

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ
ПРОЗРАЧНАЯ МАТРИЦА–НАНОЧАСТИЦЫ СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО–ОБОЛОЧКА**

А.В. Каленский¹, А.А. Звекон², Е.В. Галкина¹, Д.Р. Нурмухаметов²

¹ Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия,

² Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН

(Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН), Кемерово, Россия

Аннотация

В рамках теории Адена–Керкера для концентрических структур ядро–оболочка проведено моделирование оптических свойств композитов прозрачная матрица–наночастицы металлов, покрытых оксидной оболочкой. На примере композитов пентаэритрит тетранитрат – наночастицы Al (Al₂O₃) показано, что показатели поглощения и рассеяния, коэффициенты коллимированного пропускания, полного отражения и пропускания определяются толщиной образца, радиусом наночастиц, их массовой долей и массовой долей оксида в наночастицах. Предложен способ определения данных параметров при сравнении рассчитанных спектральных зависимостей коэффициентов пропускания и отражения с экспериментальными данными. Наименьшая величина ошибки возникает при определении радиуса наночастицы (порядка 2–3 %), а массовая доля наночастиц и массовая доля оксида являются более слабыми параметрами (с точностью определения до 25 %).

Ключевые слова: перенос излучения, теория Адена–Керкера, наночастицы ядро–оболочка, спектры, обработка эксперимента, оптические характеристики.

Цитирование: **Каленский, А.В.** Моделирование спектральных характеристик композитов прозрачная матрица–наночастицы со структурой ядро–оболочка / А.В. Каленский, А.А. Звекон, Е.В. Галкина, Д.Р. Нурмухаметов // Компьютерная оптика. – 2018. – Т. 42, № 2. – С. 254–262. – DOI: 10.18287/2412-6179-2018-42-2-254-262.

Введение

Методы оптической спектроскопии светорассеивающих систем перспективны для использования в медицинской диагностике [1–3], зондировании атмосферы [4], исследовании и анализе материалов [5–7]. Во всех случаях требуется решать обратную задачу с определением актуальных параметров системы на основе сравнения результатов измерения и компьютерного моделирования. Разрабатывается методика извлечения спектральных зависимостей показателей поглощения и рассеяния модельных систем при обработке экспериментальных спектров диффузного поглощения и пропускания коллоидных растворов [8]. В [9, 10] рассмотрено получение спектральной зависимости показателя преломления при обработке спектра ослабления аэрозоля диоксида кремния. Данный подход не только используется в аналитической химии, но и перспективен для исследования материалов со структурно-зависимыми оптическими свойствами.

В [6, 11] проведено измерение коэффициентов полного пропускания и отражения излучения лазерного диода (643 нм) прессованными композитами пентаэритрит тетранитрат–наночастицы алюминия. Предложен способ обработки данных, позволяющий получить комплексный показатель преломления металла [11]. Существенным недостатком методики является игнорирование оксидной пленки на поверхности наночастицы. В случае наночастиц алюминия данная пленка образуется во время контролируемого окисления в окончательной стадии электровзрывного синтеза и защищает их от дальнейшего окисления [12, 13]. В [14] исследовались оптические свойства нанесенных на подложку нанодисков алюминия с контролируемой долей оксида. Показано, что увели-

чение толщины оксидной пленки приводит к изменению положения максимума на спектральной зависимости коэффициента эффективности рассеяния. В [15] отмечалось влияние доли оксида в наночастицах алюминия на коэффициент полезного действия кремниевых фотозащитных с алюминий содержащим антиотражающим покрытием. Наночастицы алюминия рассматриваются как эффективный компонент материалов для плазмоники в ультрафиолетовой и видимой области [16]. Поэтому при рассмотрении оптических свойств композитных материалов, содержащих наночастицы алюминия, оксидную пленку на их поверхности необходимо учитывать.

Цель работы: уточнение методики обработки спектров оптических характеристик композитов прозрачная матрица–наночастицы металлов с учетом оксидной пленки на поверхности наночастиц. В качестве модельной системы исследовались композиты пентаэритрит тетранитрат–наночастицы алюминия с оболочкой из оксида алюминия. Задачи работы:

1. Расчет оптических свойств наночастиц в зависимости от радиуса, массовой доли оксида и длины волны.
2. Расчет спектральных зависимостей оптических свойств композитов при варьировании радиуса, массовой доли оксида и массовой доли наночастиц.
3. Определение возможности оценки параметров наночастиц и композита из решения обратной задачи описания спектральных зависимостей оптических свойств композита с учетом оксидной оболочки.

Решение обратной задачи: определение параметров наночастиц с учетом оксидной оболочки на основе спектральных зависимостей оптических свойств композита. Первая из поставленных задач была ре-

шена на примере широкого круга систем, включающих наночастицы алюминия, покрытые оксидной пленкой [14, 16, 17]. Вторая и третья задачи, включающие учет многократного рассеяния излучения в образце, поставлены впервые.

1. Методика расчета

Рассмотрим композит в виде плоскопараллельного слоя прозрачной матрицы, в которой находятся наночастицы металла с оксидной оболочкой. Способ изготовления подобного композита описан в [6, 18]. Будем считать, что наночастицы, равномерно распределенные в матрице, имеют форму шара с одним значением радиуса и толщины оксидной оболочки, которая определяется на основе массовой доли оксида. Массовая доля наночастиц считается достаточно малой, чтобы можно было пренебречь эффектами их диполь-дипольного взаимодействия [19, 20]. При равномерном распределении наночастиц типичное расстояние между ними можно оценить как удвоенное значение обратной величины кубического корня из концентрации (в см⁻³). Для наночастиц алюминия без оксидной оболочки с радиусом 10 нм и массовой долей 1% в матрице с плотностью 1,77 характерное расстояние между наночастицами составит порядка $r \sim 170$ нм. Радиальная составляющая электрического поля вдали от наночастицы уменьшается пропорционально $(2\pi m_3 r / \lambda)^{-2}$ (m_3 – показатель преломления матрицы) [21, 22], что в наших условиях составляет менее 0,01. Это позволяет пренебречь взаимодействием наночастиц в условиях расчета, которое наблюдается при расстояниях порядка 10 нм между ними [19, 20]. Далее будем рассматривать наночастицы алюминия. Толщина пленки оксида L определяется при решении уравнения:

$$w = \frac{m_{Al_2O_3}}{m_{Al} + m_{Al_2O_3}},$$

$$m_{Al_2O_3} = \frac{4\pi}{3} \rho_{Al_2O_3} (R^3 - (R-L)^3),$$

$$m_{Al}(n_r, R, L) = \frac{4\pi}{3} \rho_{Al} (R-L)^3,$$

где R – радиус наночастиц, ρ_{Al} – плотность алюминия, $\rho_{Al_2O_3}$ – плотность оксида алюминия.

Для описания процессов поглощения и рассеяния электромагнитных волн системами ядро–оболочка Аденом и Керкером была разработана соответствующая модификация теории Ми [21]. В области частот излучения видимого и ультрафиолетового диапазона магнитная восприимчивость металлов стремится к единице, поэтому нами были сделаны соответствующие упрощения. В рамках теории коэффициент эффективности поглощения (Q_{abs}) сферическим включением рассчитывается как разность коэффициентов эффективности экстинкции (Q_{ext}) и рассеяния (Q_{sca}) [22, 23]. Последние рассчитываются как сумма бесконечного ряда от коэффициентов разложения электрического и

магнитного поля рассеянной световой волны по специальным функциям Риккати–Бесселя [17, 21]:

$$Q_{sca} = \frac{2}{v^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \cdot (|c_l|^2 + |b_l|^2),$$

$$Q_{ext} = -\frac{2}{v^2} \text{Im} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \cdot (c_l + b_l),$$

где $v = 2\pi m_3 R / \lambda$, m_3 – показатель преломления среды. Коэффициенты c_l и b_l определяются из условий на поверхностях оболочка–среда и ядро–оболочка [17, 21]. В результате выражения для коэффициентов принимают вид, приведенный в [17]:

$$c_l = \begin{vmatrix} 0 & -(N_2/N_1)\psi_l(N_1 a) & \psi_l(N_2 a) & \zeta_l(N_2 a) \\ 0 & -\psi_l'(N_1 a) & \psi_l'(N_2 a) & \zeta_l'(N_2 a) \\ N_2 \psi_l(v) & 0 & \psi_l(N_2 v) & \zeta_l(N_2 v) \\ \psi_l'(v) & 0 & \psi_l'(N_2 v) & \zeta_l'(N_2 v) \end{vmatrix},$$

$$b_l = \begin{vmatrix} 0 & -(N_2/N_1)\psi_l'(N_1 a) & \psi_l'(N_2 a) & \zeta_l'(N_2 a) \\ 0 & -\psi_l(N_1 a) & \psi_l(N_2 a) & \zeta_l(N_2 a) \\ -N_2 \zeta_l(v) & 0 & \psi_l(N_2 v) & \zeta_l(N_2 v) \\ -\zeta_l'(v) & 0 & \psi_l'(N_2 v) & \zeta_l'(N_2 v) \end{vmatrix},$$

$$c_l = \begin{vmatrix} 0 & -(N_2/N_1)\psi_l(N_1 a) & \psi_l(N_2 a) & \zeta_l(N_2 a) \\ 0 & -\psi_l'(N_1 a) & \psi_l'(N_2 a) & \zeta_l'(N_2 a) \\ N_2 \psi_l'(v) & 0 & \psi_l'(N_2 v) & \zeta_l'(N_2 v) \\ \psi_l(v) & 0 & \psi_l(N_2 v) & \zeta_l(N_2 v) \end{vmatrix},$$

$$b_l = \begin{vmatrix} 0 & -(N_2/N_1)\psi_l'(N_1 a) & \psi_l'(N_2 a) & \zeta_l'(N_2 a) \\ 0 & -\psi_l(N_1 a) & \psi_l(N_2 a) & \zeta_l(N_2 a) \\ -N_2 \zeta_l'(v) & 0 & \psi_l'(N_2 v) & \zeta_l'(N_2 v) \\ -\zeta_l(v) & 0 & \psi_l(N_2 v) & \zeta_l(N_2 v) \end{vmatrix},$$

где штрих обозначает производную функции по аргументу, $N_{1,2} = m_{1,2} / m_3$ – комплексные показатели преломления материалов ядра и оболочки относительно среды, $a = qv$ – умноженный на волновой вектор излучения в среде радиус ядра включения, величина отношения радиусов $q = (R-L) / L$, прямые скобки обозначают взятие определителя от соответствующей матрицы.

Мощность излучения, рассеянного под углом θ без учета поляризации (индикатриса рассеяния), равна:

$$\chi(\theta) = \frac{1}{2} \left| \sum_l (-1)^l \frac{2l+1}{l(l+1)} (c_l Q_l(\cos \theta) + b_l S_l(\cos \theta)) \right|^2 + \frac{1}{2} \left| \sum_l (-1)^l \frac{2l+1}{l(l+1)} (c_l S_l(\cos \theta) + b_l Q_l(\cos \theta)) \right|^2,$$

где $Q_l = \frac{P_l^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta}$, $S_l = -\sin \theta \cdot P_l^{(1)'}(\cos \theta)$. Далее индикатриса нормировалась на интеграл по полному телесному углу.

Выражения (1)–(6) приводят к оптическим свойствам наночастиц с радиусом R . Для показателей ослабления, рассеяния и поглощения имеем:

$$\begin{aligned} \mu_{ext} &= \pi AR^2 Q_{ext}, \\ \mu_{sca} &= \pi AR^2 Q_{sca}, \\ \mu_{abs} &= \mu_{ext} - \mu_{sca}, \end{aligned} \quad (7)$$

где введена вспомогательная переменная

$$A = \rho_{PETN} \left[\frac{4\pi}{3} \rho_{eff} R^3 \right]^{-1}, \rho_{eff} = \left[\frac{1-w}{\rho_{Al}} + \frac{w}{\rho_{Al_2O_3}} \right]^{-1}$$

эффективная плотность наночастицы.

Процедура расчета оптических свойств композита, включая спектральные зависимости коэффициентов полного отражения и пропускания и коллимированного пропускания, подробно описана в работах [24–26]. Спектральные зависимости показателей преломления алюминия и оксида алюминия были взяты из [27]. По мере роста длины волны в области 260–800 нм возрастает как действительная, так и мнимая части показателя преломления алюминия, причем около 800 нм рост мнимой части замедляется около величины 8,5, а действительной – ускоряется. Данное поведение связано с существованием широкой полосы межзонного поглощения с максимумом около 850 нм. Действительная часть меньше единицы при $\lambda < 560$ нм, возрастая до 2,80 при 800 нм [27]. При увеличении длины волны от 260 до 800 нм показатель преломления оксида алюминия уменьшается от 1,834 до 1,760, мнимая часть равна нулю.

2. Результаты и обсуждение

Рассмотрим влияние массовой доли оксида на оптические свойства наночастиц. Результаты расчетов по выражениям (1)–(7) в случае двухслойной сферы в зависимости от радиуса наночастицы при значении массовой доли оксида 0 (1), 25 (2), 60 (3) и 80 % (4) приведены на рис. 1. Массовая доля наночастиц принималась равной 1 %, показатель преломления матрицы 1,54 (пентаэритрит тетранитрат), длина волны 308 нм. Увеличение массовой доли оксида приводит к уменьшению амплитуды максимума показателя рассеяния со сдвигом в область больших радиусов (рис. 1а). Похожая, но менее выраженная тенденция наблюдается и для показателя поглощения композита (рис. 1б). Так, увеличение массовой доли оксида от 0 до 80 % приводит к падению максимального показателя рассеяния в 3,02 раза, а показателя поглощения – в 2,28 раз. При уменьшении амплитуды максимума происходит его сдвиг в область больших радиусов наночастиц, поэтому возникают области радиусов, в которых увеличение массовой доли оксида не влияет на величину показателя поглощения композита. При длине волны 308 нм данные области приходятся на 32–37 и 57–65 нм. В области 32–37 нм показатель поглощения для наночастиц с массовой долей оксида 80 % даже немного больше, чем для полностью металлических наночастиц.

Массовая доля оксида оказывает также влияние и на фактор анизотропии рассеяния. При $R < 85$ нм рост доли оксида приводит к росту фактора анизотропии

(рис. 1в), причем для массовой доли оксида 80 % при радиусе наночастиц от 36 до 51 нм фактор анизотропии положителен, что типично для рассеяния на диэлектрических частицах малого радиуса. В случае рассеяния света на металлических сферах фактор анизотропии обычно отрицателен.

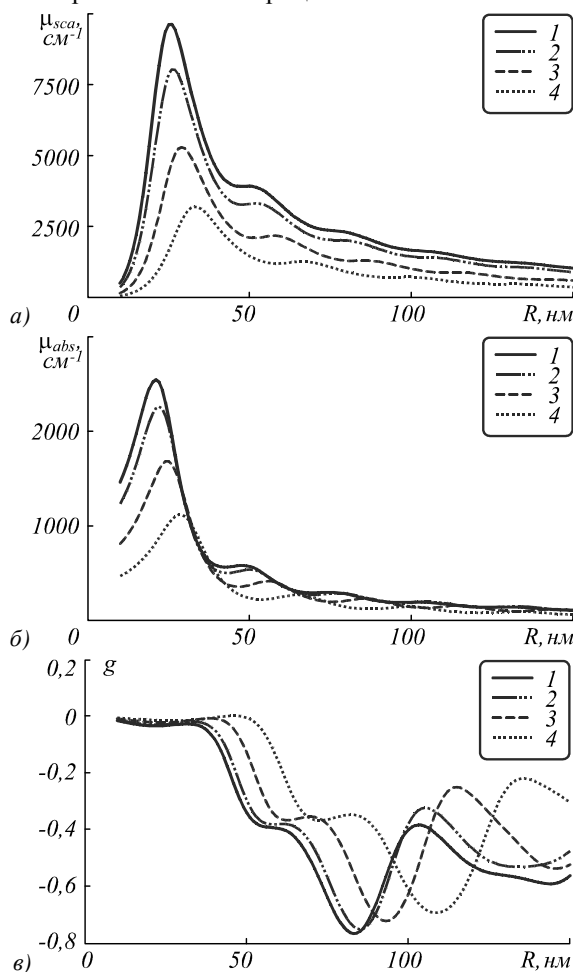


Рис. 1. Рассчитанные зависимости показателя рассеяния (а), поглощения (б) и фактора анизотропии (в) от радиуса наночастиц алюминия в матрице пентаэритрит тетранитрата при длине волны 308 нм и массовой доле оксида 0 (1), 25 (2), 60 (3) и 80 % (4)

На рис. 2 показано влияние массовой доли оксида в наночастицах с радиусом 60 нм на величины показателей рассеяния (а), поглощения (б) и фактор анизотропии рассеяния (в) при значениях длины волны 308 (1), 532 (2), 643 (3) и 1064 нм (4) и массовой доле наночастиц 1 %. Так как оксид обладает меньшим по модулю показателем преломления, увеличение его массовой доли и соответственный рост толщины оболочки приводят к понижению показателя рассеяния света.

Показатель поглощения также уменьшается из-за того, что оксидная пленка не поглощает свет при всех использованных значениях длины волны. Соответственно, фактор анизотропии индикатрисы рассеяния увеличивается, давая переход от поглощающих и рассеивающих свет наночастиц к сугубо рассеивающим. Величина показателя рассеяния растет при уменьшении длины волны (рис. 2а). Для показателя поглоще-

ния эта тенденция выполняется не столь жестко (рис. 2б). Для массовой доли оксида алюминия менее 38,5 % показатель поглощения при длине волны 643 нм выше, чем при 532 нм, а для более окисленных наночастиц наоборот. Рис. 2б воспроизводит особенность, отмеченную на рис. 1б в случае длины волны 308 нм: показатель поглощения слабо зависит от массовой доли оксида, если она меньше 70 %, после чего следует участок быстрого уменьшения показателя поглощения.

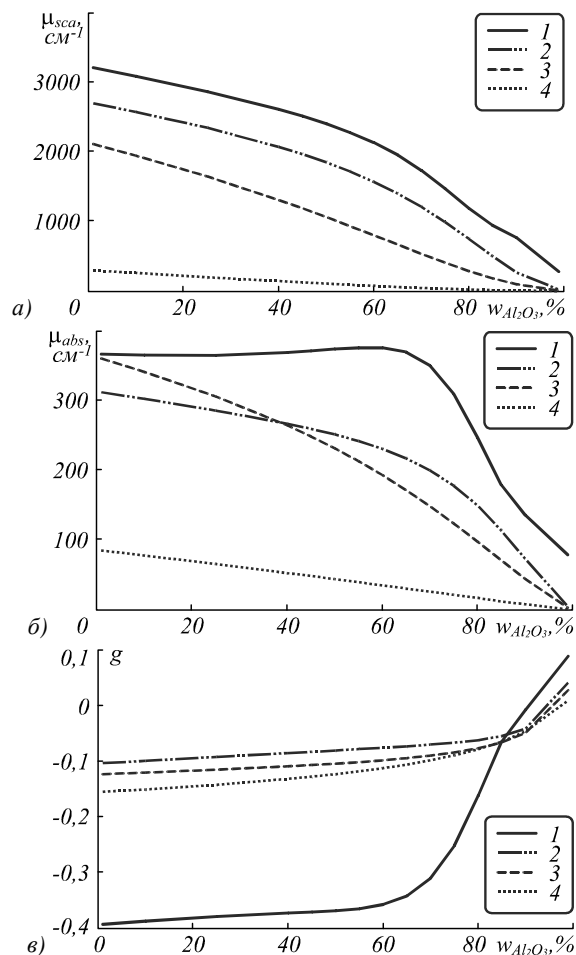


Рис. 2. Рассчитанные зависимости показателя рассеяния (а), поглощения (б) и фактора анизотропии (в) от массовой доли оксида в наночастицах алюминия с радиусом 60 нм при длине волны 308 (1), 532 (2), 643 (3) и 1064 нм (4)

На рис. 3 показаны результаты расчетов оптических свойств композита, содержащего наночастицы алюминия с радиусом 60 нм и массовой долей 0,05 %, массовая доля оксида в наночастицах составляла 75 %, толщина слоя композита – 0,02 (1), 0,04 (2) и 0,08 см (3). Максимальное значение коэффициента полного отражения наблюдается при длине волны 398 нм, составляя 24,3 % при толщине композита 0,02 см (рис. 3а). Локальный максимум коэффициента полного пропускания сдвинут относительно него в синюю область, наблюдаясь при длине волны 354 нм с амплитудой 37,0 % при той же толщине композита. Локальный минимум коэффициента полного пропус-

кания находится при длине волны 443 нм, с величиной 32,2 % (рис. 3б), соответствующий минимум баллистической компоненты пропускания – при 434 нм, с величиной 16,6 % (рис. 3в). Хорошо видно, что минимум коэффициента пропускания коррелирует по положению с максимумом суммы показателей поглощения и рассеяния, а максимум коэффициента полного отражения – с максимумом альbedo однократного рассеяния (рис. 3з).

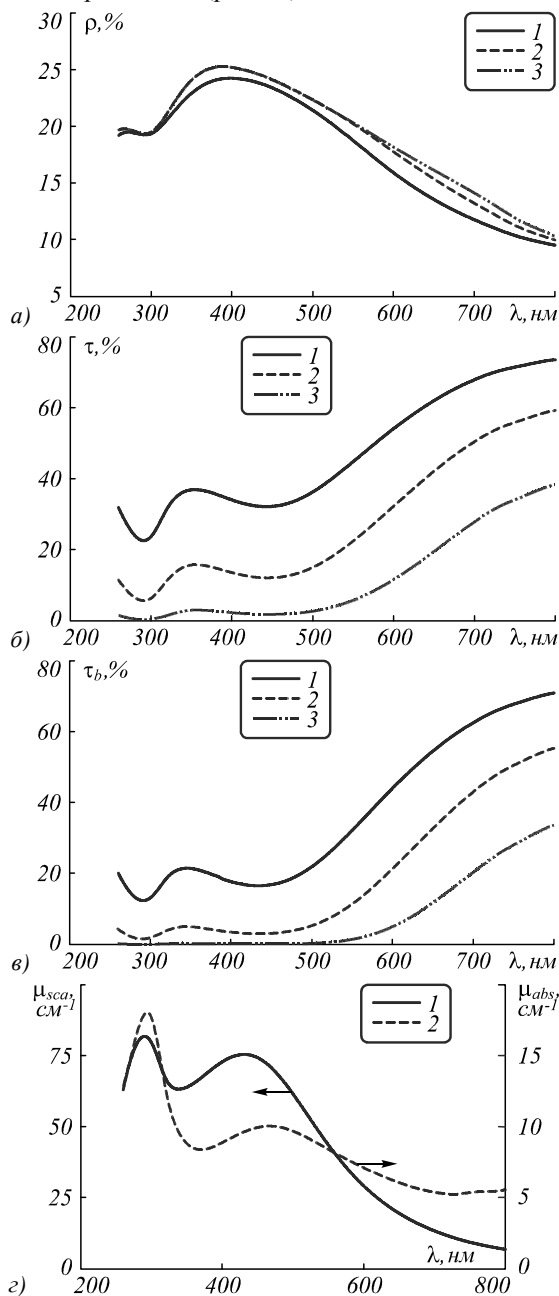


Рис. 3. Рассчитанные спектральные зависимости коэффициентов полного отражения (а) и пропускания (б) и коллимированного пропускания (в) и показателей рассеяния и поглощения для композитов толщиной 0,02 (1), 0,04 (2) и 0,08 см (3) с наночастицами алюминия радиусом 60 нм и массовой долей оксида 75%

Из представленных результатов следует, что спектральные зависимости оптических свойств композит-

та, содержащего наночастицы алюминия, зависят от их радиуса, массовой доли наночастиц и массовой доли оксида при заданной величине показателя преломления матрицы. Поэтому возникает вопрос: можно ли на основе спектральных зависимостей коэффициентов отражения и пропускания оценить данные параметры одновременно? Для моделирования решения обратной задачи предполагалось, что радиус наночастиц фиксирован, наличием распределения по размерам пренебрегалось. Вначале рассчитывались спектральные зависимости коэффициентов полного отражения и пропускания и коллимированной компоненты коэффициента пропускания в области 260–800 нм с шагом 20 нм при двух значениях толщины слоя композита. Затем на полученные величины коэффициентов налагался шум с нормальным законом распределения и дисперсией 1%. Выбранная дисперсия соответствует типичной погрешности измерения коэффициентов пропускания и отражения на современных приборах. В некоторых случаях величины коэффициентов после наложения шума становились отрицательными, что противоречит их физическому смыслу. Поэтому выполнялась проверка элементов матрицы коэффициентов пропускания и отражения с заменой отрицательных значений нулевыми. Далее выполнялся расчет спектральных зависимостей коэффициентов полного отражения и пропускания и коллимированного пропускания света при варьировании радиуса, массовой доли оксида в наночастицах и массовой доли наночастиц с минимизацией суммы квадратов отклонений методом Нейлдера–Мида.

Пример результата решения обратной задачи приведен на рис. 4. Исходные значения радиуса наночастиц составляли 40 нм, массовой доли оксида – 40%, массовой доли наночастиц в композите – 0,05%.

Толщина образца составляла 0,02 и 0,04 см. Наночастицы алюминия проявляют плазмонные оптические свойства в ультрафиолетовой области спектра, что хорошо видно по максимуму коэффициента полного отражения при длине волны 328 нм с амплитудой 24,4% и локальному минимуму коэффициента полного пропускания при длине волны 374 нм с величиной $\tau = 5,5\%$ (для толщины слоя композита 0,02 см). Коллимированная компонента коэффициента пропускания равна нулю в данной области, поэтому пропускание полностью диффузное. При движении из синей области спектра в красную прослеживается уменьшение коэффициента отражения, который при длине волны 800 нм составляет 8,5%. Коэффициент пропускания в данном случае возрастает из-за уменьшения показателей поглощения и рассеяния. Вклад диффузной составляющей в коэффициент пропускания при толщине композита 0,02 см имеет два локальных максимума при значениях длины волны 513 (9,7%) и 308 нм (6,5%). При толщине композита 0,04 см максимумы смещаются до 585 (7,0%) и 306 нм (0,8%). Локальный минимум, находящийся между двумя максимумами при толщине слоя композита 0,02 см, имеет координаты 578 нм и 6,6%. Мак-

симум ρ и локальный максимум коэффициента диффузного пропускания при 308 нм коррелирует с максимумом альbedo однократного рассеяния для данных наночастиц при 328 нм с амплитудой 0,885.

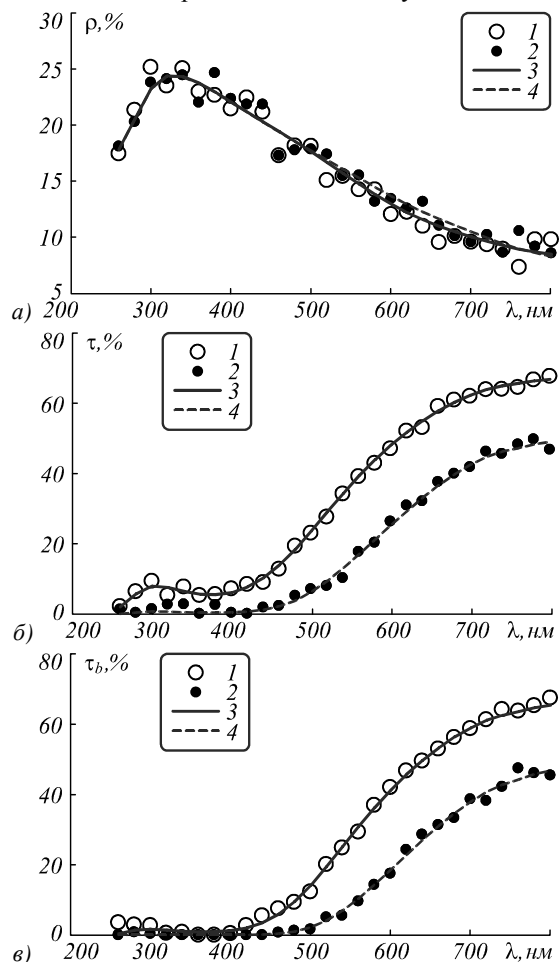


Рис. 4. Модельные (1 и 2) и полученные при решении обратной задачи (3 и 4) спектральные зависимости коэффициентов полного отражения (а) и пропускания (б) и коллимированного пропускания (в) композитов с толщиной слоя 0,02 (1 и 3) и 0,04 см (1 и 3), содержащих наночастицы алюминия с радиусом 40 нм, массовой долей 0,05% и массовой долей оксида 40%

В табл. 1 представлены результаты моделирования решения обратной задачи для нескольких значений радиуса наночастиц на основе спектральных зависимостей коэффициентов полного отражения и пропускания и коллимированного пропускания по той же методике. Массовая доля наночастиц во всех расчетах была одинаковой (строки 1–5), хотя в эксперименте обычно стараются подобрать оптимальную толщину образца.

Из результатов, показанных в табл. 1, следует, что наименьшая величина ошибки возникает при определении радиуса наночастицы, а массовая доля наночастиц и массовая доля оксида являются более слабыми параметрами. В частности, из пяти рассмотренных случаев максимальная относительная погрешность определения радиуса наночастицы составила 2,5% (строка 1), а массовой доли наночастиц – 24,6% (строка 2).

Табл. 1. Результаты решения модельной обратной задачи – определение массовой доли и радиуса наночастиц алюминия и массовой доли оксида в них на основании спектральных зависимостей оптических свойств композита

| п/п | Использованные параметры | | | Определенные параметры | | | | | |
|-----|--------------------------|------|--------------------|------------------------|---------|-------|---------|--------------------|-------------------------------------|
| | R, нм | w, % | w _N , % | R, нм | δR/R, % | w, % | δw/w, % | w _N , % | δw _N /w _N , % |
| 1 | 40 | 40 | 0,05 | 40,00 | 2,5 | 46,17 | 15,4 | 0,0543 | 8,6 |
| 2 | 50 | 20 | | 50,86 | 1,7 | 24,92 | 24,6 | 0,0520 | 4,0 |
| 3 | 60 | 75 | | 60,49 | 0,8 | 75,81 | 1,1 | 0,0515 | 3,0 |
| 4 | 70 | 60 | | 70,52 | 0,8 | 61,36 | 2,3 | 0,0516 | 3,2 |
| 5 | 80 | 30 | | 79,98 | 0,03 | 30,50 | 1,7 | 0,0501 | 0,2 |
| 6 | 50 | 20 | 0,025 | 49,81 | 0,4 | 18,91 | 5,5 | 0,0248 | 0,8 |
| 7 | 40 | 40 | 0,025 | 40,57 | 1,4 | 45,36 | 13,4 | 0,0270 | 8,0 |

По-видимому, увеличение погрешности связано с малыми величинами коэффициентов пропускания для строк 1 и 2. Например, локальный минимум коэффициента полного пропускания для наночастиц с радиусом 40 нм (1 строка таблицы) в области 350–450 нм имеет глубину 5,5 %, тогда как для композита с радиусом наночастиц 60 нм – 32 % (толщина слоя 0,02 см). В результате информативная часть спектральной зависимости приобретает повышенную относительную погрешность, что не может не сказаться на точности решения обратной задачи. Поэтому мы можем предположить, что точность определения параметров может быть повышена при подборе толщины слоя композита или массовой доли наночастиц. Для проверки был выполнен дополнительный расчет при радиусе наночастиц 50 нм, массовой доле оксида 20 % и массовой доле наночастиц 0,025 % (строка 6 табл. 1). Наблюдаемое улучшение (массовая доля оксида определена с погрешностью 5,5 %) связано с тем, что значения коэффициентов пропускания лежат ближе к оптимальной области. В частности, локальный минимум в области 440–460 нм повышается от 11,5 до 31,2 %. Аналогичный результат наблюдается и для композита с R=40 нм, w=40 % (строка 7 табл. 1). Таким образом, для сокращения погрешности определения параметров модели требуется подобрать толщину образцов или массовую долю наночастиц так, чтобы в области наибольшей чувствительности оптических свойств к радиусу и массовой доле оксида значения коэффициента пропускания были порядка 20–40 %.

Заключение

Проведено теоретическое исследование оптических свойств композитов прозрачная матрица-наночастицы металлов одного радиуса, покрытых оксидной оболочкой, на примере композитов пентаэритрит тетранитрат-наночастицы Al (Al₂O₃). Оптические свойства индивидуальных наночастиц рассчитывались в рамках модификации теории Ми для концентрических структур ядро-оболочка (Адена-Керкера). Показано, что оптические свойства (показатели поглощения и рассеяния, коэффициенты полного отражения и пропускания и коллимированного пропускания) определяются радиусом наночастиц, их массовой долей и массовой долей оксида в наночастицах. Предложен способ определения данных параметров при сравнении рассчитанных спектральных

зависимостей коэффициентов пропускания и отражения с экспериментом. Способ апробирован на модельных спектральных зависимостях с добавлением шумов. Показано хорошее согласие введенных и найденных параметров, особенно при оптимизации толщины образца или массовой доли наночастиц.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Задание № 3.5363.2017/8.9) и госзадания ФАНО России (гос. задание ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, проект АААА-А17-117041910150-2, руководитель Адуев Б.П).

Литература

1. **Братченко, И.А.** Гиперспектральная визуализация патологий кожи в видимой области / И.А. Братченко, М.В. Алонова, О.О. Мякинин, А.А. Морятов, С.В. Козлов, В.П. Захаров // Компьютерная оптика. – 2016. – Т. 40, № 2. – С. 240-248. - DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-2-240-248.
2. **Лысенко, С.А.** Метод расчета коэффициента диффузного отражения света от глазного дна / С.А. Лысенко, М.М. Кугейко // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 3. – С. 419-429.
3. **Петрук, И.Г.** Спектрофотометрический метод дифференциации меланомы кожи человека. II. диагностические характеристики / И.Г. Петрук, А.П. Иванов, С.М. Кватернюк, В.В. Барун // Журнал прикладной спектроскопии. – 2016. – Т. 83, № 2. – С. 284-292.
4. **Toon, G.C.** HITRAN spectroscopy evaluation using solar occultation FTIR spectra / G.C. Toon, J.-F. Blavier, K. Sung, L.S. Rothman, I.E. Gordon // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2016. - Vol. 182. – P. 324-336. - DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.05.021.
5. **Wang, C.** Application of Principal Component Analysis to Classify Textile Fibers Based on UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy / C. Wang, Q. Chen, M. Hussain, S. Wu, J. Chen, Z. Tang // Журнал прикладной спектроскопии. – 2017. – Т. 84, № 3. - С. 368-372.
6. **Адуев, Б.П.** Определение оптических свойств светорассеивающих систем с помощью фотометрического шара / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, А.А. Звекоев, А.П. Никитин, Н.В. Нелюбина, Г.М. Белокуров, А.В. Каленский // Приборы и техника эксперимента. – 2015. – № 6. – С. 60-66. - DOI: 10.7868/S0032816215050018.
7. **Guévelou, S.** A simple expression for the normal spectral emittance of open-cell foams composed of optically thick and smooth struts / S. Guévelou, B. Rousseau, G. Domingues, J. Vicente. // Journal of Quantitative Spec-

- trospecty and Radiative Transfer. – 2017. – Vol. 189. – P. 329-338. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.12.011.
8. **Нелюбина, Н.В.** Особенности обработки спектров окрашенных суспензий в кюветках с толстыми стенками / Н.В. Нелюбина, М.П. Пидгирный, О.Н. Булгакова, А.А. Звекон, А.В. Каленский // Компьютерная оптика. – 2016. – Т. 40, № 4. – С. 508-515. – DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-4-508-515.
 9. **Herbin, H.** New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part I: Theoretical bases and numerical methodology / H. Herbin, O. Pujol, P. Hubert, D. Petitprez // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 2017. – Vol. 200. – P. 311-319. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.03.005.
 10. **Hubert, P.** New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part II: Experimental set-up and application to amorphous silica particles / P. Hubert, H. Herbin, N. Visez, O. Pujol, D. Petitprez // Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer. – 2017. – Vol. 200. – P. 320-327. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.03.037.
 11. **Адуев, Б.П.** Исследование оптических свойств наночастиц алюминия в тетранитропентаэритрите с использованием фотометрического шара / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Г.М. Белокуров, А.А. Звекон, А.В. Каленский, А.П. Никитин, И.Ю. Лисков // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84, № 9. – С. 126-131.
 12. **Mostovshchikov, A.V.** Structural and Energy State of Electro-Explosive Aluminum Nanopowder / A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin, M.A. Zakharova // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 712. – P. 215-219. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.712.215.
 13. **Ильин, А.П.** Проблемы совершенствования электро-взрывной технологии получения нанодисперсных порошков / А.П. Ильин, О.Б. Назаренко // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 7. – С. 61-64.
 14. **Knight, M.W.** Aluminum for Plasmonics / M.W. Knight, N.S. King, L. Liu, H.O. Everitt, P. Nordlander, N.J. Halas // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8, Issue 1. – P. 834-840. – DOI: 10.1021/nm405495q.
 15. **Parashar, P.K.** Plasmonic silicon solar cell comprised of aluminum nanoparticles: Effect of nanoparticles' self-limiting native oxide shell on optical and electrical properties / P.K. Parashar, R.P. Sharma, V.K. Komarala // Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 120. – 143104. – DOI: 10.1063/1.4964869.
 16. **Temple, T.L.** Optical properties of gold and aluminium nanoparticles for silicon solar cell applications / T.L. Temple, D.M. Bagnall // Journal of Applied Physics. – 2011. – Vol. 109. – 084343. – DOI: 10.1063/1.3574657.
 17. **Адуев, Б.П.** Влияние массовой доли металлического алюминия в наночастицах на порог взрывного разложения и эффективность поглощения света в компаунде на основе тэна / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, А.А. Звекон, Н.В. Нелюбина // Физика горения и взрыва. – 2014. – Т. 50, № 5. – С. 87-91.
 18. **Адуев, Б.П.** Исследование вкладов рассеяния и поглощения света включениями наночастиц алюминия в тэне / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Г.М. Белокуров, Р.И. Фурега // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51, № 3. – С. 70-75. – DOI: 10.15372/FGV20150310.
 19. Наноплазмоника / В.В. Климов. – М: Физматлит, 2009. – 480 с. – ISBN: 978-5-9221-1030-3.
 20. **Rasskazov, I.L.** Surface plasmon polaritons in curved chains of metal nanoparticles / I.L. Rasskazov, S.V. Karpov, V.A. Markel // Physical Review B. – 2014. – Vol. 90, Issue 7. – 075405. – DOI: 10.1103/PhysRevB.90.075405.
 21. **Aden, A.L.** Scattering of Electromagnetic Waves from Two Concentric Spheres / A.L. Aden, M. Kerker // Journal of Applied Physics. – 1951. – Vol. 22, Issue 10. – P. 1242-1246. – DOI: 10.1063/1.1699834.
 22. Рассеяние света в мутной среде / К.С. Шифрин. – М.:Л.: Гос. изд-во технико-теоретической лит., 1951. – 288 с.
 23. **Кригер, В.Г.** Влияние эффективности поглощения лазерного излучения на температуру разогрева включения в прозрачных средах / В.Г. Кригер, А.В. Каленский, А.А. Звекон, И.Ю. Зыков, Б.П. Адуев // Физика горения и взрыва. – 2012. – Т. 48, № 6. – С. 54-58. – ISSN: 0430-6228.
 24. **Звекон, А.А.** Моделирование распределения интенсивности в прозрачной среде с френелевскими границами, содержащей наночастицы алюминия / А.А. Звекон, А.В. Каленский, А.П. Никитин, Б.П. Адуев // Компьютерная оптика. – 2014. – Т. 38, № 4. – С. 749-756.
 25. **Звекон, А.А.** Расчет оптических свойств композитов пентаэритрит тетранитрат - наночастицы кобальта / А.А. Звекон, А.В. Каленский, Б.П. Адуев, М.В. Ананьева // Журнал прикладной спектроскопии. – 2015. – Т. 82, № 2. – С. 219-226.
 26. **Каленский, А.В.** Оптические свойства композитов на основе прозрачной матрицы и наночастиц меди / А.В. Каленский, А.А. Звекон, А.П. Никитин, Н.В. Газенаур // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59, № 2. – С. 87-94.
 27. Handbook of optical constants of solids. Vol. II / Ed. by E.D. Palik. – San Diego: Academic Press, 1998. – 1096 p. – ISBN: 978-0-12-544415-6.

Сведения об авторах

Каленский Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твердого тела и химического материаловедения Кемеровского государственного университета. Научные интересы: математическое моделирование, экспериментальные методы спектроскопии с высоким временным разрешением и их применение для изучения быстротекающих химических процессов. E-mail: kriger@kemsu.ru.

Звекон Александр Андреевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Федерального исследовательского центра угля и углеродной химии. Научные интересы: оптические и спектроскопические методы исследования материалов и физико-химических процессов, перенос излучения в светорассеивающих средах. E-mail: zvekova@gmail.com.

Галкина Елена Владимировна, окончила Кемеровский государственный университет, аспирант кафедры химии твердого тела и химического материаловедения. E-mail: kriger@kemsu.ru.

Нурмухаметов Денис Рамильевич, окончил Кемеровский государственный университет, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории энергетических соединений и нанокompозитов Федерального исследовательского центра угля и углехимии. Область научных интересов: применение спектральных методов для исследования быстропротекающих процессов, лазерное инициирование физических и химических процессов, энергетические материалы, наночастицы металлов. E-mail: ndr@gmail.com.

ГРПТИ: 29.33.51

Поступила в редакцию 18 сентября 2017 г. Окончательный вариант – 29 сентября 2017 г.

MODELING SPECTRAL PROPERTIES OF TRANSPARENT MATRIX COMPOSITES CONTAINING CORE-SHELL NANOPARTICLES

A.V. Kalenskii¹, A.A. Zvekov², E.V. Galkina¹, D.R. Nurmuhametov²

¹ Kemerovo State University, Kemerovo, Russia,

² Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS (Institute of Coal Chemistry and Material Science), Kemerovo, Russia

Abstract

Optical properties of transparent matrix composites containing metal nanoparticles coated with an oxide shell were numerically simulated based on the Aden-Kerker theory applicable for concentric spheres. Using pentaerythritol tetranitrate composites (containing Al/Al₂O₃ nanoparticles) as an example, the linear scattering and absorption coefficients as well as the total reflectance and transmittance and collimated beam transmittance were shown to be determined by the sample thickness, the nanoparticle radius, the mass fraction of nanoparticles, and mass fraction of the oxide in the nanoparticles. An approach to determining the said parameters based on the comparison of the calculated spectral dependencies of the reflectance and transmittance with the experimental ones was suggested. The nanoparticle radius was determined with the minimum error (of about 2-3%), while the nanoparticle mass fraction and oxide mass fraction were weak parameters determined with a 25% error.

Keywords: radiative transfer, Aden-Kerker theory, core-shell nanoparticles, spectra, experimental results processing, optical properties.

Citation: Kalenskii AV, Zvekov AA, Galkina EV, Nurmuhametov DR. Modeling spectral properties of transparent matrix composites containing core-shell nanoparticles. *Computer Optics* 2018; 42(2): 254-262. DOI: 10.18287/2412-6179-2018-42-2-254-262.

Acknowledgments: The work was partly funded by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation (project No. 3.5363.2017/8.9) and within the framework of the budget project # AAAA-A17-117041910150-2 for the Institute of Coal Chemistry and Chemical Material Science of FRC CCC SB RAS (supervised by B.P. Aduев).

References

- [1] Bratchenko IA, Alonova MV, Myakinin OO, Moryatov AA, Kozlov SV, Zakharov VP. Hyperspectral visualization of skin pathologies in visible region. *Computer Optics* 2016; 40(2): 240-248. DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-2-240-248.
- [2] Lisenko SA, Kugeiko MM. Method for calculating the optical diffuse reflection coefficient for the ocular fundus. *J Appl Spectros* 2016; 83(3): 412-421. DOI: 10.1007/s10812-016-0303-4.
- [3] Petruk VG, Ivanov AP, Kvaternyuk SM, Barun VV. Spectrophotometric method for differentiation of human skin melanoma. II. Diagnostic Characteristics. *J Appl Spectros* 2016; 83(2): 261-270. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10812-016-0279-0>.
- [4] Toon GC, Blavier J-F, Sung K, Rothman LS, Gordon IE. HITRAN spectroscopy evaluation using solar occultation FTIR spectra. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2016; 182: 324-336. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.05.021>.
- [5] Wang C, Chen Q, Hussain M, Wu S, Chen J, Tang Z. Application of Principal Component Analysis to Classify Textile Fibers Based on UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy. *J Appl Spectros* 2017; 84(3): 391-395. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0481-8>.
- [6] Aduев BP, Nurmukhametov DR, Zvekov AA, Nikitin AP, Nelyubina NV, Belokurov GM, Kalenskii AV. Determining the optical properties of light-diffusing systems using a photometric sphere. *Instruments and Experimental Techniques* 2015; 58(6): 765-770. DOI: 10.1134/S0020441215050012.
- [7] Guévelou S, Rousseau B, Domingues G, Vicente J. A simple expression for the normal spectral emittance of open-cell foams composed of optically thick and smooth struts. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017; 189: 329-338. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2016.12.011.
- [8] Nel'ubina NV, Pidgirny MP, Bulgakova ON, Zvekov AA, Kalenskii AV. Peculiarities of spectral measurements of colored suspensions in thick-walled cuvettes. *Computer Optics* 2016; 40(4): 508-515. DOI: 10.18287/2412-6179-2016-40-4-508-515.
- [9] Herbin H, Pujol O, Hubert P, Petitprez D. New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part I: Theoretical bases and numerical methodology. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017; 200: 311-319. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.03.005.

- [10] Hubert P, Herbin H, Visez N, Pujol O, Petitprez D. New approach for the determination of aerosol refractive indices – Part II: Experimental set-up and application to amorphous silica particles. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* 2017; 200: 320-327. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2017.03.037.
- [11] Aduев BP, Nurmukhametov DR, Belokurov GM, Zvekov AA, Kalenskii AV, Nikitin AP, Liskov IY. Integrating sphere study of the optical properties of aluminum nanoparticles in tetranitropentaerythrite. *Tech Phys* 2014; 59(9): 1387-1392. DOI: 10.1134/S1063784214090023
- [12] Mostovshchikov AV, Ilyin AP, Zakharova MA. Structural and Energy State of Electro-Explosive Aluminum Nanopowder. *Key Engineering Materials* 2016; 712: 215-219. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.712.215.
- [13] Ilyin AP, Nazarenko OB. Problems of perfection of electroexplosive technology of nanopowders production [In Russian]. *Izvestia VUSov. Chemistry and Chem Technology* 2008; 51(7): 61-64.
- [14] Knight MW, King NS, Liu L, Everitt HO, Nordlander P, Halas NJ. Aluminum for Plasmonics. *ACS Nano* 2014; 8(1): 834-840. DOI: 10.1021/nn405495q.
- [15] Parashar PK, Sharma RP, Komarala VK. Plasmonic silicon solar cell comprised of aluminum nanoparticles: Effect of nanoparticles' self-limiting native oxide shell on optical and electrical properties. *J Appl Phys* 2016; 120: 143104. DOI: 10.1063/1.4964869.
- [16] Temple TL, Bagnall DM. Optical properties of gold and aluminium nanoparticles for silicon solar cell applications. *J Appl Phys* 2011; 109: 084343. DOI: 10.1063/1.3574657.
- [17] Aduев BP, Nurmukhametov DR, Zvekov AA, Nelyubina NV. Influence of the mass fraction of oxide in aluminum nanoparticles on the explosive decomposition threshold and light absorption efficiency in PETN based compounds. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 2014; 50(5) 578-581. DOI: 10.1134/S001050821405013X.
- [18] Aduев BP, Nurmukhametov DR, Belokurov GM, Furega RI. Studies of the contribution of light scattering and absorption by inclusions of aluminum nanoparticle in PETN. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 2015; 51(3) 347-352. DOI: 10.1134/S0010508215030107.
- [19] Klimov VV. *Nanoplasmonics*. New York: Pan Stanford Publishing; 2014. ISBN: 978-981-4267-16-8.
- [20] Rasskazov IL, Karpov SV, Markel VA. Surface plasmon polaritons in curved chains of metal nanoparticles. *Phys Rev B* 2014; 90(7): 075405. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.075405.
- [21] Aden AL, Kerker M. Scattering of Electromagnetic Waves from Two Concentric Spheres. *J Appl Phys* 1951; 22(10): 1242-1246. DOI: 10.1063/1.1699834.
- [22] Shifrin KS. *Light scattering in turbid medium*. National Aeronautics and Space Administration; 1968.
- [23] Kriger VG, Kalenskii AV, Zvekov AA, Zykov IYu, Aduев BP. Effect of laser radiation absorption efficiency on the heating temperature of inclusions in transparent media. *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 2012; 48(6): 705-708. DOI: 10.1134/S001050821206007X.
- [24] Zvekov AA, Kalenskii AV, Nikitin AP, Aduев BP. Radiance distribution simulation in a transparent medium with Fresnel boundaries containing aluminum nanoparticles. *Computer Optics* 2014; 38(4): 749-756.
- [25] Zvekov AA, Kalenskii AV, Aduев BP, Ananyeva MV. Calculation of the optical properties of pentaerythritol tetranitrate – cobalt nanoparticle composites. *J Appl Spectr* 2015; 82(2): 213-220. DOI: 10.1007/s10812-015-0088-x.
- [26] Kalenskii AV, Zvekov AA, Nikitin AP, Gazenaur NV. Optical properties of composites based on a transparent matrix and copper nanoparticles. *Russian Physics Journal* 2016. 59(2); 263-272. DOI: 10.1007/s11182-016-0766-z.
- [27] Palik ED, ed. *Handbook of optical constants of solids*. Vol. II. San Diego: Academic Press; 1998. ISBN: 978-0-12-544415-6.

Authors' information

Alexander Vasil'evich Kalenskii, PhD in Physics and Math (Dr. of Science), professor of Solid State Chemistry department of Kemerovo State University. Research interests are math simulations, experimental approaches of fast spectroscopy and their application to the research into chemical processes. E-mail: kriger@kemsu.ru.

Alexander Andreevich Zvekov, PhD in Physics and Math, research fellow of Energetic Compounds and Nanocomposites laboratory of Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS. Research interests are optical and spectral methods research into of materials and physical and chemical processes, radiative transport in turbid media. E-mail: zvekovaa@gmail.com.

Elena Vladimirovna Galkina, PhD-student of Solid State Chemistry and Material Science department of Kemerovo State University. E-mail: kriger@kemsu.ru.

Denis Ramilevich Nurmukhametov, PhD in Physics and Math, research fellow of Energetic Compounds and Nanocomposites laboratory of Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS. Research interests are ultrafast processes research with spectral methods, laser initiation of physical and chemical processes, metal nanoparticles. E-mail: ndr@gmail.com.

Received September 18, 2017. The final version – September 29, 2017.