины. Фактор анизотропии рассеяния g для наночастиц металлов отрицателен [25, 28, 29], поэтому на рис. 1,а для удобства приведен модуль $|g|$ (кривая 3). Модуль $|g|$ растет при увеличении r , достигая $|g| = 0.4285$ при $r = 200$ нм. Аналогичные зависимости в случае длины волны 532 нм представлены на рис. 1,б. Наибольшее значение коэффициента эффективности поглощения при длине волны 532 нм, равное 0.6976, реализуется для наночастиц радиусом 44.7 нм [33]. Альbedo однократного рассеяния в этом случае возрастает, его максимальное значение составляет $\Lambda = 0.8990$ при $r = 165.3$ нм. Наибольшее значение анизотропии рассеяния в исследованной области радиусов $|g| = 0.7877$ наблюдается при $r = 151.6$ нм. Предел диффузионного переноса излучения соответствует $\Lambda \rightarrow 1$ и $g \rightarrow 0$. Поэтому можно ожидать наибольшую близость к режиму диффузии света в компаундах тэн — наночастицы алюминия радиусом $100 \div 150$ нм при длине волны 1064 нм и радиусом $30 \div 60$ нм при длине волны 532 нм.

Перейдем к результатам расчета коэффициента усиления освещенности в образцах толщиной 0.1 см при варьировании массовой доли наночастиц алюминия в интервале $10^{-4} \div 0.2$ %. В этой области концентраций алюминия наблюдается выраженный минимум критической плотности энергии (на 0.1 %), экспериментально зафиксированный в работе [5]. Рассмотрим подробнее оптические свойства компаундов тэн — алюминий при радиусе наночастиц 50 мкм, которому соответствует абсолютный максимум распределения частиц по размерам в используемом в эксперименте порошке [5, 7, 11, 16, 22]. Распределение коэффициента усиления освещенности F по глубине образца x , содержащего добавку наночастиц алюминия радиусом 50 нм в количестве $w = 0.1$ %, представлено

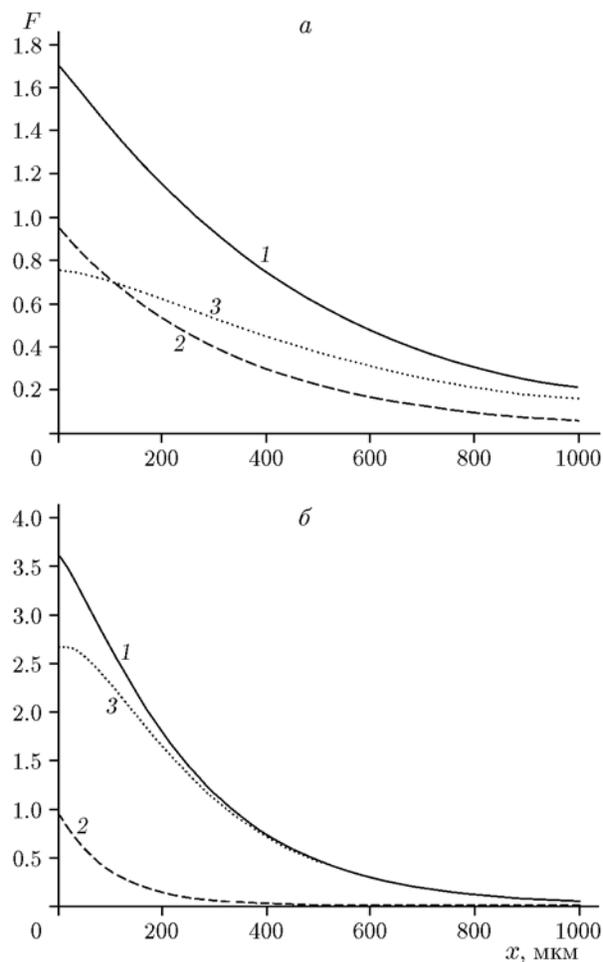


Рис. 2. Распределения коэффициента усиления освещенности по глубине образца, рассчитанные для композита тэн — наночастицы алюминия радиусом 50 (а) и 150 нм (б), толщиной 0.1 см, с массовой долей наночастиц 0.1 %:

1 — суммарная зависимость, 2 — вклад нерассеянного компонента, 3 — вклад рассеянного компонента

на рис. 2,а (кривая 1). Кроме того, здесь показано, какой вклад вносят в общую освещенность ее нерассеянная (кривая 2) и рассеянная (кривая 3) составляющие. Вблизи поверхности вклад нерассеянного компонента больше, чем рассеянного, а их равенство наблюдается на глубине образца 126 мкм. Аналогичные зависимости, но для наночастиц радиусом 150 нм представлены на рис. 2,б при той же массовой доле алюминия 0.1 %. Из-за высокого значения альbedo $\Lambda = 0.927$ при $r = 150$ нм рассеянная составляющая преобладает над нерассеянной. Максимум вклада рассеянной составляющей в

освещенность, типичный для процессов многократного рассеяния, наблюдается на глубине образца 19 мкм. Наибольшее усиление освещенности в обоих случаях происходит на поверхности образца, и оно более выражено для наночастиц радиусом 150 нм. Причина заключается в значительно меньшем альбедо ($\Lambda = 0.619$) при $r = 50$ нм.

Рассчитанные зависимости коэффициентов пропускания T и отражения R образцов тэн — алюминий толщиной 0.1 см от массовой доли наночастиц радиусом 50 нм приведены на рис. 3,а. Увеличение массовой концентрации алюминия выше $\omega = 0.01$ % приводит к уменьшению коэффициента пропускания со стремлением его к нулю в области больших значений w . В этом же интервале видно незначительное увеличение коэффициента отраже-

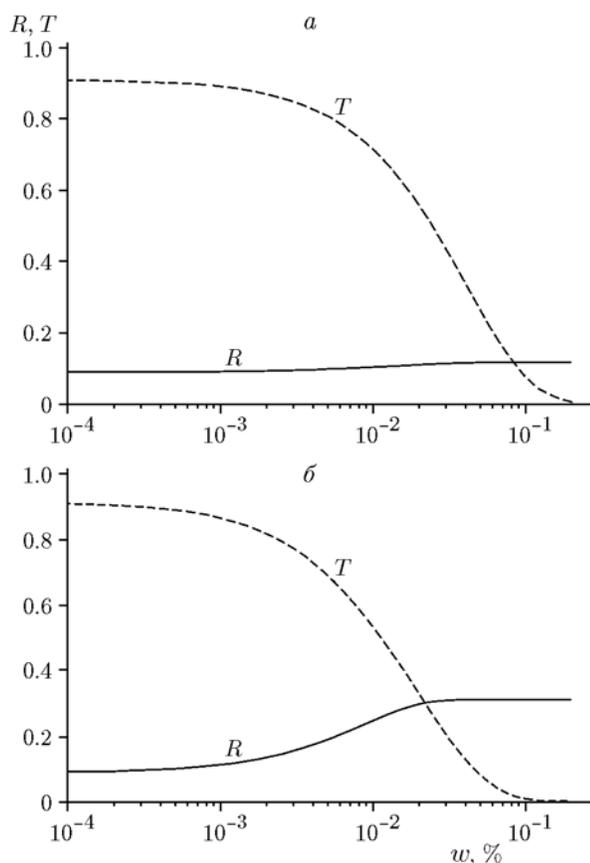


Рис. 3. Зависимости коэффициентов пропускания (T) и отражения (R) от массовой доли наночастиц, рассчитанные для композита тэн — наночастицы алюминия радиусом 50 (а) и 150 нм (б), толщиной 0.1 см

ния от исходной величины 8.9 % с последующим стремлением к значению 11.7 %.

Полученные зависимости коэффициентов усиления освещенности от массовой доли наночастиц алюминия радиусом 50 нм на глубине $x = 100$ (1), 200 (2), 300 (3) и 400 мкм (4) представлены на рис. 4,а. Согласно данным эксперимента [11, 37] в допорогового режиме инициирования наблюдается частичная абляция образца с образованием каверны. Это позволяет полагать, что очаг взрывного разложения образует на некоторой глубине в объеме взрывчатого вещества, характерное время вылета вещества с этой глубины сопоставимо с временем

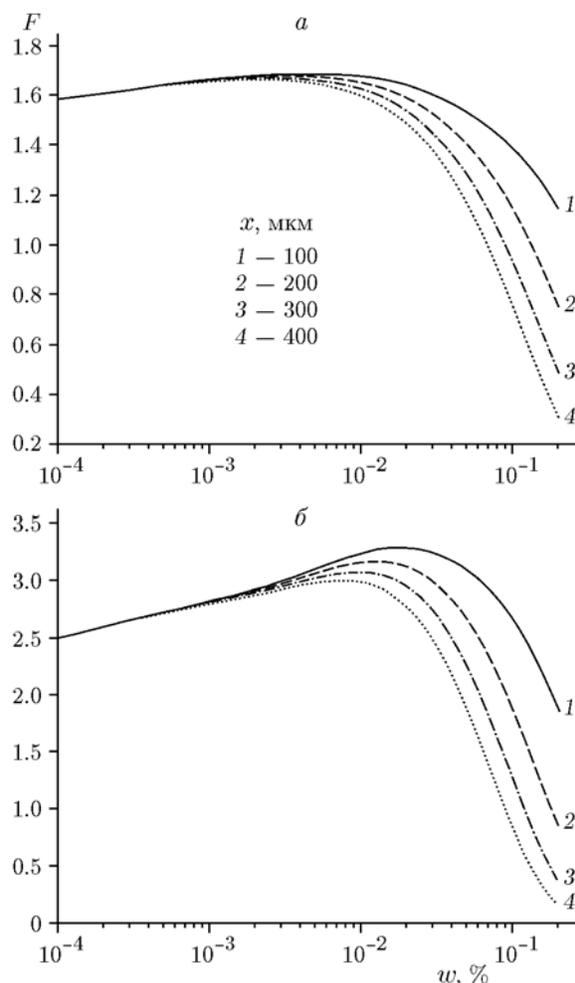


Рис. 4. Зависимости коэффициента усиления освещенности от массовой доли наночастиц, рассчитанные для композита тэн — наночастицы алюминия радиусом 50 (а) и 150 нм (б), толщиной 0.1 см на различной глубине от поверхности образца

развития реакции. Поскольку оценка глубины затруднительна, большинство расчетов выполнены при $x = 100$ мкм.

При малых значениях массовой доли частиц w коэффициент усиления освещенности F практически не зависит от расстояния до поверхности, затем происходит его небольшое увеличение и спад до нуля (см. рис. 4,а). Чем ближе точка наблюдения к передней поверхности образца, тем при больших значениях w наблюдается максимум F и тем больше его амплитуда. В то же время амплитуда максимума слабо отличается от предельного значения F при малых w : при $x = 100$ мкм коэффициент F нарастает с 1.586 до 1.685, а при $x = 400$ мкм — с 1.585 до 1.662.

Аналогичные рассчитанные зависимости коэффициентов пропускания T , отражения R и усиления освещенности F от массовой доли металла для компаундов тэн — наночастицы алюминия радиусом 150 нм представлены на рис. 3,б и 4,б соответственно. Отличия заключаются в большем интервале коэффициента отражения: $R = 9.1 \div 31.1$ %. Амплитуда варьирования коэффициента F тоже изменяется. Предельное его значение при малых w составляет 2.483, тогда как максимальное значение на глубине $x = 100$ мкм равно $F = 3.277$.

Наблюдаемые изменения на рис. 3 и 4 связаны с переходом от одного предельного режима переноса излучения к другому. Первый из них соответствует среде с малой оптической плотностью, который реализуется в пределе небольших концентраций. В силу малой оптической плотности образца велика вероятность, что однократно рассеянный свет покинет образец через заднюю поверхность (см. рис. 3). Например, в случае радиуса наночастиц 150 нм при $w = 10^{-3}$ % показатель поглощения составляет $k = 0.964$ см⁻¹, а $kL = 0.0963$. Благодаря высокому значению альбедо однократного рассеяния ($\Lambda = 0.927$) часть излучения направляется назад. Этому же благоприятствует фактор анизотропии $g = -0.192$, отрицательная величина которого свидетельствует о преимущественном рассеянии света назад. В результате наблюдается небольшое увеличение коэффициента отражения до $R = 11.6$ % и рост коэффициента усиления освещенности за счет поглощения наночастицами рассеянного света до $F = 2.824$ по сравнению с предельными значениями при малых концентрациях частиц. В терминах рассеяния фотонов в данном пределе

реализуются небольшие кратности рассеяния.

В области максимума кривой зависимости $F(w)$ при $w = 0.01849$ % величина kL равна 1.783. Коэффициент отражения в данных условиях $R = 29.0$ %. В этом случае наблюдается выраженное многократное рассеяние света, которое и определяет высокие значения F . При дальнейшем увеличении массовой доли наночастиц и повышении оптической плотности образца происходит уменьшение F , так как всё меньшая интенсивность света доходит до точки наблюдения.

Экспериментальная зависимость минимальной плотности энергии иницирования взрывного разложения компаундов тэн — алюминий (соответствующая 50%-й вероятности взрыва) от массовой доли наночастиц имеет выраженный минимум при $w \approx 0.1$ %. Проведенное исследование позволяет трактовать его как переход от усиления освещенности при увеличении концентрации рассеивающих центров к уменьшению освещенности за счет увеличения поглощения энергии импульса в приповерхностной области образца. Для наночастиц алюминия радиусом 50 нм расчетный эффект слабо выражен. В физических экспериментах [5, 11, 12] использовался порошок алюминия, изготовленный методом газофазного синтеза в Институте физики металлов УрО РАН, с радиусом частиц в максимуме функции распределения 50 нм, которая затем плавно понижалась вплоть до радиуса 80 нм, а у порошка марки ALEX — до 130 нм. Следовательно, минимум на зависимости плотности энергии иницирования взрывного разложения от массовой доли наночастиц может определяться оптимальной освещенностью в образце. Однако корректное сравнение с экспериментом возможно лишь после расчета освещенности в образце с учетом распределения наночастиц по размерам, и оно будет выполнено в дальнейших работах.

Рассматриваемый эффект многократного рассеяния проявляется сильнее для наночастиц радиусом 150 нм по сравнению с $r = 50$ нм. В таблице приведены рассчитанные оптические свойства наночастиц алюминия различных радиусов, положение максимума на зависимости $F(w)$, значения показателя экстинкции k_m и коэффициента отражения R_m в условиях максимального усиления освещенности. Указанные изменения оптических свойств наночастиц приводят к выраженному росту коэффициента усиления освещенности в области $r < 100$ нм

Рассчитанные оптические свойства
наночастиц алюминия и композитов тэн — алюминий на длине волны 1064 нм

r , нм	Q_{sca}	Q_{ext}	g	w_m , %	F_m	k_m , см ⁻¹	R_m , %	$Q_{abs}F_m$
20	0.0038	0.0315	-0.0261	0.002059	1.070	0.16	8.73	0.030
40	0.069	0.1475	-0.0781	0.003798	1.416	0.69	8.92	0.111
60	0.4146	0.5678	-0.1167	0.005877	1.987	2.73	11.3	0.304
80	1.4141	1.6582	-0.1314	0.007096	2.58	7.23	17.61	0.630
100	2.7051	2.9971	-0.1316	0.008496	3.019	12.52	23.89	0.882
120	3.1153	3.3788	-0.1334	0.011514	3.257	15.94	27.43	0.858
140	2.8733	3.0985	-0.1604	0.016212	3.308	17.64	28.87	0.745
160	2.6264	2.8383	-0.2381	0.02041	3.225	17.81	28.98	0.684
180	2.6156	2.8346	-0.3500	0.023128	3.142	17.91	29.01	0.688
200	2.7536	2.9781	-0.4285	0.025207	3.174	18.46	29.48	0.712

с малыми изменениями в области больших радиусов. Аналогичный вид имеют зависимости $R_m(r)$ и $k_m(r)$ в условиях максимального усиления освещенности. Таким образом, по данным таблицы прослеживается корреляция оптических свойств наночастиц, в первую очередь альbedo однократного рассеяния, и оптических свойств образца в условиях максимального усиления освещенности. Переход от участка возрастания на зависимости $F_m(r)$ к участку со слабым ее изменением при увеличении радиуса наночастиц объясняется изменением свойств наночастиц. Характер зависимостей определяется переходом от слабого рассеяния к сильному по мере увеличения r , что сопровождается ростом альbedo. Корреляция между коэффициентами усиления освещенности и отражения отмечалась ранее в [23], где расчеты были выполнены методом Монте-Карло при произвольных значениях альbedo и индикатрисе рассеяния, включающей только два члена разложения по полиномам Лежандра.

Рассмотрим учет влияния многократного рассеяния в микроочаговой модели лазерного инициирования теплового взрыва композитов взрывчатое вещество — наночастицы металла. В простейшем варианте модели сечение поглощения излучения наночастицы принимается равным геометрическому πr^2 . С учетом многократного рассеяния «действующее» сечение становится равным $\pi r^2 Q_{abs} F(x)$. Полагая, что наночастица находится на расстоянии 100 мкм от поверхности образца, получим,

что максимальный поправочный коэффициент $Q_{abs} F_m$ изменяется в интервале $0.030 \div 0.882$ при изменении радиуса наночастицы в диапазоне $20 \div 200$ нм (см. таблицу). Максимум на зависимости величины $Q_{abs} F_m$ от r наблюдается при $r = 100$ нм. Уменьшение $Q_{abs} F_m$ при $r > 100$ нм объясняется уменьшением коэффициента эффективности поглощения Q_{abs} при слабом изменении коэффициента усиления освещенности F_m .

На рис. 5 представлены зависимости критической плотности энергии лазерного инициирования от радиуса наночастиц алюминия $H_{cr}(r)$, рассчитанные в рамках микроочаговой модели теплового взрыва [16] при следующих параметрах: длительность импульса на полувысоте 12 нс, объемная теплоемкость материала наночастицы 2.436 Дж/см³, объемная теплоемкость взрывчатого вещества 2.221 Дж/см³, коэффициент температуропроводности тэна $1.1 \cdot 10^{-3}$ см²/с, тепловой эффект реакции разложения 9.639 кДж/см³, предэкспонент константы скорости разложения $1.2 \cdot 10^{16}$ с⁻¹, энергия активации 165 кДж/моль. Кривая 1 на рис. 5,а рассчитана с учетом коэффициента эффективности поглощения наночастиц при длине волны 1064 нм, что приводит к существенной зависимости критической плотности энергии инициирования от радиуса наночастицы [16]. Минимум $H_{cr}(r)$, рассчитанный в данном приближении (обозначен кружком), составляет 237.1 мДж/см² и наблюдается при $r = 99$ нм, что согласуется с величиной,

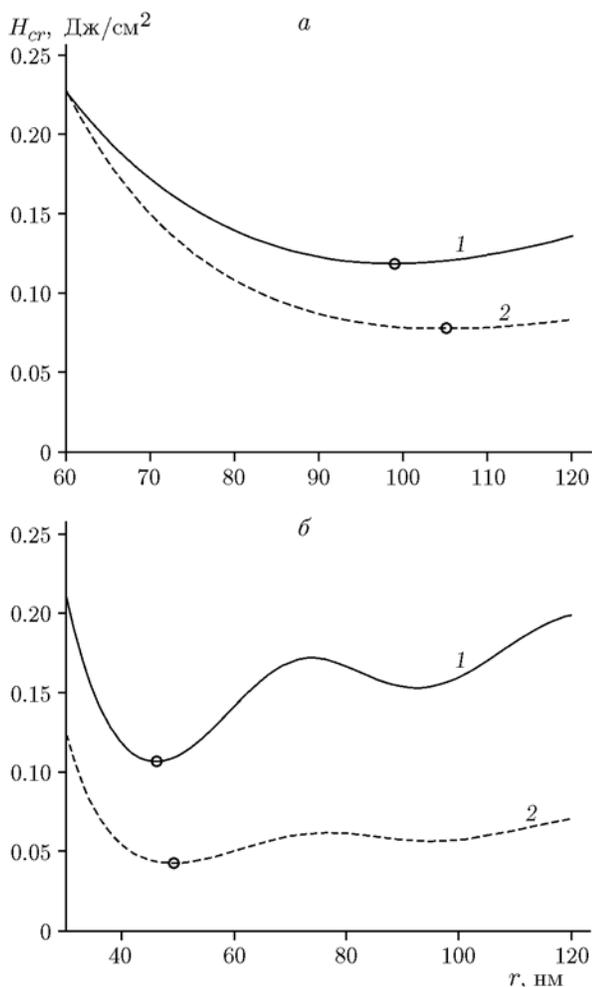


Рис. 5. Зависимости критической плотности энергии иницирования от радиуса наночастиц алюминия, рассчитанные без учета (1) и с учетом (2) многократного рассеяния излучения в среде при длине волны излучения 1064 (а) и 532 нм (б):

кружками обозначены минимумы на зависимостях

рассчитанной в [16, 33] при длительности импульса на полувысоте 20 нс.

Зависимость 2 на рис. 5,а рассчитана с учетом многократного рассеяния света в предположении, что наночастица находится на расстоянии 100 мкм от передней поверхности образца и массовая доля соответствует максимуму коэффициента усиления освещенности для каждого радиуса наночастицы. Эффект многократного рассеяния приводит к уменьшению критической плотности энергии по сравнению с кривой 1. Роль многократного рассеяния сильнее в области больших радиусов частиц в

соответствии с высокими значениями альбедо для данных наночастиц. Наименьшая рассчитанная критическая плотность энергии в данном приближении (кривая 2) наблюдается при $r = 105 \text{ нм}$ и составляет $77.7 \text{ мДж}/\text{см}^2$.

Результаты аналогичных расчетов в случае иницирования излучением второй гармоники неодимового лазера (532 нм), проведенных с учетом только эффективности поглощения (кривая 1) и с учетом дополнительно многократного рассеяния (кривая 2), представлены на рис. 5,б. Минимальное значение $H_{cr} = 42.7 \text{ мДж}/\text{см}^2$ на длине волны 532 нм наблюдается при $r = 49.1 \text{ нм}$, в то время как без учета многократного рассеяния координаты минимума — $r = 46.0 \text{ нм}$, $H_{cr} = 106.8 \text{ мДж}/\text{см}^2$. Таким образом, учет многократного рассеяния приводит к снижению наименьшего значения H_{cr} в 3.05 и 2.5 раза для первой и второй гармоник неодимового лазера соответственно. Дополнительная особенность для второй гармоники заключается в том, что второй локальный минимум $H_{cr} = 153.2 \text{ мДж}/\text{см}^2$, наблюдающийся в случае без учета многократного рассеяния при $r = 92.5 \text{ нм}$ (рис. 5,б, кривая 1), при учете многократного рассеяния соответствует значению $r = 95.0 \text{ нм}$, а критическая плотность энергии в этой точке уменьшается до $H_{cr} = 56.6 \text{ мДж}/\text{см}^2$ (рис. 5,б, кривая 2). Из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 5,б, а также из сопоставления координат локальных минимумов следует, что при иницировании излучением второй гармоники неодимового лазера многократное рассеяние ослабляет зависимость порога иницирования от радиуса наночастицы.

Соотношение рассчитанных наименьших значений критической плотности энергии при иницировании излучением первой и второй гармоник с учетом многократного рассеяния света в компаунде тэн — алюминий составляет 1.82, без учета — 2.22. В эксперименте это соотношение равно 1.64 [16]. Таким образом, учет многократного рассеяния позволяет улучшить согласие теории и эксперимента.

Интересно отметить, что значения радиусов, при которых наблюдаются наименьшие значения H_{cr} , почти совпадают для зависимостей 1 и 2 рис. 5. Это показывает, что области радиусов наночастиц, наиболее перспективных для введения во взрывчатые вещества с целью получения селективно светочувствительных составов, преимущественно определяются радиусами наночастиц, при которых коэффи-

циент эффективности поглощения максимален. Учет многократного рассеяния, приводящего к увеличению освещенности и варьирование длительности импульса, рассмотренное в работе [38], влияют на оптимальный радиус наночастицы относительно слабо.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием уравнения переноса излучения рассчитаны пространственные распределения коэффициента усиления освещенности в компаундах тэн — наночастицы алюминия при варьировании массовой доли и радиуса наночастиц. Коэффициент усиления освещенности для наночастиц радиусом $30 \div 210$ нм, находящихся на глубине 100 мкм от поверхности образца, изменяется от 1.213 до 3.335 при длине волны лазера 1064 нм. Рассчитаны значения критической плотности энергии инициирования образцов первой и второй гармониками неодимового лазера. Минимум на зависимости плотности энергии инициирования взрывного разложения от массовой доли наночастиц может определяться оптимальной освещенностью в образце на определенном расстоянии от поверхности. Проведены расчеты критической плотности энергии композитов тэн — наночастицы алюминия с учетом многократного рассеяния света при инициировании первой и второй гармониками неодимового лазера. Учет многократного рассеяния позволяет улучшить согласие теоретических оценок и результатов эксперимента и необходим при сравнении условий инициирования компаундов на основе прозрачных взрывчатых веществ с наночастицами металлов излучением различной длины волн. Области радиусов наночастиц, для которых значения рассчитанной критической плотности энергии минимальны, преимущественно определяются радиусом наночастиц с максимальным значением коэффициента эффективности поглощения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бриш А. А., Галеев И. А., Зайцев Б. Н., Сбитнев Е. А., Татаринцев Л. В. Возбуждение детонации конденсированных ВВ излучением оптического квантового генератора // Физика горения и взрыва. — 1966. — Т. 2, № 3. — С. 132–133.
2. Александров Е. И., Ципилев В. П. Исследование влияния длительности возбуждающего импульса на чувствительность азида свинца к действию лазерного излучения // Физика горения и взрыва. — 1984. — Т. 20, № 6. — С. 104–109.
3. Буркина Р. С., Морозова Е. Ю., Ципилев В. П. Инициирование реакционно-способного вещества потоком излучения при его поглощении оптическими неоднородностями вещества // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 5. — С. 95–105.
4. Ассовский И. Г. Физика горения и внутренняя баллистика. — М.: Наука, 2005.
5. Адуев Б. П., Белокуров Г. М., Нурмухаметов Д. Р., Нелюбина Н. В. Светочувствительный материал на основе смеси тэна и наночастиц алюминия // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 3. — С. 127–132.
6. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И., Звеков А. А. Регулирование чувствительности пентаэритриттетранитрата к лазерному воздействию с помощью добавок наночастиц металлов никеля и алюминия // Хим. физика. — 2014. — Т. 33, № 6. — С. 37.
7. Yang Y., Sun Z., Wang S., Clott D. Fast spectroscopy of laser-initiated nanoenergetic materials // J. Phys. Chem. B. — 2003. — V. 107, N 19. — P. 4485–4493.
8. Алукер Э. Д., Алукер Н. Л., Кречетов А. Г., Митрофанов А. Ю., Нурмухаметов Д. Р., Швайко В. Н. Лазерное инициирование тэна в режиме резонансного фотоинициирования // Хим. физика. — 2011. — Т. 30, № 1. — С. 48–55.
9. Tsyshevsky R. V., Sharia O., Kuklja M. M. Energies of electronic transitions of pentaerythritol tetranitrate molecules and crystals // J. Phys. Chem. C. — 2014. — V. 118, N 18. — P. 9324–9335.
10. Tsyshevsky R. V., Sharia O., Kuklja M. M. Optical absorption energies of molecular defects in pentaerythritol tetranitrate crystals: quantum chemical modeling // J. Phys. Chem. C. — 2014. — V. 118, N 46. — P. 26530–26542.
11. Каленский А. В., Ананьева М. В., Звеков А. А., Зыков И. Ю. Кинетические закономерности взрывчатого разложения таблеток тетранитропентаэритрит — алюминий // Журн. техн. физики. — 2015. — Т. 85, № 3. — С. 119–123.
12. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Фурега Р. И., Звеков А. А., Каленский А. В. Взрывчатое разложение ТЭНа с нанодобавками алюминия при воздействии импульсного лазерного излучения различной длины волны // Хим. физика. — 2013. — Т. 32, № 8. — С. 39–42.
13. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звеков А. А., Зыков И. Ю., Никитин А. П. Процессы теплопереноса при лазерном разогреве

- включений в инертной матрице // Теплофизика и аэромеханика. — 2013. — Т. 20, № 3. — С. 375–382.
14. Адуев Б. П., Ананьева М. В., Звекон А. А., Каленский А. В., Кригер В. Г., Никитин А. П. Микроочаговая модель лазерного инициирования взрывного разложения энергетических материалов с учетом плавления // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 92–99.
 15. Кригер В. Г., Каленский А. В., Звекон А. А., Зыков И. Ю., Адуев Б. П. Влияние эффективности поглощения лазерного излучения на температуру разогрева включения в прозрачных средах // Физика горения и взрыва. — 2012. — Т. 48, № 6. — С. 54–58.
 16. Каленский А. В., Звекон А. А., Ананьева М. В., Зыков И. Ю., Кригер В. Г., Адуев Б. П. Влияние длины волны лазерного излучения на критическую плотность энергии инициирования энергетических материалов // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 3. — С. 98–104.
 17. Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Об устойчивости зажигания смесового твердого топлива локальным источником ограниченной энергоемкости // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50, № 6. — С. 54–60.
 18. Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Твердофазное зажигание смесового топлива горячей частицей при свободноконвективном теплоотводе во внешнюю среду // Хим. физика. — 2014. — Т. 33, № 4. — С. 38–47.
 19. Глушков Д. О., Кузнецов Г. В., Стрижак П. А. Зажигание полимерного материала одиночными горячими металлическими и неметаллическими частицами при диффузионно-конвективном тепломассопереносе в среде окислителя // Хим. физика. — 2014. — Т. 33, № 9. — С. 26–33.
 20. Зинченко А. Д., Погребов А. И., Таржанов В. И., Токарев Б. Б. Оптические характеристики некоторых порошкообразных ВВ // Физика горения и взрыва. — 1992. — Т. 28, № 5. — С. 80–87.
 21. Карабутов А. А., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б., Скипетров С. Е. Прямое измерение пространственного распределения интенсивности света в рассеивающей среде // Письма в ЖЭТФ. — 1999. — Т. 70, № 3. — С. 187–191.
 22. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Белокуров Г. М., Звекон А. А., Каленский А. В., Никитин А. П., Лисков И. Ю. Исследование оптических свойств наночастиц алюминия в тетранитропентаэритрите с использованием фотометрического шара // Журн. техн. физики. — 2014. — Т. 84, № 9. — С. 126–131.
 23. Александров Е. И., Ципилев В. П. Особенности светового режима в объеме полубесконечного слоя ДРС при освещении направленным пучком конечной апертуры // Изв. вузов. Физика. — 1988. — Т. 52, № 10. — С. 23–29.
 24. Aluker E. D., Krechetov A. G., Mitrofanov A. Y., Nurmukhametov D. R., Kuklja M. M. Laser initiation of energetic materials: selective photoinitiation regime in pentaerythritol tetranitrate // J. Phys. Chem. C. — 2011. — V. 115, N 14. — P. 6893–6901.
 25. Звекон А. А., Каленский А. В., Адуев Б. П., Ананьева М. В. Расчет оптических свойств композитов пентаэритрит тетранитрат — наночастицы кобальта // Журн. прикл. спектроскопии. — 2015. — Т. 82, № 2. — С. 219–226.
 26. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. — М.: Мир, 1981. — Т. 1. — С. 202.
 27. Будаков В. П. Методы решения уравнения переноса излучения. — М.: Изд. дом МЭИ, 2007.
 28. Звекон А. А., Каленский А. В., Никитин А. П., Адуев Б. П. Моделирование распределения интенсивности в прозрачной среде с френелевскими границами, содержащей наночастицы алюминия // Компьютерная оптика. — 2014. — Т. 38, № 4. — С. 749–756.
 29. Zvekov A. A., Ananyeva M. V., Kalenskii A. V., Nikitin A. P. Regularities of light diffusion in the compo site material pentaerythritol tetranitrate — nickel // Nanosystems: Phys., Chem., Math. — 2014. — V. 5, N 5. — P. 685–691.
 30. Garcia R. D. M. Radiative transfer with polarization in a multi-layer medium subject to Fresnel boundary and interface conditions // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2013. — V. 115. — P. 28–45.
 31. Liemert A., Kienle A. Green's functions for the two-dimensional radiative transfer equation in bounded media // J. Phys. A: Math. Theor. — 2012. — V. 45. — P. 175201–10.
 32. Шифрин К. С. Рассеяние света в мутной среде. — М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1951.
 33. Kalenskii A. V., Ananyeva M. V. Spectral regularities of the critical energy density of the pentaerythritol tetranitrate — aluminium nanosystems initiated by the laser pulse // Nanosystems: Phys., Chem., Math. — 2014. — V. 5, N 6. — P. 803–810.
 34. Kolwa K., Derkachova A., Shopa M. Size characteristics of surface plasmons and their manifestation in scattering properties of metal particles // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. — 2009. — V. 110, N 14–16. — P. 1490–1501.
 35. Каленский А. В., Звекон А. А., Никитин А. П., Ананьева М. В., Адуев Б. П. Особенности плазмонного резонанса в наночастицах различных металлов // Оптика и спектроскопия. — 2015. — Т. 118, № 6. — С. 1012–1021.

36. **Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова Е. В.** Оптические постоянные природных и технических сред. — Л.: Химия, 1984.
37. **Таржанов В. И., Зинченко А. Д., Сдобнов В. И., Токарев Б. Б., Погребов А. И., Волкова А. А.** Лазерное инициирование тэна // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 4. — С. 113–119.
38. **Каленский А. В., Ананьева М. В., Зыков А. А., Зыков И. Ю.** Парадокс малых частиц при импульсном лазерном инициировании взрывного разложения энергетических материалов // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 2. — С. 122–129.

*Поступила в редакцию 16/IX 2015 г.,
в окончательном варианте — 18/VII 2016 г.*
