

Эффекты конденсации и рассеяния излучения при плазмодинамическом разлете продуктов детонации азидов свинца

И. А. Измайлов, В. В. Наумов¹⁾, В. А. Кочелап

Институт физики полупроводников им. Лашкарева НАНУ, 03028 Киев, Украина

Поступила в редакцию 24 июля 2013 г.

Рассмотрена кинетика суперлюминесценции атомов свинца $Pb\ ^3P_1^0 \rightarrow\ ^1D_2$ (722.9 нм) и $^3P_1^0 \rightarrow\ ^3P_2$ (405.8 нм) при быстром адиабатическом расширении и охлаждении продуктов детонации азидов свинца $Pb(N_3)_2$ при разлете в вакуум. Проведен анализ эффектов конденсации и рассеяния света на каплях-кластерах в оптически активной гетерофазной среде с целью интерпретации экспериментов в лазерных детонационных плазмодинамических системах на основе азидов металлов.

DOI: 10.7868/S0370274X13180033

1. Известно много разных лазерных систем на электронных переходах атомов и молекул ближнего ИК и видимого спектрального диапазона, которые возбуждаются электрическим разрядом, электронным пучком или светом [1]. Однако поиски эффективных коротковолновых ($\lambda < 1$ мкм) химических лазеров продолжаются до сих пор [2]. Одним из возможных методов реализации таких систем является накачка активной среды путем плазмодинамической детонации взрывчатых веществ (ВВ) [3]. Особый интерес представляет детонация азидов металлов, в частности азидов свинца $Pb(N_3)_2$, инициируемая коротким (~ 10 нс) флэш/лазерным импульсом (температура вспышки ВВ ~ 600 К) [4]. В результате быстропотекающей цепной реакции детонационного взрыва образуется плазменное облако продуктов детонации (ПД) высокой плотности, содержащее электронно-возбужденные молекулы азота N_2^* , в том числе метастабильные состояния $N_2^*(A^3\Sigma_u^+, v)$ (энергия возбуждения $E_e^* \sim 6.2$ эВ, время жизни $\tau^* \sim 1.9$ с). Они эффективно заселяют энергетические уровни атомов свинца Pb^* (3P_i , $^3P_1^0$ и другие высоковозбужденные состояния вблизи ионизационного предела). Далее при быстром адиабатическом расширении и охлаждении ПД в сверхзвуковом сопле или разлете в вакуум возникают инверсия заселенностей и сильно неравновесная люминесценция на атомарных переходах $Pb^*\ ^3P_1^0 \rightarrow\ ^1D_2$ и $^3P_1^0 \rightarrow\ ^3P_2$ на длинах волн $\lambda_1 = 722.9$ нм в красной и $\lambda_2 = 405.8$ нм в фиолетовой областях спектра. Генерация света на этих линиях изучалась в газоразрядных лазерах на парах свинца [5]. Суперлюминесценция же в настоящее время интенсивно исследуется

в задачах лазерно-детонационного инициирования энергетических материалов на основе азидов [6], а также в процессах импульсной лазерной абляции при плазменном синтезе наночастиц с участием нанокластеров Pb [7, 8].

Цель данной работы – анализ эффектов конденсации и рассеяния излучения на каплях-кластерах, которые наблюдаются в лазерных детонационных плазмодинамических системах на основе азидов свинца.

2. Кинетический механизм возбуждения суперлюминесценции в ПД $Pb(N_3)_2$ представляется схемой из следующих элементарных процессов:

- (1) $Pb(N_3)_2 \rightarrow N_3, N_2, N + Pb^*$,
- (2) $N_3 + N_3 \rightarrow 3N_2^*(A, B, C)$,
- (3) $N_3 + N \rightarrow N_2 + N_2^*(A)$,
- (4) $N + N + M \rightarrow N_2^*(A, B, C) + M$,
- (5) $N_2^*(C, B) + M \rightarrow N_2^*(A) + M$,
- (6) $N_2^*(A) + N_2^*(A) \rightarrow N_2^*(C, B) + N_2(X, v)$,
- (7) $N_2^*(A) + Pb \rightarrow N_2 + Pb^*$,
- (8) $Pb^* \rightarrow Pb^+ + e^-$,
- (9) $Pb^* + M \rightarrow Pb + M$,
- (10) $Pb^* \rightarrow Pb + h\nu$.

Здесь (1) – детонационное разложение $Pb(N_3)_2$ с образованием радикалов азота и атомов свинца; (2), (3) – экзотермические реакции радикалов азота с образованием триплетных состояний $N_2^*(A, B, C)$; (4) – рекомбинация-диссоциация азота; (5) – тушение молекул $N_2^*(B, C)$; (6) – пулинг молекул $N_2^*(A)$; (7) – возбуждение атомов Pb^* при EE -энергопередаче от $N_2^*(A)$; (8) – ионизация атомов Pb^* ; (9) – тушение атомов Pb^* ; (10) – излучение фотонов $h\nu$ атомами Pb^* ; M – частицы, участвующие в столкновениях, в том числе ионы Pb^+ и свободные электроны e^- .

¹⁾e-mail: vadym.naumov@gmail.com

На рис.1 показана динамика люминесценции атомов Pb^* при разлете ПД через сопло Лавалья с

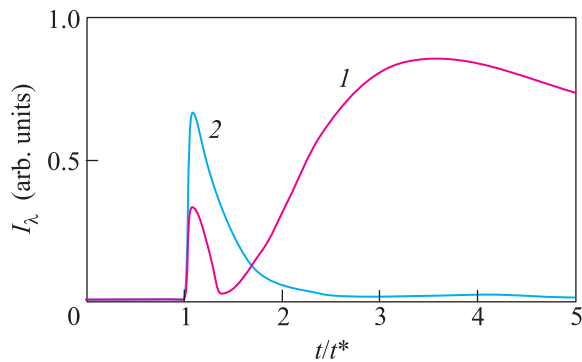


Рис. 1. Динамика излучения атомов Pb^* в ПД $Pb(N_3)_2$ [4]: 1 – $\lambda_1 = 722.9$ нм, 2 – $\lambda_2 = 405.8$ нм. Время индукции $t_0 = 6$ мкс. Масса заряда ВВ $M = 3$ мг. Дистанция $z = 44$ мм

геометрической степенью расширения $A/A_0 = 16$ (число Маха ~ 4.5), которая наблюдалась в экспериментах [4]. Вначале, через некоторое время t_0 после инициации детонации обе линии Pb I (722.9 и 405.8 нм) имеют пик излучения, которое быстро затухает. Потом люминесценция 722.9 нм (в отличие от 405.8 нм) “возгорается” и усиливается более чем на порядок величины. Аналогичная картина наблюдается и при свободном разлете в вакуум. Такое нелинейное поведение люминесценции в разлетной плазме объясняется релаксационной кинетикой само-ограниченных переходов атомов Pb^* ${}^3P_1^0 \rightarrow {}^1D_2$, 3P_2 [5] при EE -энергообмене с молекулами N_2^* ($A^3\Sigma_u^+$, ν) [9] (см. рис. 2). Согласно [4] на переходе с резонансного уровня Pb^* ${}^3P_1^0$ (4.37 эВ) на метастабильный уровень 1D_2 (2.66 эВ) высвечивается 80% энергии излучения ПД в стадии разлета.

Параметры инверсной заселенности и усиления света на переходе Pb^* ${}^3P_1^0 \rightarrow {}^1D_2$ ($\lambda = 722.9$ нм) рассчитывались нами в соответствии с теорией спонтанной и стимулированной хеми-люминесценции [10] на основе радиационно-плазмодинамической модели разлета с учетом кинетического механизма (1)–(10). Расчеты показали, что при быстром расширении и охлаждении ПД достигаются плотность инверсии $\Delta N \approx (0.8-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и коэффициент усиления света $\alpha \approx 0.5 \text{ см}^{-1}$ (для доплеровски уширенной линии 722.9 нм). При этом время существования инверсии определяется не временем высвечивания атомов Pb^* ${}^3P_1^0$ (~ 1 мкс), как в газоразрядных системах [5], а временем жизни метастабилей $N_2^*(A^3\Sigma_u^+, \nu)$, несущих запас электронной энергии и создающих квази-

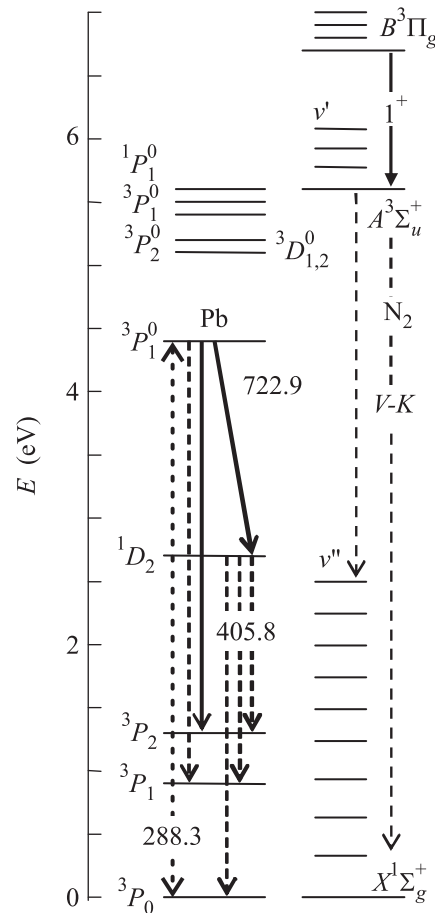


Рис. 2. Диаграмма уровней энергии атомов Pb и молекул N_2 [9]

непрерывную столкновительную EE -накачку в миллисекундном масштабе [9].

Однако, как показывают эксперименты [4], облако ПД содержит сконденсировавшиеся капли – кластеры свинца субмикронного размера. Рассеяние излучения на частицах κ -фазы может приводить к уменьшению усиления света α .

3. Рассмотрим процесс конденсации паров свинца в ПД на простой модели адиабатического расширения при разлете в вакуум – модели Зельдовича–Райзера [11]. Пусть $M = \rho_0 V_0$ – масса заряда ВВ в объеме V_0 с энергией $E_0 = \rho_0 V_0 q_0$, где ρ_0 – плотность ($\approx 4.7 \text{ г/см}^3$), q_0 – удельная энергия ($\approx 1.6 \text{ кДж/г}$). Критический радиус детонации азид свинца $r_{0*} \approx 10$ мкм, скорость детонации согласно условиям Чепмена–Жуге (показатель политропы $n \approx 3$) $D_0 \approx 5.1 \text{ км/с}$, так что в объеме $V_0 \approx \pi r_{0*}^3$ заряд ВВ детонирует практически мгновенно за время $t_{0*} = r_{0*}/D_0 \approx 2 \cdot 10^{-9}$ с. При этом адиабатическая температура ПД за фронтом детонационной волны $T_0 \approx 4 \text{ кК}$ [6].

Положим, что: 1) термохимические превращения ВВ завершаются до начала разлета ПД; 2) начальная плотность ПД по порядку величины равна нормальной плотности ВВ; 3) конденсация в облаке ПД начинается в той стадии расширения и охлаждения, когда тепловыделение закончено. Так как теплота взрыва намного больше теплоты испарения, почти вся энергия ПД превращается в кинетическую энергию инерционного разлета со средней скоростью $u_m = (2q_0)^{1/2} \approx 1.8$ км/с. Облако ПД расширяется от времени t по закону $r = u_m t$, а плотность ρ падает по закону $\rho = \rho_0(t_0/t)^3$, где $t_0 \approx r_0/u_m$, r_0 – начальный радиус ПД. Температура охлаждающегося газа T определяется уравнением адиабаты Пуассона, $T = T_0(\rho/\rho_0)^{\gamma-1}$, а давление p – уравнением состояния $p = \rho RT$, где γ – показатель адиабаты ($7/5 < \gamma < 5/3$), R – газовая постоянная (среда полагается политропной [12]).

Условие конденсации – точка “росы” – находится в точке пересечения адиабаты с кривой упругости насыщенного пара свинца:

$$p_s = p_a \exp[q_r(1/T_b - 1/T)/R], \quad (1)$$

где p_a – давление пара Pb при нормальных условиях; $T_b = 2020$ К – температура кипения; $q_r = 860$ Дж/г – теплота парообразования. Пройдя точку росы ($t = t_c$), пар становится пересыщенным ($S = p/p_s > 1$). После этого возникают центры конденсации. Резкое охлаждение ($dT/dt > 10^8$ К/с) при расширении вызывает “замораживание” диссоциации и ионизации $y = y_e(T_p)$. Ионы ускоряют нуклеацию в пересыщенном паре, хотя степень ионизации невелика ($y_e \sim 10^{-6}$, $n_e = 1 \cdot 10^{12}$ см $^{-3}$, $T_e = 3$ кК [4]).

Число зародышей κ -фазы ν зависит от плотности пара, скорости расширения и степени пересыщения/переохлаждения. Так как зародышеобразование происходит быстро по сравнению со временем разлета, процесс считается квазистационарным. Скорость нуклеации J_ν в области максимума переохлаждения θ_m связана с параметрами насыщенного состояния свинца трансцендентным уравнением

$$J_m^{-1} = B t_c q_r / RT \times \{ \theta_m^3 / b [1 - \exp(q_r \theta_m / RT)] t_c / \tau \}^3, \quad (2)$$

где $\theta = 1 - T/T_p$ – степень переохлаждения; T_p – температура насыщенного пара; $B = 0.525$; $b = (16/3)\pi\sigma^3 V_m^2 R^2 / k_B^3 q_r^2$, $\sigma = 45$ Н/см – коэффициент поверхностного натяжения; V_m – объем зародыша; k_B – константа Больцмана; τ – время газокинетических столкновений. Критический размер устойчивого зародыша, характерного для кластеризации свинца, имеет порядок $a \approx 1-2$ нм [13]. Такой кластер

содержит 10–20 атомов Pb. При большой степени переохлаждения, $0 < \theta_m < 1$, когда испарением можно пренебречь, для числа зародышей сверхкритического размера имеем

$$\nu_c = (3\pi/8) J_m t_c \theta_m^3 / b. \quad (3)$$

Образование капель определяется условиями термодинамики фазового перехода. Баланс энергии в двухфазной системе представляется уравнением адиабаты:

$$[C_V(1 - \kappa) + C_c \kappa] dT + RT(1 - \kappa) dV/V = [q_r - (C_c - C_V) d\kappa], \quad (4)$$

где C_V , C_c – теплоемкости пара и κ -фазы; V – удельный объем, κ – степень конденсации. Изменение величины κ во времени описывается дифференциальным уравнением

$$d\kappa/dt = \nu_c^{1/3} (1 - \kappa) \kappa^{2/3} \times [1 - \exp(q_r \theta_m / RT)] (t_c / t)^3 / \tau. \quad (5)$$

Здесь в рамках модели жидкой капли считается, что скорость прилипания атомов к кластеру зависит от числа атомов в кластере N_a как $k_n = (8k_B T / \pi m_a)^{1/2} \pi r_W^2 N_a^{2/3}$, где m_a – приведенная масса, $r_W \approx 0.2$ нм – радиус Вигнера–Зейца [13].

Система уравнений (1)–(5) решалась численно для двух случаев: 1) $y = 0$ (без учета ионизации); 2) $y = y_e(T_p)$, с учетом ионизации по методике Райзера [11], когда начальная степень конденсации равна замороженной степени ионизации, определяемой формулой Саха в точке росы ($t = t_c$). Результаты расчетов величины κ в расширяющемся облаке ПД для условий эксперимента [4] приведены на рис. 3. Видно, что полной конденсации не происходит даже при неограниченном ($t \rightarrow \infty$) разлете ПД.

Зная степень конденсации κ и концентрацию зародышей ν_c , получаем оценку среднего радиуса капель/кластеров по формуле $r_c = (3\kappa\rho/4\pi\nu_c\rho_m)^{1/3} \approx (0.2-0.8)$ мкм для разных условий ПД ($\rho_m = 10.7$ г/см 3 – плотность свинца при температуре плавления $T_m = 600$ К). Отметим, что при расширении в сопле Лавала число и размер капель получаются меньшими, чем при разлете в вакуум, т.е. обеспечиваются более однородные условия для усиления излучения в среде ПД. По оценкам для условий, указанных на рис. 1, при $t = 20$ мкс ($n \approx 1 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$, $T \approx 2$ кК) имеем $\nu_c \approx 7 \cdot 10^6$ см $^{-3}$, $r_c \approx 0.3$ мкм, $N_a = (r_c/r_W)^3 \approx 5 \cdot 10^9$.

Разумеется, характеристики рассматриваемой двухфазной системы (степень конденсации пара,

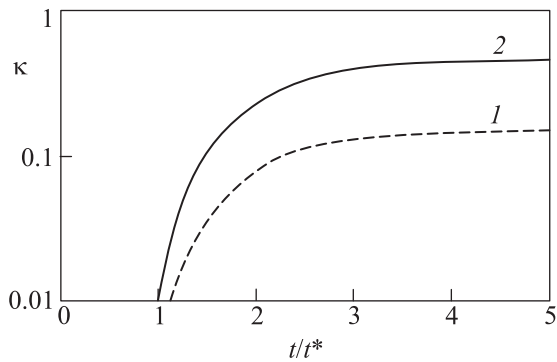


Рис. 3. Зависимость степени конденсации паров Pb в расширяющемся облаке ПД от времени разлета: 1 – расчет при $y = 0$; 2 – расчет при $y = y_e(T_p)$ для условий эксперимента [4]. Масса заряда $M = 3$ мг

средний размер капель и распределение капель по размерам) являются локальными (зависят от времени и координаты разлета ПД).

5. Для оценок рассеяния света на каплях Pb в облаке ПД применим комплексный показатель преломления вида $n_i = 2 + i \cdot 3.5$, где действительная часть ($\text{Re}n_i$) отвечает за рассеяние, а мнимая часть ($\text{Im}n_i$) – за поглощение на длине волны λ . Расчет с использованием формул Друдэ–Френеля [14] для крупных капель ($r_c > \lambda$) дает оценку коэффициента отражения света $R_s \geq 0.9$, т.е. поглощение < 0.1 . Расчет для мелких капель ($r_c < \lambda$) по теории Рэля–Ми [15] дает значения сечений рассеяния $\sigma_s = 2.3 \cdot 10^{21} r_c^6 \text{ см}^2$ и поглощения $\sigma_a = 2.1 \cdot 10^5 r_c^3 \text{ см}^2$. Эффективное сечение ослабления излучения определяется суммой сечений поглощения и рассеяния. Упругим и неупругим рассеянием на атомах и молекулах здесь можно пренебречь, а поглощение паров свинца даже при параметрах, близких к критическим, оказывается мало ($\gamma_a < 1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$). Таким образом, в этом отношении облако ПД можно считать оптически прозрачным.

Распространение света в случайно-неоднородной рассеивающей и поглощающей мелкодисперсной ($r_c < \lambda$) среде в координатном представлении описывается диффузионным уравнением переноса излучения [14]. В длинноволновом приближении ($k/(\gamma_a + \gamma_s) \ll 1$, где $k \equiv 2\pi/\lambda$) при $\gamma_s \gg \gamma_a$ оно сводится к простой зависимости отношения интенсивностей падающего (I_0) и прошедшего (I_λ) излучения от времени t и расстояния z :

$$\ln(I_0/I_\lambda) = 2[(u_m t)^2 - z^2]^{1/2} \nu_c (\sigma_s + \sigma_a). \quad (6)$$

Результаты расчетов величины $\ln(I_0/I_\lambda)$ в облаке ПД в зависимости от массы заряда M для условий экспериментов [4] приведены на рис. 4. Видно каче-

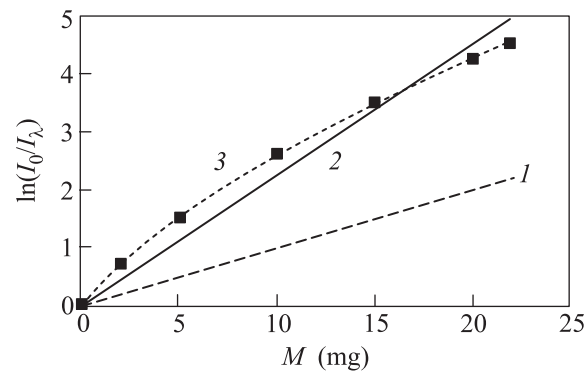


Рис. 4. Зависимость ослабления излучения ($\lambda \approx 0.7$ мкм) из-за рассеяния на каплях Pb в облаке ПД от массы заряда M : 1 – расчет при $y = 0$; 2 – расчет при $y = y_e(T_p)$; 3 – эксперимент [4]. Дистанция $z = 34$ мм

ственное соответствие теории с экспериментом, свидетельствующее об адекватности анализа.

6. Основные результаты работы сводятся к следующему.

1. Построена физическая модель, описывающая процесс плазодинамического разлета продуктов детонации азидов свинца, сопровождаемого суперлюминесценцией атомов свинца Pb^* , возбуждаемых при квази-резонансном EE -энергообмене от долгоживущих состояний молекул азота $\text{N}_2^*(A)$. Проведены расчеты усиления излучения на переходах $\text{Pb}^* \ ^3P_1^0 \rightarrow \ ^1D_2$ (722.9 нм) и $\ ^3P_1^0 \rightarrow \ ^3P_2$ (405.8 нм) для условий, наблюдаемых в экспериментах.

2. Исследованы физические параметры, характеризующие условия неравновесной конденсации паров свинца при адиабатическом расширении и охлаждении продуктов детонации: скорость нуклеации, степень конденсации, размер капель/кластеров, число кластеризующихся атомов. Показано влияние ионного состава плазмы на динамику и кинетику κ -фазы в быстро расширяющемся облаке продуктов детонации с учетом замораживания степени ионизации в переохлажденной плазме.

3. Сделаны оценки характеристик оптического поглощения и рассеяния излучения в облаке продуктов детонации с учетом эффектов конденсации и кластеризации атомов свинца на разных стадиях разлета в вакуум. Показано, что наиболее благоприятные условия для усиления излучения в гетерофазной среде создаются при разлете через расширяющееся сопло.

Полученные данные полезны для понимания физики неравновесных кинетических процессов и интерпретации результатов экспериментов в лазерных

детонационных плазгодинамических системах с металлическими наночастицами и нанокластерами.

Работа выполнена при поддержке ДФФД и НАН Украины в рамках ЦНТП “Наноматериалы и нанотехнологии” на 2011–2013 гг.

1. O. Svelto, *Principles of Lasers*, 5th ed., Berlin, Springer, 2009.
2. B. D. Barmashenko and S. Rosenwaks, *Chemical lasers: COIL. Handbook of Laser Technology and Applications* (ed. by C. E. Webb), Bristol, IoP Publ., 2003, v. 2, p. 861.
3. Н. Г. Басов и др., Письма в ЖЭТФ **10**, 5 (1969).
4. Y. Tzuc, T. Ben-Porat, I. Bar, and S. Rosenwaks, *Appl. Phys. B* **59**, 45 (1994).
5. А. А. Исаев, Г. Г. Петраш, Письма в ЖЭТФ **10**, 188 (1969); Г. Г. Петраш, УФН **105**, 645 (1971).
6. Б. П. Адиев, Э. Д. Алукер, Г. М. Белокуров и др., ЖЭТФ **116**, 1676 (1999); Б. П. Адиев, Д. Р. Нурмухаметов, Р. И. Фурегя, С. Ю. Бугров, *Забабахинские научные чтения*, Снежинск: ВНИИТФ, 2012.
7. В. Е. Фортов, А. Г. Храпак, С. А. Храпак и др., УФН **174**, 495 (2004); В. Е. Фортов, УФН **179**, 653 (2009).
8. Б. М. Смирнов, Письма в ЖЭТФ **71**, 588 (2000); УФН **170**, 495 (2000); УФН **181**, 713 (2011).
9. И. А. Измайлов, Л. Ю. Мельников, *Механизмы электронной хемиллюминесценции в газах*, М.: ВИНТИ, 1989.
10. В. А. Кочелап, С. И. Пекар, *Теория спонтанной и стимулированной хемиллюминесценции газов*, К.: Наук. думка, 1986.
11. Ю. П. Райзер, ЖЭТФ **37**, 1741 (1959); Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, М.: Наука, 1966.
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Гидродинамика*, М.: Наука, 1986.
13. В. М. Smirnov, *Cluster Processes in Gases and Plasmas*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2010.
14. К. С. Шифрин, *Рассеяние света в мутной среде*, М.-Л.: ГИТТЛ, 1951.
15. В. В. Дацюк, И. А. Измайлов, УФН **171**, 1117 (2001).