

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРОЗРАЧНОЙ МАТРИЦЫ С ОСТАТОЧНОЙ ПОРИСТОСТЬЮ И НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

А. А. Звекон<sup>1</sup>, М. В. Ананьева<sup>2</sup>, А. В. Каленский<sup>2\*</sup>,  
Б. П. Адуев<sup>1</sup>, Е. В. Галкина<sup>2</sup>

УДК 543.42;620.3

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской АН, Институт углехимии и химического материаловедения, 650000, Кемерово, Россия; e-mail: zvekova@gmail.com

<sup>2</sup> Кемеровский государственный университет, 650000, Кемерово, ул. Красная, 6, Россия; e-mail: kriger@kemsu.ru

(Поступила 2 мая 2018)

Предложена методика расчета оптических характеристик композитов прозрачная матрица с остаточной пористостью—наночастицы металлов на основе решения уравнения переноса монохроматического излучения с использованием метода сферических гармоник и френелевскими граничными условиями. Для апробации методики проведено моделирование переноса монохроматического излучения при четырех практически важных длинах волн в композитах циклотриметилентринитраммин—наночастицы алюминия с рэлеевским распределением пор по радиусам. Показано, что в случае пор малого радиуса возрастает коэффициент отражения при увеличении массовой доли наночастиц. В случае пор большого радиуса на зависимости коэффициента пропускания от массовой доли наночастиц появляется излом, соответствующий полному заполнению пор. Обсуждаются примененные результаты расчетов для решения обратных задач спектроскопии светорассеивающих систем.

**Ключевые слова:** спектроскопия, наночастицы ядро—оболочка, оптические характеристики, рассеяние света.

We suggest a method for calculating the optical properties of composites known as a transparent matrix with residual porosity and metal nanoparticles based on the solution of the transport equation of monochromatic radiation using the spherical harmonics approach under the Fresnel boundary conditions. For the method approbation we carry out the modeling of monochromatic radiation transfer in the cyclo-trimethylenetrinitramine–aluminum nanoparticles composite with Rayleigh distribution of the pore radii for the cases of four practically important wavelengths. It is shown that in the case of small pores the reflectance increases when the mass fraction of nanoparticles increases too. In the case of large pores, the transmittance dependence on the nanoparticles' fraction shows a kink for the point relative to the pores totally filled with metal. The possible applications of the results for spectroscopy inverse problems are discussed.

**Keywords:** spectroscopy, core-shell nanoparticles, optic properties, light scattering.

**Введение.** Разработка методов оптической спектроскопии систем, в которых одновременно возможны процессы поглощения и упругого рассеяния электромагнитного излучения, — одно из актуальных направлений исследований в настоящее время. Подобные методы перспективны для исследования и анализа биологических, медицинских и природных объектов [1—4], продуктов питания [5],

---

## METHOD OF CALCULATING THE OPTICAL PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON A TRANSPARENT MATRIX WITH RESIDUAL POROSITY AND METAL NANOPARTICLES

A. A. Zvekov<sup>1</sup>, M. V. Anan'eva<sup>2</sup>, A. V. Kalenskii<sup>2\*</sup>, B. P. Aduev<sup>1</sup>, E. V. Galkina<sup>2</sup> (<sup>1</sup> Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Institute of Chemistry of Coal and Material Science, Kemerovo, 650000, Russia; e-mail: zvekova@gmail.com; <sup>2</sup> Kemerovo State University, 6 Krasnaya Str., Kemerovo, 650000, Russia; e-mail: kriger@kemsu.ru)

композитных [6—8] и полимерных [8] материалов. Актуальность развития данных методов определяется практическими нуждами в случаях, когда необходимо подобрать как оптимальную схему измерений, так и способ обработки результатов эксперимента, позволяющих получить при минимуме затрат требуемые параметры системы. Для предварительного выбора оптимальных условий эксперимента важно решение прямой задачи спектроскопии светорассеивающих систем.

В работах [6, 7] предложена и апробирована методика исследования оптических свойств композитов на основе прозрачной матрицы, содержащей наночастицы (НЧ) металлов. На основе обработки экспериментальной зависимости коэффициентов пропускания и суммы коэффициентов пропускания и отражения света от толщины таблетки и концентрации НЧ с привлечением теории Ми и решения уравнения переноса излучения предложена методика оценки оптических характеристик НЧ. Основные экспериментальные результаты получены с использованием композита пентаэритрит-тетранитрат—НЧ алюминия радиусом 50 нм. Показана применимость методики (при учете толщины стенок кюветы) для исследования оптических свойств окрашенных суспензий [9] и оценки фактора анизотропии в области прозрачности красителя.

При формировании композита методом прессования в зависимости от механических свойств матрицы и способа ее подготовки в объеме образца могут оставаться поры, приводящие к рассеянию излучения. Особенно ощутима данная проблема для слабоспрессованных образцов [10, 11]. В результате возникают сразу два источника рассеяния излучения: остаточные поры и НЧ металлов, часть из которых находится в порах. Данная проблема возникает при подготовке образцов на основе циклотриметилэритрит-тетранитрата (гексоген, RDX, T4 — вторичное взрывчатое вещество, перспективное для создания оптических детонаторов) [12] и азид свинца [11], поскольку их способность к спрессовыванию значительно хуже, чем для порошков пентаэритрит-тетранитрата [12]. Пористость может оказывать влияние и на оптические свойства композитов на основе некоторых полимеров с НЧ золота. В [13] показан высокий вклад рассеяния света в матрице композитов поливиниловый спирт—Au-НЧ.

Цель настоящей работы — модернизация методики расчета оптических характеристик композитов на основе прозрачной матрицы с НЧ металлов с учетом остаточной пористости прозрачной матрицы. Для этого разработана методика расчета оптических характеристик образца при наличии НЧ и пор с заданным распределением по радиусам, рассчитаны оптические характеристики пористого образца без НЧ, а также в зависимости от концентрации НЧ, проведен анализ влияния НЧ и пор на оптические свойства композита и оценены перспективы использования оптических измерений для решения обратных задач.

**Методика расчета.** Расчет оптических характеристик отдельных НЧ и пор выполнен в рамках теории Ми [14]. НЧ в поре представлялась двуслойной концентрической сферой со строением ядро—оболочка, для расчета оптических характеристик которой применялась теория Адена—Керкера [15]. Аналогичная модель использовалась в [16] при рассмотрении образования пузырьков пара при нагреве НЧ лазерным излучением.

Предполагается, что распределение пор по размерам рэлеевское:

$$\eta(R) = S^{-2} R \exp(-R^2/S^2), \quad (1)$$

где  $R$  — радиус НЧ;  $\eta$  — плотность вероятности распределения НЧ по размерам;  $S$  — параметр распределения, определяющий средний радиус и дисперсию. Средний радиус пор для такого распределения  $S\sqrt{\pi/2}$ . Таким образом, появляется возможность варьировать средний радиус пор одновременно с дисперсией. Выражение (1) в расчете заменено гистограммой  $\eta_i$  от радиусов  $R_i$  с шагом по радиусу  $S/10$  в интервале от  $S/10$  до  $4S$ .

Полагалось, что вероятность заполнения поры наночастицей не зависит от концентрации НЧ и размера поры и в одной поре может разместиться только одна НЧ. Если размер НЧ больше радиуса поры, она считается полностью заполненной. Для расчета оптических характеристик элементарного объема среды (показателей ослабления  $\mu$  и рассеяния  $\mu_{sc}$ , а также индикатрисы рассеяния  $\chi$ ) использованы выражения:

$$\mu = \begin{cases} n_{Al} \sum_{R_i > r_{Al}} \eta_i \sigma_i^{AK} + (n_p - n_{Al}) \sum \eta_i \sigma_i^{Mie} + n_{Al} \sigma_{Al}^{Mie} \sum_{R_i \leq r_{Al}} \eta_i, & n_p \geq n_{Al}, \\ n_p \sum_{R_i > r_{Al}} \eta_i \sigma_i^{AK} + \left( n_{Al} - n_p \left( 1 - \sum_{R_i \leq r_{Al}} \eta_i \right) \right) \sigma_{Al}^{Mie}, & n_p < n_{Al}, \end{cases} \quad (2)$$

$$\mu_{sc} = \begin{cases} n_{Al} \sum_{R_i > r_{Al}} \eta_i \sigma_{isc}^{AK} + (n_p - n_{Al}) \sum \eta_i \sigma_{isc}^{Mie} + n_{Al} \sigma_{Alsc}^{Mie} \sum_{R_i \leq r_{Al}} \eta_i, & n_p \geq n_{Al}, \\ n_p \sum_{R_i > r_{Al}} \eta_i \sigma_{isc}^{AK} + \left( n_{Al} - n_p \left( 1 - \sum_{R_i \leq r_{Al}} \eta_i \right) \right) \sigma_{Alsc}^{Mie}, & n_p < n_{Al}, \end{cases} \quad (3)$$

$$\chi = \begin{cases} n_{Al} \sum_{R_i > r_{Al}} \eta_i \sigma_{isc}^{AK} \chi_{isc}^{AK} + (n_p - n_{Al}) \sum \eta_i \sigma_{isc}^{Mie} \chi_{isc}^{Mie} + n_{Al} \sigma_{Alsc}^{Mie} \chi_{Alsc}^{Mie} \sum_{R_i \leq r_{Al}} \eta_i, & n_p \geq n_{Al}, \\ n_p \sum_{R_i > r_{Al}} \eta_i \sigma_{isc}^{AK} \chi_{isc}^{AK} + \left( n_{Al} - n_p \left( 1 - \sum_{R_i \leq r_{Al}} \eta_i \right) \right) \sigma_{Alsc}^{Mie} \chi_{Alsc}^{Mie}, & n_p < n_{Al}, \end{cases} \quad (4)$$

где  $n_p$  и  $n_{Al}$  — концентрации пор и НЧ алюминия,  $\text{см}^{-3}$ ;  $r_{Al}$  — радиус НЧ алюминия;  $\sigma_i^{AK}$ ,  $\sigma_i^{Mie}$  и  $\sigma_{Al}^{Mie}$  — сечения ослабления света наночастицей алюминия в поре радиусом  $R_i$ , порой радиуса  $R_i$ , не содержащей НЧ, и НЧ алюминия вне поры соответственно;  $\sigma_{isc}^{AK}$ ,  $\sigma_{isc}^{Mie}$ ,  $\sigma_{Alsc}^{Mie}$ ,  $\chi_{isc}^{AK}$ ,  $\chi_{isc}^{Mie}$ ,  $\chi_{Alsc}^{Mie}$  — соответствующие сечения рассеяния и нормированные фазовые функции рассеяния излучения, полученные с использованием теорий Адена—Керкера и Ми. Выражения (2) и (3) представляют собой законы аддитивности для показателей ослабления и рассеяния света различными источниками в элементарном объеме среды, формула (4) — типичный способ усреднения фазовой функции рассеяния при наличии нескольких рассеивающих свет компонентов, в том числе пор разного размера.

Полученные параметры подставляли в уравнение переноса монохроматического излучения [6, 7, 17]:

$$\xi \frac{dI(x, \xi)}{dx} = -I(x, \xi) + \frac{\Lambda}{2} \int_{-1}^1 I(x, \xi') \chi(\xi, \xi') d\xi', \quad (5)$$

где  $x = \mu z$  — безразмерная координата, отсчитываемая от передней поверхности образца;  $\xi = \cos \theta$  — косинус сферического угла, отсчитываемого от нормали, направленной в глубь образца;  $\chi$  — индикатриса рассеяния (4);  $\Lambda = \mu_{sc}/\mu$  — альbedo однократного рассеяния в единичном объеме.

Для решения уравнения переноса (5) использован метод сферических гармоник [6, 7, 18], в рамках которого освещенность и индикатриса рассеяния разлагаются в ряд по полиномам Лежандра. Коллимированная составляющая освещенности вычитается. Для коэффициентов разложения диффузной составляющей освещенности  $C_m$  получено уравнение:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2m+1} \left[ (m+1) \frac{dC_{m+1}}{dx} + m \frac{dC_{m-1}}{dx} \right] + \left( 1 - \frac{\Lambda \chi_m}{2} \right) C_m = \\ & = \frac{1}{2} (1 - R_F) \frac{\Lambda \chi_m}{1 - R_F^2 \exp(-2l)} \left[ \exp(-x) + R_F \exp(x - 2l) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

где  $R_F$  — френелевский коэффициент отражения при нормальном падении света на границу RDX—воздух;  $l = \mu L$  — безразмерная толщина образца;  $m$  — номер гармоники, отсчитываемый от нуля;  $\chi_m$  — коэффициенты разложения индикатрисы рассеяния по полиномам Лежандра.

На границах образца ставилось френелевское условие для энергетического коэффициента отражения, записываемое в матричном виде [6, 7, 18]. Решение (6) ищем в виде

$$C_m(\tau) = \sum_{l=0}^N a_{ml} \tilde{C}_l \exp(\gamma_l x) + C_p^I \exp(-x) + C_p^{II} \exp(x), \quad (7)$$

где сумма берется по собственным векторам  $a_{ml}$  уравнения (6);  $\gamma_l$  — собственные числа, образующие парный набор значений, равных по модулю и противоположных по знаку [19]; второе и третье слагаемые представляют собой частное решение (6). Коэффициенты при частном решении в (7) можно вычислить по выражениям:

$$\begin{aligned} C_p^I &= -(1 - R_F) \Lambda \left[ 1 - R_F^2 \exp(-2l) \right]^{-1} \sum_{m=0}^N \left[ \delta_{pm} + A_{pm} \right]^{-1} B_m, \\ C_p^{II} &= R_F (1 - R_F) \Lambda \left[ 1 - R_F^2 \exp(-2l) \right]^{-1} \exp(-2l) \sum_{m=0}^N \left[ \delta_{pm} - A_{pm} \right]^{-1} B_m, \end{aligned} \quad (8)$$

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

Степень  $-1$  в (8) означает взятие обратной матрицы от матрицы, элементы которой приведены в квадратных скобках, между множителями в квадратных скобках делается операция матричного умножения. Коэффициенты разложения  $\tilde{C}_l$  определялись из граничных условий методом наименьших квадратов [6, 7, 18].

Коэффициенты полного пропускания  $\rho$  и отражения  $\tau$ :

$$\tau = \sum_l \zeta_l C_l(L) + (1 - R_F)^2 \exp(-l) [1 - R_F^2 \exp(-2l)]^{-1}, \quad (9)$$

$$\rho = \sum_l (-1)^l \zeta_l C_l(0) + R_F \frac{1 + (1 - 2R_F) \exp(-l)}{1 - R_F^2 \exp(-2l)}, \quad (10)$$

где  $\zeta_l$  — вклад каждой гармоники в коэффициент диффузного пропускания [6, 7, 18]. В (9) и (10) первое слагаемое соответствует диффузному вкладу в коэффициенты пропускания и отражения, второе — вкладу коллимированной составляющей.

Подробно методики расчета описаны в [6, 7, 18]. В [20] данная методика использовалась для моделирования оптических свойств подобных композитов с учетом наличия оксидной оболочки на поверхности НЧ. Расчеты проведены для длин волн 532, 632.8, 808 и 1064 нм, которые характерны для широко применяемых лазеров — неодимового (основная 1064 нм и вторая 532 нм гармоники) и гелий-неонового (длина волны 808 нм отвечает доступному в продаже лазерному диоду и попадает в область максимума полосы поглощения массивного металла) [21, 22]. Массовая доля алюминия варьировалась от 0 до 0.2 %, средний радиус НЧ 50 и 30 нм, что соответствует образцам, экспериментально исследованным в [6, 7]. Концентрация пор  $n_p = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .

**Результаты и их обсуждение.** Рассмотрим влияние параметра распределения  $S$  на оптические свойства слоя образца с порами без НЧ алюминия (Al-НЧ) (второе слагаемое в выражениях (2), (3) и (4) при  $n_p \geq n_{Al}$ ). Рассчитанные зависимости показателя рассеяния, среднего косинуса угла рассеяния  $g$  и коэффициента полного отражения композитов с толщиной слоя  $L = 0.1$  см от  $S$  представлены на рис. 1. Рост параметра  $S$  приводит к увеличению среднего радиуса пор и показателя рассеяния (рис. 1, *a*). Данная зависимость близка к степенной с показателем 4.36 для  $\lambda = 532$  нм и 5.10 для  $\lambda = 1064$  нм.

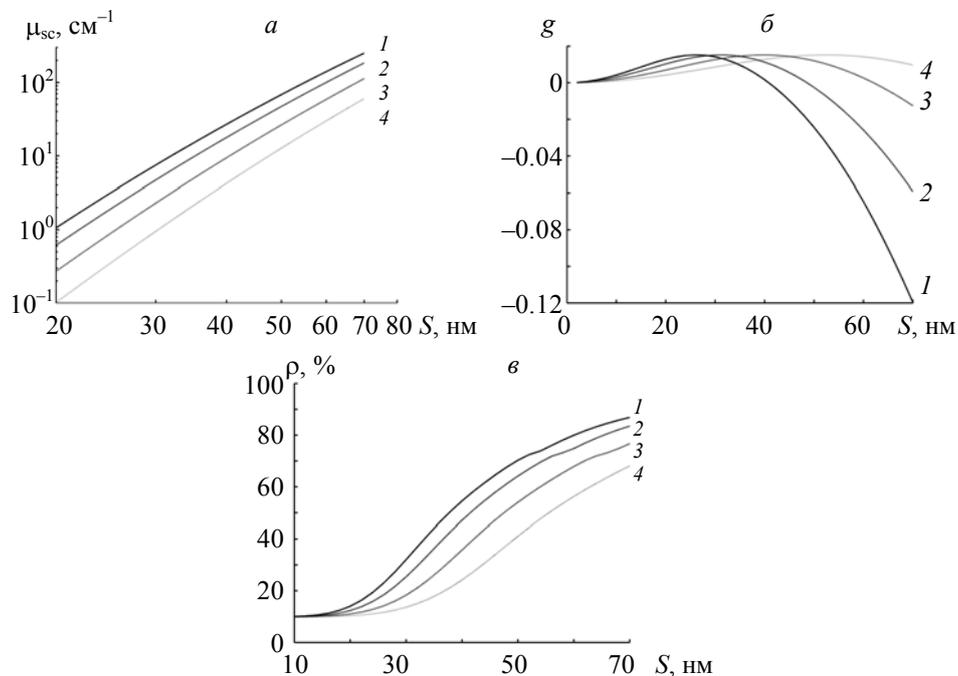


Рис. 1. Рассчитанные зависимости показателя рассеяния в элементарном объеме образца (*a*), среднего косинуса угла рассеяния (*б*) и коэффициента отражения образца циклотриметилен-тринитрамина без наночастиц алюминия (*в*) от параметра  $S$  распределения пор по радиусам при  $\lambda = 532$  (1), 632.8 (2), 808 (3) и 1064 нм (4)

При этом зависимость показателя рассеяния от радиуса для отдельной поры при тех же длинах волн близка к степенной с показателями 5.30 и 5.77, т. е. замена отдельного радиуса на распределение конечной ширины ослабляет зависимость показателя рассеяния от среднего радиуса.

Средний косинус угла рассеяния описывается единой зависимостью при нормировке  $S$  на длину волны излучения (рис. 1, б). При  $S/\lambda < 0.0763$  фактор анизотропии положителен, в остальной области — отрицателен. Максимальная интенсивность 0.015 достигается при  $S/\lambda = 0.05$ . В рассматриваемой области параметров  $g > -0.12$ , т. е. индикатриса рассеяния на порах слабоанизотропная.

Коэффициент отражения увеличивается при росте параметра распределения  $S$ , коррелируя с показателем рассеяния (рис. 1, в). При  $S > 25$  нм проявляется влияние длины волны на коэффициент отражения  $\rho$ , при  $S < 10$  нм коэффициент отражения определяется френелевской составляющей (9.9%). При  $S = 25$  нм уменьшение  $\lambda$  с 1064 до 532 нм приводит к росту  $\rho$  от 11.4 до 21.2%. При  $S = 50$  нм аналогичное уменьшение длины волны приводит к росту коэффициента отражения от 41.1 до 70.3%. В случае высоких значений  $S$  коэффициент отражения стремится к 100%, что ослабляет влияние длины волны электромагнитного излучения. Таким образом, определение спектральной области, в которой наблюдается сильное влияние длины волны на коэффициент отражения пористых не поглощающих свет систем, может быть полезно при оценке характерного размера пор. В работе [8] предлагалось использовать ИК спектроскопию в режиме коллимированного пропускания для оценки параметров пористой структуры или наполнителя полимера с применением подобного критерия.

На рис. 2 приведены зависимости отношения сечения ослабления к геометрическому сечению Al-НЧ  $Q = \sigma^{AK}(d)/(\pi r_{Al}^2)$ , альbedo однократного рассеяния в элементарном объеме среды и среднего косинуса угла рассеяния от толщины слоя пор  $d = R - r_{Al}$  вокруг Al-НЧ радиусом  $r_{Al} = 50$  нм. Расчеты в отсутствие оболочки выполнены в рамках методики [18]. Зависимость  $Q(d)$  немонотонная. В случае  $\lambda = 532$  нм минимальное значение  $Q_{min} = 0.414$  наблюдается при толщине оболочки поры 32 нм, а при  $\lambda = 1064$  нм  $Q_{min} = 0.067$  достигается при  $d = 29$  нм. Уменьшение  $Q$  при увеличении толщины оболочки связано с тем, что пора служит дополнительным препятствием для поглощения света наночастицей. При большой толщине оболочки рост  $Q$  и стремление  $\Lambda$  к единице связаны с преимущественным рассеянием на границе матрица—пора (рис. 2, а и б). Зависимость альbedo однократного рассеяния в элементарном объеме среды от толщины оболочки (рис. 2, б) имеет минимум в области 30 нм,

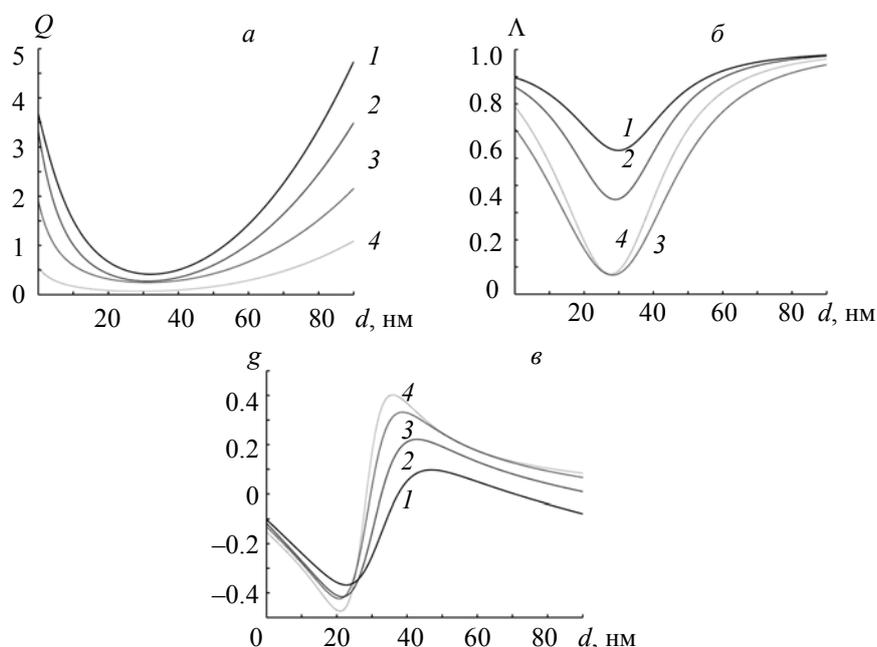


Рис. 2. Рассчитанные зависимости отношения сечения ослабления к геометрическому сечению наночастицы алюминия (а), альbedo однократного рассеяния в элементарном объеме образца (б) и среднего косинуса угла рассеяния (в) от толщины оболочки поры  $d$  вокруг алюминиевой наночастицы в матрице циклотриметилэнтринитрамина при  $\lambda = 532$  (1), 632.8 (2), 808 (3) и 1064 нм (4)

что коррелирует с положением минимума на зависимости  $Q(d)$ . Средний косинус угла рассеяния  $g$  зависит от толщины оболочки немонотонно (рис. 2, в). Для  $\lambda = 532$  нм  $g_{\min} = -0.368$  достигается при толщине оболочки 23 нм, для  $\lambda = 1064$  нм  $g_{\min} = -0.475$  наблюдается при  $d = 21$  нм. В области перехода от доминирующего влияния НЧ к преобладанию рассеяния света на поре происходит рост  $g$ . Максимальные  $g_{\max} = 0.098$  и  $0.403$  при  $\lambda = 532$  и  $1064$  нм наблюдаются при  $d = 47$  и  $36$  нм. В случае Al-НЧ радиусом 30 нм сохраняются основные особенности рассчитанных зависимостей. При этом минимум альbedo однократного рассеяния наблюдается при толщине оболочки 15 нм. Аналогично происходит сдвиг толщины оболочки поры, при котором зависимость фактора анизотропии рассеяния пересекает нулевую отметку и наблюдается минимум приведенного фактора эффективности ослабления излучения. Сохранение вида зависимостей при изменении масштаба системы с близким к пропорциональному изменению положения характерных точек типично в случае длины волны света вдали от полосы плазмонного резонанса [23]. Al-НЧ проявляют плазмонные свойства в УФ области [24]. В настоящей работе данная область не рассматривается, поскольку основные целевые материалы матрицы имеют красную границу прозрачности вблизи 350 нм [25].

Введение Al-НЧ приводит вначале к частичному заполнению пор, затем к накоплению НЧ вне пор. В результате наблюдается изменение альbedo однократного рассеяния в единичном объеме и коэффициентов отражения и пропускания. На рис. 3 показаны рассчитанные зависимости коэффициентов пропускания и отражения, среднего альbedo однократного рассеяния и показателя ослабления от массовой доли Al-НЧ радиусом 50 нм в композите толщиной  $L = 0.05$  см при  $S = 20$  нм (средний радиус пор 25 нм). Рост концентрации НЧ в образце приводит к заполнению пор, причем доля пор радиуса, большего, чем радиус Al-НЧ, в этом случае незначительна. Поэтому в результате происходит замена центров с низкой способностью к рассеянию света на частицы с высокими сечениями поглощения и рассеяния, что вызывает падение  $\tau$  (рис. 3, а). По этой же причине альbedo рассеяния света в элементарном объеме уменьшается очень резко (рис. 3, в) и практически перестает изменяться при массовой доле  $>0.005$  %. В силу малого вклада пор показатель ослабления света пропорционален массовой доле НЧ в рассматриваемом случае (рис. 3, з).

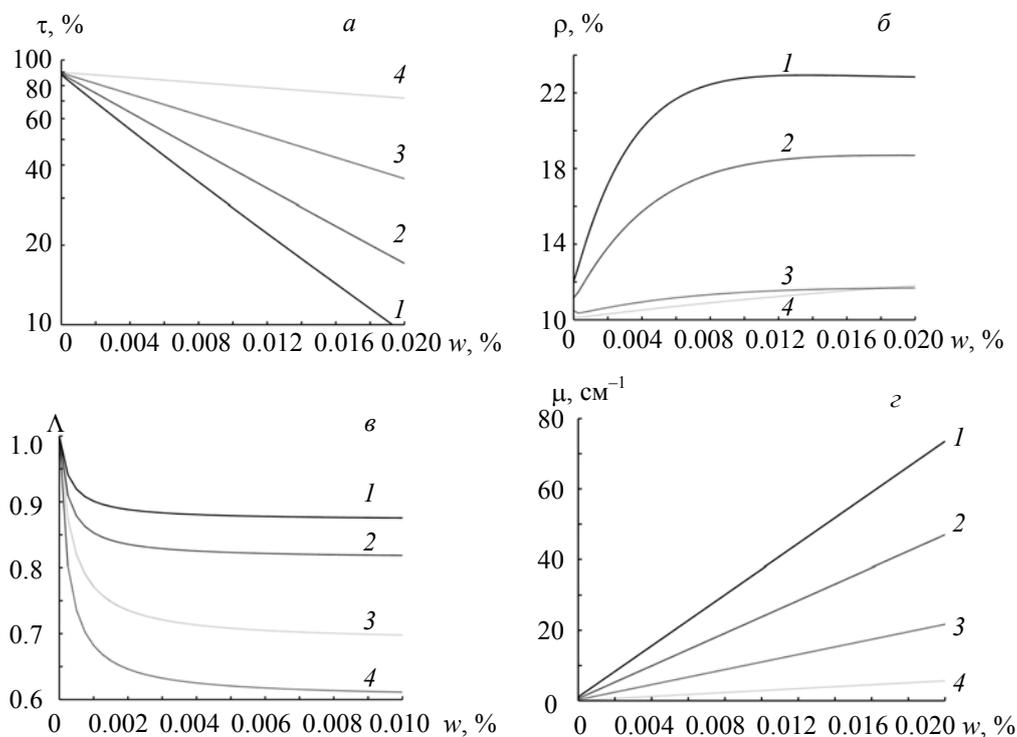


Рис. 3. Рассчитанные зависимости коэффициентов пропускания (а) и отражения (б), альbedo однократного рассеяния в элементарном объеме образца (в) и показателя ослабления циклотриметилентринитрамина (з) при  $S = 20$  нм от массовой доли наночастиц алюминия радиусом 50 нм при  $\lambda = 532$  (1), 632.8 (2), 808 (3) и 1064 нм (4)

Рост показателя ослабления приводит к увеличению коэффициента отражения (рис. 3, б), несмотря на уменьшение  $\Lambda$  (рис. 3, в). Альбеда немонотонно зависит от длины волны, наименьшие значения достигаются при  $\lambda = 808$  нм, что соответствует максимуму полосы поглощения массивного алюминия [21]. По этой же причине коэффициент отражения при массовой доле НЧ  $w > 0.018$  % выше при  $\lambda = 808$  нм, чем при  $\lambda = 1064$  нм (рис. 3, б). Более протяженная область концентраций АИ-НЧ для  $\lambda = 1064$  нм, где происходит переход к постоянным значениям коэффициента отражения, связана с меньшим показателем ослабления (рис. 3, з).

Рассмотрим случай высоких значений  $S$ . На рис. 4 представлены результаты расчетов оптических характеристик композита толщиной  $L = 0.05$  см при  $S = 70$  нм (средний  $d \approx 38$  нм), превышающих радиус АИ-НЧ (50 нм). Из-за большого радиуса пор изначально присутствует значительное диффузное отражение. Добавление АИ-НЧ в систему приводит к замене вакантных пор на поры с НЧ внутри, которые имеют меньшие альбеда однократного рассеяния, чем отдельные НЧ (рис. 2, б), и меньшее сечение ослабления (рис. 2, а). После заполнения всех пор начинают добавляться “отдельные” АИ-НЧ, что приводит к более сильной зависимости показателя ослабления и альбеда однократного рассеяния в элементарном объеме среды от массовой доли НЧ (рис. 4, в и з). Из-за этого коэффициент отражения снижается при росте массовой доли НЧ во всей области  $w$  (рис. 4, б). Почти во всей рассмотренной области наименьший коэффициент отражения наблюдается для  $\lambda = 808$  нм, наибольший для  $\lambda = 532$  нм. Данное изменение в основном связано с падением среднего альбеда однократного рассеяния (рис. 4, в).

Момент заполнения всех пор ( $n_{\text{Al } 50\text{нм}} = 10^{12}$  см<sup>-3</sup> при  $w = 0.078$  %) проявляется в виде разрыва производной (излома) на зависимостях коэффициента пропускания и показателя ослабления от массовой доли НЧ (рис. 4, а, з). Эффективный удельный показатель ослабления ( $E$ ) можно определить как  $E = \frac{p_{\text{RDX}}}{L} \frac{d \ln \tau(w)}{0.01 dw}$ , где  $p_{\text{RDX}} = 1.804$  г/см<sup>3</sup>,  $w$  — массовая доля, %. В случае  $\lambda = 532$  нм до данной точки  $E = 1.94 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/г, после данной точки  $3.99 \cdot 10^5$  см<sup>2</sup>/г. Для  $\lambda = 1064$  нм удельный показатель ослабления изменяется от  $3.43 \cdot 10^4$  до  $4.73 \cdot 10^4$  см<sup>2</sup>/г. Данный эффект не наблюдается в случае малых пор (рис. 3, а). Альбеда однократного рассеяния электромагнитного излучения в элементарном объеме уменьшается при росте концентрации АИ-НЧ (рис. 4, в), однако не так резко, как в случае малых

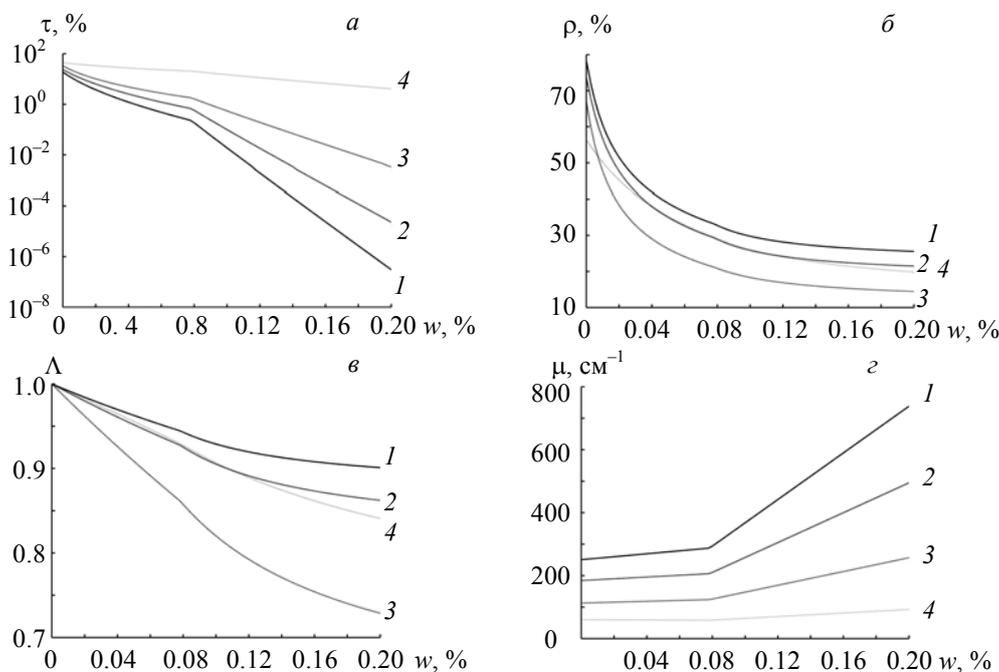


Рис. 4. Рассчитанные зависимости коэффициентов пропускания (а) и отражения (б), альбеда однократного рассеяния в элементарном объеме образца (в) и показателя ослабления циклотриметилэнтритринитрамина (з) при  $S = 70$  нм от массовой доли наночастиц алюминия радиусом 50 нм при  $\lambda = 532$  (1), 632.8 (2), 808 (3) и 1064 нм (4)

пор (рис. 3, в). В точке полного заполнения пор наночастицами на зависимости  $\Lambda(w)$  также возникает разрыв производной, который менее заметен, чем на зависимостях  $\tau(w)$  и  $\mu(w)$  (рис. 4).

Использование радиуса А1-НЧ 30 нм в аналогичном цикле расчетов приводит к тем же закономерностям. Разрыв производной для зависимостей  $\tau(w)$  и  $\mu(w)$  наблюдается при массовой доле НЧ 0.017 % и соответствует равенству  $n_{A1} = n_p$ .

Полученные результаты расчетов оптических характеристик композитов с учетом наличия пор позволяют рассмотреть возможность оценки параметров пористой структуры на основе измерения оптических характеристик. Некоторую информацию может дать определение коэффициентов отражения и коллимированного пропускания в случае отсутствия НЧ. Решение обратной задачи переноса излучения способно привести к спектральным зависимостям показателя рассеяния и среднего косинуса угла рассеяния в элементарном объеме [9, 26]. В то же время дальнейшее получение на их основе параметров распределения пор по размерам проблематично. В частности, усреднение способно сильно уменьшить фактор анизотропии рассеяния, который чувствителен именно к размеру пор, тогда как показатель рассеяния пропорционален их концентрации.

Исследование оптических характеристик композитов на основе прозрачной матрицы и НЧ с известными оптическими свойствами может быть использовано для экспериментальной оценки параметров пористой структуры образца. Если имеется значительное количество пор с размерами больше, чем у НЧ, то можно зарегистрировать для концентрационной зависимости коэффициентов коллимированного или диффузного пропускания разрыв производной, свидетельствующий о заполнении пор. Отметим, что наличие пор совсем небольшого размера может не сказаться на данных зависимостях и концентрация пор получится заниженной. В работе [27] сделан вывод, что использование экспериментально измеренной матрицы рассеяния не позволяет получить распределение по размерам для малых рассеивающих свет частиц. При этом метод матрицы рассеяния учитывает поляризацию излучения и является более “тонким” инструментом по сравнению с измерением коэффициентов отражения и пропускания. Поры малого радиуса могут дать значительный вклад в оптические свойства образца только при их большой концентрации. Можно предположить, что при прессовании композитов на стыке кристаллитов образуются нанопоры. При размере кристаллита  $\sim 1$  мкм можно ожидать концентрацию таких пор  $\sim 10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Следует отметить, что данные поры не способны привести к ощутимой коррекции плотности образца и обнаружить их независимыми методами проблематично. На наличие большого количества крупных пор или только мелких может указывать вид зависимости коэффициента отражения от массовой доли НЧ. Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что в первом случае  $\rho$  увеличивается, а во втором уменьшается.

В данной работе не рассматривается вопрос о влиянии вида распределения пор по размерам на оптические свойства чистых прессованных образцов и их композитов с НЧ металлов. Степенной характер зависимости показателя рассеяния от радиуса пор приводит к возможности “обрезать” распределение снизу. При наличии измеренных оптических характеристик только на одной длине волны это может быть еще более обоснованным.

**Заключение.** Предложена методика и проведено моделирование оптических характеристик композитов на основе прозрачной матрицы с наночастицами алюминия при наличии остаточной пористости матрицы. Показано, что в зависимости от среднего размера пор могут наблюдаться различные зависимости коэффициента отражения и пропускания от массовой доли наночастиц металла. В случае большого среднего радиуса пор возможно наличие двух концентрационных областей с различными удельными показателями поглощения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-03-00421 а), Министерства образования и науки РФ (задание № 3.5363.2017/8.9) и госзадания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910150-2, руководитель Б. П. Адуев).

- [1] А. Е. Ковтаныук, Г. В. Гренкин, А. Ю. Чеботарев. *Опт. спектр.*, **123**, № 2 (2017) 194—199  
[A. E. Kovtanyuk, G. V. Grenkin, A. Yu. Chebotarev. *Opt. Spectrosc.*, **123**, N 2 (2017) 205—210]
- [2] I. Nishidate, T. Ishizuka, A. Mustari, K. Yoshida, Sa. Kawauchi, Sh. Sato, M. Sato. *Appl. Spectrosc.*, **71**, N 5 (2017) 866—878
- [3] E. J. M. Baltussen, P. Snæbjörnsson, S. G. B. de Koning, H. J. C. M. Sterenborg, A. G. J. Aalbers, N. Kok, G. L. Beets, B. H. W. Hendriks, K. F. D. Kuhlmann, Th. J. M. Ruers. *J. Biomed. Opt.*, **22**, N 10 (2017) 106014—106016

- [4] А. Н. Юшков, Н. В. Борzych, А. И. Бутенко. Журн. прикл. спект., **83**, № 2 (2016) 323—328 [A. N. Yushkov, N. V. Borzykh, A. I. Butenko. J. Appl. Spectr., **83**, N 2 (2016) 302—306]
- [5] J. Skytte, F. Møller, O. Abildgaard, A. Dahl, R. Larsen. Appl. Spectrosc., **69**, N 9 (2015) 1096—1105
- [6] Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Г. М. Белокуров, А. А. Звеков, А. В. Каленский, А. П. Никитин, И. Ю. Лисков. Журн. техн. физики, **84**, № 9 (2014) 126—131 [B. P. Aduev, D. R. Nurmuhametov, G. M. Belokurov, A. A. Zvekov, A. V. Kalenskii, A. P. Nikitin, I. Yu. Liskov. Tech. Phys., **59**, N 9 (2014) 1387—1392]
- [7] Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, А. А. Звеков, А. П. Никитин, Н. В. Нелюбина, Г. М. Белокуров, А. В. Каленский. Приборы и техн. exper., № 6 (2015) 60—66 [B. P. Aduev, D. R. Nurmuhametov, A. A. Zvekov, A. P. Nikitin, N. V. Nelyubina, G. M. Belokurov, A. V. Kalenskii. Instrum. Exp. Tech., **58**, N 6 (2015) 765—770]
- [8] П. М. Пахомов, С. Д. Хижняк, В. Е. Ситникова. Журн. прикл. спект., **84**, № 5 (2017) 780—785 [P. M. Pakhomov, S. D. Khizhnyak, V. E. Sitnikova. J. Appl. Spectr., **84**, N 5 (2017) 837—842]
- [9] Н. В. Нелюбина, М. П. Пидгирный, О. Н. Булгакова, А. А. Звеков, А. В. Каленский. Комп. оптика, **40**, № 4 (2016) 525—532 [N. V. Nel'ubina, M. P. Pidgirny, O. N. Bulgakova, A. A. Zvekov, A. V. Kalenskii. Comput. Opt., **40**, N 4 (2016) 525—532]
- [10] А. Д. Зинченко, А. И. Погребов, В. И. Таржанов, Б. Б. Токарев. Физика горения и взрыва, **28**, № 5 (1992) 80—87 [A. D. Zinchenko, A. I. Pogrebov, V. I. Tarzhanov, B. B. Tokarev. Combust. Explos. Shock Waves, **28**, N 5 (1992) 524—530]
- [11] Е. И. Александров, А. Г. Вознюк, В. П. Ципилев. Физика горения и взрыва, **25**, № 1 (1989) 3—9 [E. I. Aleksandrov, A. G. Voznyuk, V. P. Tsipilev. Combust. Explos. Shock Waves, **25**, N 1 (1989) 1—7]
- [12] Е. Ю. Орлова. Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, Ленинград, Химия (1973) [Ye. Yu. Orlova. The Chemistry and Technology of High Explosives, Dayton, OH (1961)]
- [13] T. Ghambari, D. Dorrani. Опт. спект., **119**, № 5 (2015) 838—848 [T. Ghambari, D. Dorrani. Opt. Spectrosc., **119**, N 5 (2015) 816—826]
- [14] К. С. Шифрин. Рассеяние света в мутной среде, Москва, Ленинград, Гос. изд. техн.-теор. лит. (1951) 38—67
- [15] A. L. Aden, M. Kerker. J. Appl. Phys., **22**, N 10 (1951) 1242—1246
- [16] V. K. Pustovalov, L. G. Astafyeva. Laser Phys., **21**, N 12 (2011) 2098—2107
- [17] А. Исимару. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах, **1**, Москва, Мир (1981) [A. Ishimaru. Wave Propagation and Scattering in Random Media, Wiley-IEEE Press (1999)]
- [18] А. В. Каленский, А. А. Звеков, А. П. Никитин, Н. В. Газенаур. Изв. ВУЗов. Физика, **59**, № 2 (2016) 87—94 [A. V. Kalenskii, A. A. Zvekov, A. P. Nikitin, N. V. Gazenaur. Russ. Phys. J., **59**, N 2 (2016) 263—272]
- [19] G. Y. Panasyuk, J. C. Schotland, V. A. Markel. J. Phys. A, **39**, N 1 (2006) 115—137
- [20] А. В. Каленский, А. А. Звеков, Е. В. Галкина, Д. Р. Нурмухаметов. Компьют. оптика, **42**, № 2 (2018) 254—266 [A. V. Kalenskii, A. A. Zvekov, E. V. Galkina, D. R. Nurmuhametov. Comput. Opt., **42**, N 2 (2018) 254—266]
- [21] A. G. Mathewson, H. P. Myers. J. Phys. F, **2**, N 2 (1972) 403—415
- [22] А. В. Каленский, А. А. Звеков. Письма в ЖТФ, **43**, № 11 (2017) 72—80 [A. V. Kalenskii, A. A. Zvekov. Tech. Phys. Lett., **43**, N 6 (2017) 535—538]
- [23] А. В. Каленский, А. А. Звеков, А. П. Никитин, М. В. Ананьева, Б. П. Адуев. Опт. спект., **118**, № 6 (2015) 1012—1021 [A. V. Kalenskii, A. A. Zvekov, A. P. Nikitin, M. V. Ananeva, B. P. Aduev. Opt. Spectrosc., **118**, N 6 (2015) 978—987]
- [24] M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, N. J. Halas. ACS Nano, **8**, N 1 (2014) 834—840
- [25] J. K. Cooper, Ch. D. Grant, J. Z. Zhang. J. Phys. Chem. A, **117**, N 29 (2013) 6043—6051
- [26] С. А. Лысенко, М. М. Кугейко. Квант. электрон., **43**, № 7 (2013) 683—689 [S. A. Lisenko, M. M. Kugeiko. Quantum Electron., **43**, N 7 (2013) 683—689]
- [27] А. В. Орлов, С. Н. Чириков. Опт. спект., **122**, № 3 (2017) 498—505 [A. V. Orlov, S. N. Chirikov. Opt. Spectrosc., **122**, N 3 (2017) 482—488]