

皮秒和纳秒单脉冲激光加热 Al/NC 复合纳米含能材料的热动力学分析*

彭亚晶 刘玉强 王英惠 张淑平 杨延强†

(哈尔滨工业大学物理系凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150001)

(2008 年 5 月 17 日收到, 2008 年 6 月 7 日收到修改稿)

对纳米金属颗粒复合含能材料这一新兴体系的单脉冲激光作用的热动力学过程进行了理论分析. 推导了分散在介质中的纳米金属颗粒吸收脉冲激光能量的瞬时功率密度. 从热分解机理出发对纳米金属铝复合硝化纤维 (Al/NC) 薄膜吸收脉冲激光能量过程以及伴随着放热化学反应的热点热量传播过程进行了数值模拟, 计算了不同质量分数的 Al/NC 薄膜样品分别在 100 ps, 10 ns, 25 ns 脉冲激光作用下的化学反应直径. 计算结果与实验数据相比较, 表明了热分解基本符合 10 ns, 25 ns 脉冲激光引发含能材料反应的机理, 但它并不符合 100 ps 脉冲激光作用过程.

关键词: 热分解, 化学反应, 脉冲激光, 含能材料

PACC: 8260, 8250J, 4410, 8270

1. 引 言

当含能材料具有纳米结构, 或包含纳米尺度成分时, 其性能明显提高, 被称为纳米含能材料. 目前纳米含能材料在发射药和火箭推进剂等方面的应用已使其成为一个具有发展性和挑战性的研究领域^[1, 2]. 含有纳米金属颗粒的含能材料释放出的能量大概是性能最好的单分子炸药的两倍, 而且和传统的含能材料相比, 可以有更多的途径通过改变纳米颗粒的结构来控制它的性能^[1]. 在实际应用中, 具体的任务要求含能材料具有特定的组成结构, 而不同的任务对组成结构的要求是不同的甚至是矛盾的. 例如, 作为火箭推进剂, 它要求含能材料具有高能量释放率; 而作为拆迁筑路的民用炸药, 则要求它具有低能量释放率^[2]. 进一步改善纳米含能材料的综合性能要求对它的反应动力学过程尽可能详细的了解.

激光激发含能材料的反应机理基本上可划分为两种: 热分解和冲击压力诱导^[3-7]. 具体是哪一种机理则与材料的物理和热力学性质以及激光束的参数如脉冲宽度和功率有关^[4, 8, 9]. 大量的实验表明脉冲宽度对激光引发材料的反应机理有较大的影响,

从而使烧蚀率、烧蚀阈值和烧蚀孔洞随着脉宽发生变化^[8, 10, 11]. Spyraou 等人^[10]实验发现随着脉冲宽度的增加, 烧蚀率随激光强度变化的趋势逐渐趋于线性关系. Stuart 等人^[11]实验上表明了烧蚀阈值随着脉宽的增加从近似线性增加转变为 1/2 次幂的关系增加. 最近, Yang^[5]和 Wang^[12]等人测量了 100 ps, 10 ns, 25 ns 单脉冲激光加热不同浓度的纳米金属铝 (Al) 复合硝化纤维 (NC) 含能材料的反应阈值和反应直径. 结果表明, 在纳秒脉冲作用下, 反应直径随激光能量的增加近似以 1/3 次幂增加; 在皮秒脉冲作用下, 反应直径随激光能量近似线性的增加. 为了探索不同宽度脉冲激光作用下含能材料的反应机理, 我们以文献 5, 12 的实验数据为基础, 从理论上对纳秒、皮秒单脉冲激光加热纳米含能材料的化学反应动力学过程进行分析.

本文从纯热引发化学反应的角度数值模拟脉冲激光加热纳米金属 Al 复合 NC 薄膜过程. 它不仅涉及到时空上的微纳尺度热传导, 而且涉及到不固定的时间和空间位置上的放热化学反应. 给出了镶嵌在介质中的纳米金属颗粒吸收短脉冲激光能量的瞬时功率密度的推导过程. 选取的物理模型为单一的 Al 纳米粒子镶嵌在 NC 球中. 热传导和热爆炸理论分别被用来描述纳米金属 Al 吸收脉冲激光能量的

* 国家自然科学基金(批准号: 20573028)资助的课题.

† E-mail: yqyang@hit.edu.cn

温升和伴随放热化学反应的热点热量的传播,计算了 100 ps, 10 ns, 25 ns 脉冲激光作用 Al/NC 薄膜的反应直径. 计算结果表明了热分解机理主导着 10 ns, 25 ns 脉冲激光加热纳米含能材料的反应过程,但其并不适合 100 ps 脉冲激光加热过程.

尽管目前已有较多的人利用热计算描述了激光烧蚀或点火过程,但大多数研究的是块体靶材和单一薄膜材料^[13-16]. 在脉冲激光加热纳米含能材料的热计算中,对纳米金属颗粒吸收脉冲激光能量的功率密度的计算还较粗略^[17,18],并且大多数关于伴有化学反应的传热模型没有考虑反应发生后物质的改变^[19,20]. 这里,我们精确地推导出纳米金属颗粒吸收脉冲激光的瞬时功率密度,考虑了激光作用过程中向周围介质的热扩散,热量传递过程中放热的化学反应,以及化学反应之后原物质的改变.

2. 实验条件及理论模型

实验所用的样品是厚度约为 2 μm 的硝化纤维薄膜中包含着不同浓度的分散的球形纳米 Al 颗粒(表面附有一薄层氧化物 Al_2O_3), Al 的直径为 62 nm,如图 1(a)所示. 在皮秒实验中,用调 Q Nd:YLF

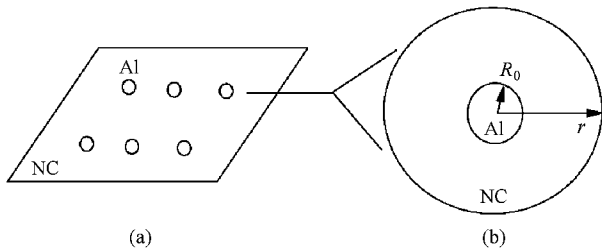


图 1 (a)为实验所用的样品示意图. 纳米金属铝分散在硝化纤维薄膜中;(b)物理模型. 采用一个纳米金属 Al 颗粒镶嵌在硝化纤维球中

锁模激光器输出波长为 1.053 μm ,脉宽为 100 ps 的脉冲激光照射到样品上,光斑直径为 106 μm . 纳秒实验,用一个调 Q Nd:YAG 激光器输出波长为 1.064 μm ,脉宽经脉冲斩波器转变为 10 ns 和 25 ns 的光会聚到样品上,光斑直径均为 40 μm . 样品被暴露给单个脉冲^[5,12]. 实验表明,当激光强度较小时,每个 Al 粒子都会引起周围较小体积的介质发生化学反应,随着激光强度的增大,化学反应区域也逐渐增大. 对于含有一定浓度金属 Al 的样品,当由各个金属粒子引发的反应区域彼此接合时,此脉冲激光强度被定义为该样品的反应阈值强度,相应的化学反应区

域直径称为该样品在此阈值强度下的反应直径^[5]. 显然,反应阈值强度与反应直径都与样品的浓度有关,浓度越大,反应阈值强度越小,反应直径也越小.

纳米铝的光吸收能力较强^[21],在波长为 1.053 μm 和 1.064 μm 的光照射下,直径为 62 nm 的 Al 粒子的吸收截面分别为 $\sigma_1 = 760 \text{ nm}^2$ ^[5] 和 $\sigma_2 = 500 \text{ nm}^2$ ^[12],而 Al 表面薄的钝化层 Al_2O_3 和 NC 介质却几乎不吸收激光能量^[22]. 样品中纳米 Al 的质量分数很小在 0.04%—3% 范围,且均匀地分散在 NC 介质中. 当脉冲激光照射到样品上时,只有金属 Al 吸收激光的能量,而每个 Al 粒子吸收激光能量的情况基本相同,所以我们的物理模型采用单一的球形纳米金属 Al 颗粒镶嵌在 NC 球心,如图 1(b)所示, R_0 为 Al 粒子的半径. 根据热爆炸理论^[23],金属 Al 吸收激光能量后温度升高形成热点,所谓的热点是指局部的一个高温域. 热点的热量向周围的 NC 传递,当 NC 温度达到着火温度时,就会发生放热的化学反应,包括 Al 和 NC 之间的化学反应和 NC 自燃.

计算过程如下:首先计算纳米金属铝吸收脉冲激光后瞬时速度的空间分布. 在此之前,我们推导了介质中的纳米金属颗粒吸收脉冲激光能量的瞬时功率密度. 然后以前一步计算得到的温度分布为基础计算热点热量的传播. 当温度达到 NC 着火点时,即发生放热的化学反应. 我们把每一步发生化学反应的空间位置都记录下来,如果热点温度低于了 NC 着火点,反应不再发生,从而得到记录下来的反应直径. 在计算的过程中,应用到了以下几点假设:1)材料是各向同性并且物性参数不随温度变化. 2)化学反应遵循着零阶 Arrhenius 方程. 3)发生了化学反应那部分区域为高温等离子体气体,等离子体部分的温度迅速达到一致. 4)忽略相变及对流和辐射传热. 由于整个反应是在样品体系内部进行的,因此这是一个绝热过程,也是一个质量守恒的过程.

3. 数学描述

短脉冲激光烧蚀纳米金属复合含能材料涉及到复杂的物理化学过程,它不能用单一的数学模型去描述^[10]. 在这一部分中,我们首先推导分散在薄膜介质中的纳米金属颗粒吸收脉冲激光能量的瞬时功率密度. 然后对样品体系中的不同物质分别建立数学模型.

3.1. 介质中纳米金属颗粒吸收脉冲激光的瞬时功率密度

一个时空上分别呈高斯型分布的激光脉冲的瞬时强度为

$$I(r, t) = \frac{2E}{\pi w^2} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \exp\left(-\frac{t^2}{2\sigma^2}\right) \exp\left(-\frac{2r^2}{w^2}\right), \quad (1)$$

其中 $\sigma = t_p/\sqrt{\ln 256}$, t_p 是高斯线形的半高宽, E 是脉冲能量, w 是脉冲束腰半径, r 为距光束轴心距离, t 为时间. 设纳米金属颗粒分散在厚度为 L , 复折射率为 $\tilde{n} = n + ik$ 的薄膜介质中, 体积分数为 f . 薄膜样品在折射率为 n_s 的透明基质上. 脉冲激光闪光加热薄膜样品, 入射到样品上距离光束轴为 r 处, 样品平面 d_s 面积上的能流为

$$dE_{\text{inc}} = I(r, t) ds, \quad (2)$$

相应的薄膜的体积 $dV = Lds$. 入射的光在空气-薄膜界面处经过反射损失后进入薄膜中, 由 Beer 定律可知薄膜中透过的能流将逐渐减少. 我们假设脉冲激光正入射到薄膜上并且忽略基质界面处的光反射, 则被吸收的能流为

$$dE_{\text{abs}} = dE_{\text{inc}}(1 - e^{-\alpha L})A, \quad (3)$$

这里 α 为复合薄膜的吸收系数, $A = 4n((n+1)^2 + k^2)$ 为空气-样品界面处对入射光束的透射率^[24]. 事实上, 对于透明薄膜介质来说, 此能量是被金属吸收的. 吸收能量的金属的体积为 $dV_m = fdV$, 则被单位体积金属吸收的能流为

$$E(r, t) = \frac{dE_{\text{abs}}}{dV_m} = \frac{I(r, t)(1 - e^{-\alpha L})A}{fL}. \quad (4)$$

因此单位体积金属吸收脉冲激光的瞬时功率, 即瞬时功率密度为

$$p(t) = \frac{E}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{r^2}{2w^2}} = \frac{\sqrt{\ln 256} E (1 - e^{-\alpha L}) A}{t_p \pi w^2 \sqrt{2\pi f L}} e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}} e^{-\frac{r^2}{2w^2}}. \quad (5)$$

若脉冲激光光斑直径远大于纳米金属颗粒的直径, 则可忽略脉冲能量在空间上的分布, 则功率密度转化为

$$p(t) = a e^{-bt^2}, \quad (6)$$

其中

$$a = \frac{\sqrt{\ln 256} E (1 - e^{-\alpha L}) A}{t_p \pi w^2 \sqrt{2\pi f L}}, \quad (7)$$

$$b = \frac{\ln 16}{t_p^2}. \quad (8)$$

3.2. 数学描述

短脉冲激光与纳米金属颗粒的相互作用涉及到时空上的微纳尺度传热. 根据体系的特征时间和特征长度的不同, 温度场的分布可用不同的模型来描述. 如抛物一步辐射模型(傅里叶热传导方程)^[25], 双温(抛物两步)模型^[26], 双曲一步辐射模型和双曲两步辐射模型^[27]. 金属铝的电子弛豫时间 $\tau = 0.008$ ps^[28], 电子加热声子的时间 $t_c = c_e/G = 0.183$ ps, c_e 为电子比热容, G 为电子声子耦合系数. 电子平均自由程 $\Lambda = v_F \tau = 16.24$ nm, v_F 为电子费米速度. 对于所研究的系统, 纳米 Al 粒子的半径 $R_0 = 31$ nm, 应用的最短的激光脉冲宽度 t_p 为 100 ps. 则有 $R_0 > \Lambda$, 且 $t_p \gg \tau, t_c$, 所以此热传导过程符合抛物一步模型. 由于金属 Al 的热传导系数较大 $k_{\text{Al}} = 237$ W/m·K, 其内部温度很快达到热平衡, 所以可认为 Al 的温度只是时间的函数. 我们以金属 Al 球心为坐标原点, 由球对称性可得金属 Al 的温度 T 满足

$$\rho_{\text{Al}} c_{\text{Al}} \frac{dT(t)}{dt} = \frac{S}{V} k_m \left. \frac{\partial T_m(r, t)}{\partial r} \right|_{r=R_0} + p(t), \quad (9)$$

方程(9)等式左边为 Al 内能增加量, 其中 ρ_{Al} 和 c_{Al} 为金属 Al 的密度和比热容, Al 的热物性参数见表 1; 右边第一项为 Al 球表面向周围 NC 传递的热量, T_m 和 k_m 分别为 NC 的温度和热传导系数, S 和 V 分别为纳米金属 Al 的表面积和体积; 第二项为纳米 Al 吸收激光的功率密度. 我们取 $t = t_0$ 时刻出现高斯脉冲强度最大值, 则功率密度可表示为 $p(t) = a \exp(-b(t - t_0)^2)$, 其中 a, b 可分别由方程(7), (8) 计算得出. 取 $t_0 = 4/3 t_p$ ^[31], 则 $t = 0$ 可设为脉冲作用起始时刻, $t = 2t_0$ 可设为脉冲作用结束时刻. 计算表明, 脉冲功率密度在 $(0, 2t_0)$ 时间内的能量是其在 $(-\infty, +\infty)$ 区间内能量的 99.8%, 因此我们这种定义脉冲作用始末时间的方式基本上是合理

表 1 Al 的热物性参数

$\rho_{\text{Al}}/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$c_{\text{Al}}/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	$k_{\text{Al}}/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$	$v_F/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$c_e/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[29]	$G/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}$ ^[30]
2700	903	237	2.03×10^6	4.1×10^4	23×10^{16}

的. 所以有

$$0 \leq t \leq 2t_0, \rho(t) = a \exp(-b(t - t_0)^2), \quad (10)$$

$$t > 2t_0, \rho(t) = 0. \quad (11)$$

铝吸收激光能量后温度升高形成热点, 热点向周围的 NC 传热, 当 NC 温度接近着火点 $T_p \sim 440$ K 时^[32] Al 和 NC 首先会发生放热化学反应. NC 的分子式可写为 $C_6H_8O_5(NO_2)_{2.45}$ ^[32]. 根据氧平衡原理, Al 和 NC 反应质量比为 $8:17$ ^[33], 反应热为 16 kJ/cm^3 ^[5]. Al 和 NC 反应放出的总热量可由 Al 的体积给出. 放出的热量使热点温度升高从而继续向周围的 NC 传热. NC 达到着火点后会发生自分解反应^[34]

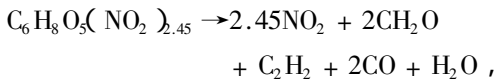


表 2 硝化纤维 NC (含 N 12%) 热物性参数^[32, 35]

$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$k_m/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$D_m/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$q/\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	$E/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}
1230	0.229	1.78×10^{-7}	3.8×10^6	1.512×10^5	$10^{14.3}$

根据假设 3, 反应后的物质为等离子体气体, 此部分温度在空间上时刻相同. 由于我们所关心的是体系中的总热量, 所以这种假设对由热量引发的反应直径的计算结果几乎没有影响, 则反应后的区域温度可表示为

$$T(r_{\text{rea}}, t) = \frac{Q(r_{\text{rea}}, t)}{c_p m(r_{\text{rea}}, t)}, \quad (15)$$

其中 Q, m, r_{rea} 分别为发生化学反应之后的区域的瞬时热量、质量和化学反应半径. 随着反应的进行, 它们都是随时间变化的量. c_p 为等离子体比热容, 这里取方程(12)中产物的平均比热容 $c_p \sim 1 \times 10^3 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$. 初始条件和边界条件分别为

初始条件

$$T(r, 0) = T_m(r, 0) = T_0, \quad (16)$$

边界条件

$$T_m(r = R_0, t) = T(t), T_m(r = \infty, t) = T_0, \quad (17)$$

其中 $T_0 = 300 \text{ K}$ 为初始的环境温度.

表 3 金属 Al 吸收的三种脉冲激光功率密度中 a, b, t_0 的参数值

脉宽/ns	$a/\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$	b/s^{-2}	t_0/s
100×10^{-3}	2.059×10^{18}	2.773×10^{20}	1.333×10^{-10}
10	2.999×10^{17}	2.773×10^{16}	1.333×10^{-8}
25	1.546×10^{17}	4.436×10^{15}	3.333×10^{-8}

$$\Delta H_{\text{rxn}} = 6 \text{ kJ/cm}^3, \quad (12)$$

ΔH_{rxn} 为爆炸热. 根据 NC 温度是否达到了着火点 T_p , 其温度场分布遵循着有源或无源的热传导方程

$$T_m(r, t) \geq T_p, \\ \frac{\partial T_m(r, t)}{\partial t} = D_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_m(r, t)}{\partial r} \right) + \rho q A \exp\left(-\frac{E}{RT_m(r, t)}\right), \quad (13)$$

$$T_m(r, t) < T_p,$$

$$\frac{\partial T_m(r, t)}{\partial t} = D_m \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_m(r, t)}{\partial r} \right), \quad (14)$$

其中 ρ, q, A, E, D_m 分别为 NC 的密度, 反应热, 指前因子, 活化能和热扩散系数. 参数 R 为普适气体常数. NC 的热物性参数见表 2.

4. 计算结果与讨论

4.1. 温度的时空分布

实验测得含铝质量分数为 3% 的 NC 样品, 在 $100 \text{ ps}, 10 \text{ ns}, 25 \text{ ns}$ 脉冲激光作用下的反应阈值强度分别为 $0.565 \text{ J/cm}^2, 1.176 \text{ J/cm}^2$ 和 1.515 J/cm^2 ^[12]. 薄膜样品的吸收系数 $\alpha = \sigma n$, n 为金属 Al 的粒子数密度. 此三种条件下纳米金属 Al 吸收的功率密度表达式中的参数 a, b, t_0 的取值见表 3. 用有限差分数值方法求解温度场, 时间步长为 $dt = 0.02 \text{ ps}$, 空间步长为 $dr = 0.1 \text{ nm}$. 图 2 为计算得到的在脉宽为 10 ns 强度取样品反应阈值 1.176 J/cm^2 时的高斯光脉冲作用过程中, 金属 Al 的温度随时间的变化. 从图中可以看出, 在脉冲激光作用过程中, 金属 Al 的温度逐渐升高, 脉冲结束后, Al 温度可达 1600 K 左右.

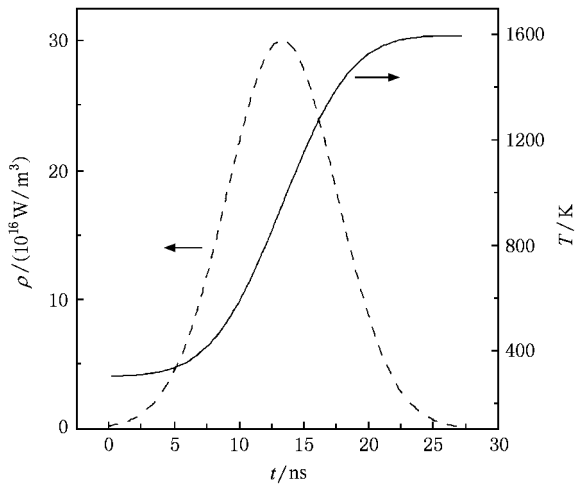


图2 直径为 62 nm 金属 Al 吸收的 10 ns 高斯激光脉冲的瞬时功率密度(ρ)及脉冲作用过程中金属 Al 的温度(T)随时间的变化(虚线表示功率密度;实线表示 Al 的温度,所用的脉冲强度为 1.176 J/cm^2)

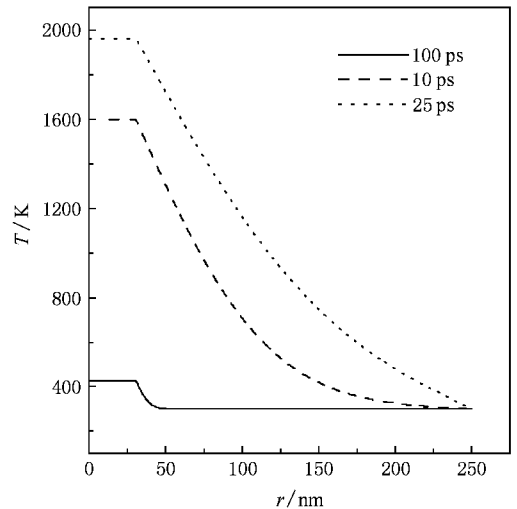


图3 100 ps(实线)、10 ns(虚线)、25 ns(点线)脉冲激光作用含 Al(直径 62 nm)质量分数为 3% 的 NC 样品结束时,Al 及其周围 NC 介质的温度分布(脉冲激光的强度为样品的反应阈值)

最近的实验表明^[33],NC 反应能量释放延迟时间约 2 ns,所以可近似忽略脉冲激光作用期间化学反应放热量对温度的影响。在上述条件下,当脉冲作用结束时,即 $t = 2t_0$ 时刻,金属 Al 及 NC 介质的温度空间分布如图 3 所示,其中平坦的部分代表金属 Al 球的温度,逐渐下降的曲线代表 NC 介质的温度。实线、虚线和点线分别表示 100 ps、10 ns 和 25 ns 脉冲激光作用得到的温度分布。从图中我们可以看到,脉冲宽度越大,脉冲结束后材料的温升越大。这是因为在功率密度峰值 a 相差不多时(见表 3),脉宽越长,功率密度在时间上的积分,即吸收的能量密度越大。虽然 100 ps 脉冲激光作用结束后热点温度较低,但恰好接近 NC 的着火点,Al 和 NC 要发生放热的化学反应使温度进一步升高从而引发周围的 NC 自燃。

4.2. 反应直径

在温度场的求解过程中,我们把发生化学反应的每一处空间位置都记录下来,当热点温度的最大值小于 NC 着火点时,化学反应即停止,由此我们得到记录下来反应直径。图 4 为计算的 100 ps、10 ns 和 25 ns 脉冲激光作用不同浓度的 Al/NC 薄膜样品的反应直径与实验结果的比较,实验结果来自于文献[12]。纳米 Al 粒子的直径为 62 nm。计算时所用的激光的强度为实验上测得的阈值强度^[12]。显然,通过纯热分解计算,10 ns 和 25 ns 的脉冲激光作用

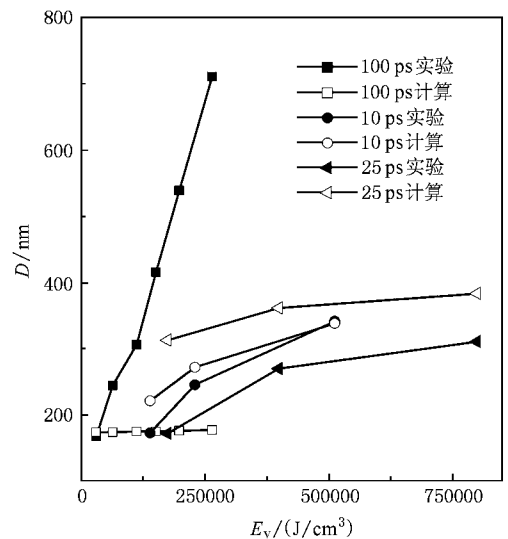


图4 计算的 100 ps、10 ns 和 25 ns 脉冲激光加热不同浓度的 Al/NC 样品的反应直径(D)与实验结果的比较, E_v 表示单位纳米金属铝吸收的能量,Al 直径为 62 nm。实验数据来自于文献[12]

产生的反应直径与实验数据基本符合,而 100 ps 的计算结果除了在吸收较低的能量密度处与实验数据相当以外,其他结果与实验相差较远。这表明了,10 ns 和 25 ns 脉冲激光引发含能材料的反应符合热分解机理,而 100 ps 脉冲激光引发的化学反应不符合热分解机理。在相同能量注入的情况下,脉宽越小,能量注入的速率越大,材料温度升高的速率也越大,同时向周围损失的热量越少,这样很容易形成冲击压力^[5]。因此,对于 100 ps 的脉冲激光来说,当注入

样品的能量较低时,单纯的由热量的传递所引起的反应直径较小,但由于脉宽较短,形成的冲击波压力可以导致实验的结果。但是当注入的能量很小时(如图4中100 ps数据中最左边的点),材料的温升较小,冲击压力不会形成,此时的化学反应只能是由热量的传递导致的。因而计算结果与实验结果符合较好。可见,脉冲激光功率对反应机理起主要作用。对于激光加热纳米含能材料达到反应阈值之前的过程,由于注入的能量较低,所以纳秒量级的脉冲激光诱发的反应主要是由热分解导致的。然而,图4还表明了10 ns,25 ns的计算结果要稍高于实验值,并且25 ns偏离实验的程度较大。这些是我们暂时还没有考虑的因素导致吸收激光能量偏大的结果。例如,在脉冲作用过程中,物质的相变,Al核减小和钝化层Al₂O₃的熔化会减小吸收激光的能量。而脉宽越长,计算的吸收激光的能量与实际吸收的偏离越

大。因此,上述因素的影响还有待于作进一步研究。

5. 结 论

本文以热引发化学反应为基础,以热爆炸理论为基础对单脉冲激光加热纳米金属铝复合硝化纤维含能材料热动力学过程进行了数值模拟。推导了镶嵌在介质中的纳米金属颗粒吸收脉冲激光的瞬时功率密度。计算了含不同质量分数的纳米金属铝的硝化纤维薄膜样品分别在脉宽为100 ps,10 ns和25 ns的脉冲激光作用下的反应直径。计算结果表明了热分解机理主导着10 ns和25 ns脉冲激光引发含能材料的反应,而100 ps脉冲激光加热过程并不符合热分解机理。因此,从冲击压力诱发化学反应角度数值模拟脉冲激光加热纳米含能材料的动力学过程将成为我们下一步研究的目标。

- [1] Zamkov M A, Conner R W, Dlott D D 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 10278
- [2] Dlott D D 2006 *Materials Science and Technology* **22** 465
- [3] Tappan B C, Brill T B 2003 *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **28** 72
- [4] Russell T P, Allen T M, Gupta Y M 1997 *Chem. Phys. Lett.* **267** 351
- [5] Yang Y Q, Wang S F, Sun Z Y, Dlott D D 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3667
- [6] Kassoy D R, Kapila A K, Stewart D S 1989 *Comb. Sci. and Tech.* **63** 33
- [7] Furutani H, Fukumura H, Masuhara H, Kambara S, Kitaguchi T, Tsukada H, Ozawa T 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 3395
- [8] Prasad M, Conforti P F, Garrison B J 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 103113
- [9] Von deer Linde D, Sokolowski-Tinten K 2000 *Appl. Surf. Sci.* **154-155** 1
- [10] Spyratou E, Makropoulou M, Serafetinides A A 2008 *Lasers Med. Sci.* **23** 179
- [11] Stuart B C, Feit M D, Herman S, Rubenchik A M, Shore B W, Perry M D 1995 *J. Opt. Soc. Am. B* **13** 459
- [12] Wang S F, Yang Y Q, Yu H, Dlott D D 2005 *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **30** 148
- [13] Zhang D M, Li Z H, Huang M T, Zhang M J, Guan L, Zou M Q, Zhong Z C 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 914 (in Chinese) [张端明、李智华、黄明涛、张美军、关 丽、邹明清、钟志成 2001 物理学报 **50** 914]
- [14] Gamaly E G, Rode A V, Luther-Davies B 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 4213
- [15] Tan X Y, Zhang D M, Li Z H, Guan L, Li L 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3915 (in Chinese) [谭新玉、张端明、李智华、关 丽、李 莉 2005 物理学报 **54** 3915]
- [16] Zheng R L, Chen H, Liu J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 554 (in Chinese) [郑瑞伦、陈 洪、刘 俊 2002 物理学报 **51** 554]
- [17] Ostmark H, Roman N 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 1993
- [18] Pustovalov V K 2006 *Chem. Phys. Lett.* **421** 142
- [19] Hunt E M, Pantoya M L 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 034909
- [20] Granier J J, Pantoya M L 2002 Proceedings of the 2002 8th AIAA/ASME Joint thermophysics and heat transfer conference (AIAA/ASME, St. Louis, Missouri) p3030
- [21] Yang Y Q, Wang S F, Sun Z Y, Dlott D D 2005 *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **30** 171
- [22] Palik E D 1985 *Handbook of optical constants of solids* (New York: Academic) p374
- [23] Feng C G 1988 *Theory of heat explosion* (Beijing: Science Press) p4 (in Chinese) [冯长根 1988 热爆炸理论(北京:科学出版社)第4页]
- [24] Sun C W, Lu Q S, Fan Z X, Chen Y Z, Li C F, Guan J L, Guan C W 2002 *The Laser Irradiation Effect* (Beijing: National Defence Industry Press) p9 (in Chinese) [孙承纬、陆启生、范正修、陈裕泽、李成福、关吉利、关崇文 2002 激光辐照效应(北京:国防工业出版社)第9页]
- [25] Xie H Q, Xi T G, Wang J C 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1444 (in Chinese) [谢华清、奚同庚、王锦昌 2003 物理学报 **52** 1444]
- [26] Huang Q J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2314 (in Chinese) [黄庆举 2008 物理学报 **57** 2314]
- [27] Qiu T Q, Tien C L 1994 *Int. J. Heat Mass Transfer.* **37** 2789
- [28] Myers H P 1990 *Introductory Solid State Physics* (London: Taylor & Francis) p168

- [29] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (New York : Wiley) p157 [第 144 页]
- [30] Hostetler J L , Smith A N , Czajkowsky D M , Norris P M 1999 *Appl. Opt.* **38** 3614 [33] Yang Y Q , Sun Z Y , Wang S F , Dlott D D 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 4485
- [31] Rashidi-Huyeh M , Palpant B 2004 *J. Appl. Phys.* **96** 4475 [34] Ritchie S J , Thynell S T , Kuo K K 1997 *J. Prop. Pow.* **13** 367
- [32] Andeleef K K 1979 *Thermal Decomposition of Explosive* (Beijing : National Defence Industry Press) p144 (in Chinese) [安德列耶夫 1979 炸药的热分解 (中译本) (北京 : 国防工业出版社)] [35] Dong H S , Hu R Z , Yao P , Zhang X Y 2002 *Thermogram Set of Energetic Materials* (Beijing : National Defence Industry Press) p164 (in Chinese) [董海山、胡荣祖、姚 朴、张孝仪 2002 含能材料热谱集 (北京 : 国防工业出版社) 第 164 页]

Thermal dynamic analysis of picosecond and nanosecond single pulse laser flash-heating of Al/NC nanoenergetic composites *

Peng Ya-Jing Liu Yu-Qiang Wang Ying-Hui Zhang Shu-Ping Yang Yan-Qiang[†]

(Center for Condensed Matter Science and Technology , Department of Physics , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China)

(Received 17 May 2008 ; revised manuscript received 7 June 2008)

Abstract

Thermal dynamic process of single pulse laser-induced reaction is theoretically analyzed for a novel system of composite energetic materials containing nanometallic particles. The instantaneous power density of laser energy absorbed by nanometallic particles dispersed in a matrix is exactly deduced. The process of absorbing pulse laser energy for nanometallic aluminum particles embedded in nitrocellulose (Al/NC) thin film and the heat propagation process of hot spot accompanying exothermic chemical reaction are simulated numerically based on thermal decomposition mechanism. The reaction diameters are calculated for different concentrations of Al/NC thin films flashed by 100 ps , 10 ns and 25 ns single pulse laser with the reaction threshold intensities having been obtained from experiment , respectively. Calculation results are compared with the experiment data , which shows that the thermal decomposition mechanism generally corresponds to the reaction processes of 10 ns and 25 ns pulse laser but does not correspond to that of the 100 ps pulse laser.

Keywords : thermal decomposition , chemical reaction , pulse laser , energetic material

PACC : 8260 , 8250J , 4410 , 8270

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20573028).

[†] E-mail : yqyang@hit.edu.cn