

УДК 535.36

ВЛИЯНИЕ ОПТИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ ДИСПЕРСНОЙ СРЕДЫ НА ВЫХОД ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Б.В. Горячев, С.Б. Могильницкий

Томский политехнический университет
E-mail: msb@tpu.ru

Исследовано поглощение оптического излучения дисперсной средой конечных размеров. Показано, что величина поглощенной энергии зависит не только от индивидуальных свойств молекул, но и в значительной степени от оптического объема среды, что может быть определяющим при оценке величины выхода люминесценции. Обсуждается новый механизм, сопровождающий концентрационное тушение люминесценции.

Пространственная ограниченность дисперсной среды не только изменяет количественные характеристики радиационного баланса, но и влияет на протекание физических процессов при взаимодействии излучения с веществом. В работе исследуется влияние оптических размеров дисперсной среды на процесс тушения люминесценции [1, 2]. Рассмотрим объем люминесцентной среды с малой концентрацией поглощающих центров, освещаемый монохроматическим излучением, при условии постоянства физических параметров, влияющих на квантовый выход люминесценции [1]. Повышение концентрации люминесцентного вещества сопровождается ростом интенсивности свечения, которое может быть вызвано двумя причинами: 1) увеличением количества центров люминесценции; 2) возрастанием оптического объема среды и интенсивности многократно рассеянного излучения.

Оба механизма являются сонаправленными, т.е. их действие приводит к росту выхода вторичного излучения из среды и соответствующему увеличению технического выхода люминесценции. При дальнейшем возрастании концентрации начинают развиваться эффекты концентрационного тушения, которые приводят к уменьшению квантового выхода люминесценции вследствие безызлучательной деградации энергии по механизму внутренней конверсии. Однако, при повышении концентрации продолжает действовать механизм пространственной ограниченности, т.к. происходит образование нелюминесцирующих ассоциатов (димеров) [1, 3]; при этом они могут участвовать в создании поля многократно рассеянного излучения, величина которого растет пропорционально рассеиваемому объему. С увеличением концентрации ассоциатов и димеров растет оптический объем, вследствие чего интенсивность люми-

несценции будет вновь возрастать. Концентрационное тушение и возбуждение люминесценции многократно рассеянным светом либо компенсируют друг друга, либо концентрационное тушение столь велико, что при увеличении концентрации происходит уменьшение квантового выхода люминесценции. Чтобы выделить концентрационное тушение в явном виде, нужно учитывать влияние механизма пространственной ограниченности, т.е. сделать количественные оценки потоков излучения, распространяющихся и поглощающихся в дисперсной среде.

Изложим решение задачи переноса излучения для пространственно ограниченной дисперсной среды. Подробное описание общей методологии приведено в [4]. Рассмотрим модель рассеивающей среды в виде прямоугольного параллелепипеда, причем декартову систему координат выберем таким образом, чтобы ее начало совпадало с одной из вершин параллелепипеда, а оси направлены вдоль ребер τ_x, τ_y, τ_z . Определим оптические размеры объема как $V = \tau_x \tau_y \tau_z$. Индикатриса рассеяния излучения $\chi(\Theta)$ задается в виде шести интегральных параметров с условием нормировки $\eta + \beta + \sum_{i=1}^4 \mu_i = 1$,

где η, β, μ характеризуют рассеяние в направлениях $\pm x, \pm y, \pm z, \Theta$ – угол рассеяния. Способ определения интегральных параметров приведен в [3, 4]. В случае осесимметричной индикатрисы рассеяния данное представление аналогично приведенному в [3]. Поглощение учитывается вероятностью выживания кванта $\Lambda = \sigma/\alpha$ (σ – коэффициент рассеяния, α – коэффициент ослабления).

Пусть параллельный поток монохроматического излучения интенсивностью $I_0=1$ падает на одну из граней объема в направлении $+x$. В этом случае, согласно [4], потоки излучения, выходящие из ограни-

ченной среды по осям $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$, и поглощенный поток излучения, описываются выражениями:

$$\begin{aligned}
 I_1(\tau, \Lambda, \Theta) &= \frac{[1 - R^2(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta) \exp[-K(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)\tau_{x_0}]]}{[1 - R^2(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta) \exp[-2K(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)\tau_{x_0}]]}, \\
 I_2(\bar{\tau}, \Lambda, \Theta) &= \frac{[1 - \exp[-2K(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)\tau_{x_0}]] R(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)}{[1 - R^2(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta) \exp[-2K(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)\tau_{x_0}]]}, \\
 I_3(\bar{\tau}, \Lambda, \Theta) &= I_5(\bar{\tau}, \Lambda, \Theta) + I_\Lambda(\bar{\tau}, \Lambda, \Theta) = \\
 &= \frac{[1 - R^2(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)] \{1 - \exp[-2K(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)\tau_{x_0}]\}}{1 + R(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta) \exp[-K(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)\tau_{x_0}]}, \quad (1)
 \end{aligned}$$

где переменные коэффициенты $K(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)$ и $R(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)$ имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 K(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta) &= \sqrt{P(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta) [1 - \Lambda(\eta - \beta)]}; \\
 R(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta) &= \frac{K(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta) - P(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)}{K(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta) + P(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)}, \quad (2)
 \end{aligned}$$

а функция $P(\tau_y, \tau_z, \Lambda, \Theta)$ определяет рассеяние излучения по оси x . Рассмотрим подробнее алгоритм решения задачи переноса излучения. Следует подчеркнуть, что данный метод позволяет решить задачу для любой конфигурации среды и анизотропной по всем направлениям индикатрисы рассеяния. Для сокращения изложения представляется целесообразным ввести упрощения, обычно используемые в теории рассеяния, а именно: $\tau_0 = \tau_{x_0} = \tau_c$ и осесимметричную индикатрису рассеяния $\mu_i = \mu$, $i=1,2,3,4$. Тогда функция $P(\tau_c, \Lambda, \Theta)$ определяется по формуле

$$\begin{aligned}
 P(\tau_c, \Lambda, \Theta) &= P_0(\Lambda, \Theta) - \\
 &- 4\mu \left[\frac{2\mu\Lambda - P_0(\Lambda, \Theta) + P_1(\tau_c, \Lambda, \Theta)}{+8\mu^2 \Lambda F_0(\tau_c, \Lambda, \Theta) / P_0(\Lambda, \Theta)} \right] \times \\
 &\times F_1(\tau_c, \Lambda, \Theta) / P_1(\tau_c, \Lambda, \Theta), \quad (3)
 \end{aligned}$$

где $P_0(\Lambda, \Theta) = 1 - \Lambda(\eta + \beta)$; (4)

$$P_1(\tau_c, \Lambda, \Theta) = P_0(\Lambda, \Theta) - 4\mu^2 \Lambda F_0(\tau_c, \Lambda, \Theta) / P_0(\Lambda, \Theta); \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
 F_0(\tau_c, \Lambda, \Theta) &= \\
 &= 1 - \frac{[1 + R_0(\Lambda, \Theta)] \{1 - \exp[-K_0(\Lambda, \Theta)\tau_c]\}}{K_0(\Lambda, \Theta)\tau_c \{1 + R_0(\Lambda, \Theta) \exp[-K_0(\Lambda, \Theta)\tau_c]\}}. \quad (6)
 \end{aligned}$$

Коэффициенты $K_0(\Lambda, \Theta)$ и $R_0(\Lambda, \Theta)$ вычисляются по формулам (2) с заменой $P(\tau_c, \Lambda, \Theta)$ (3) на $P_0(\Lambda, \Theta)$ (4). Функция $F_1(\tau_c, \Lambda, \Theta)$ рассчитывается аналогично (6) с заменой $K_0(\Lambda, \Theta)$ и $R_0(\Lambda, \Theta)$ на $K_1(\tau_c, \Lambda, \Theta)$ и $R_1(\tau_c, \Lambda, \Theta)$. Вычисления $K_1(\tau_c, \Lambda, \Theta)$ и $R_1(\tau_c, \Lambda, \Theta)$ производятся по (2) с использованием $P_1(\tau_c, \Lambda, \Theta)$ (5) вместо $P(\tau_c, \Lambda, \Theta)$ (3). Величина энергии, поглощенной объемом дисперсной среды, определяется по формуле

$$\begin{aligned}
 I_\Lambda(\bar{\tau}, \Lambda, \Theta) &= I_3(\bar{\tau}, \Lambda, \Theta) (1 - \Lambda) \times \\
 &\times \left\{ \frac{\eta + \beta + 4\mu \left[\frac{1 - 2\mu + 2\mu F_0(\tau_c, \Lambda, \Theta)}{P_0(\Lambda, \Theta)} \right] F_1(\tau_c, \Lambda, \Theta)}{P(\tau_c, \Lambda, \Theta)} \right\}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Данный алгоритм позволяет определять потоки излучения, распространяющегося в пространственно ограниченном рассеивающем объеме. Величины потоков, пропущенных, отраженных, вышедших через боковые поверхности и поглощенных дисперсной средой определяются по формулам (1). Величина относительного поглощения $I_\Lambda(\bar{\tau}, \Lambda, \Theta) / I_0$ определяется по формуле (7).

Результаты расчетов величины относительного поглощения от оптических параметров дисперсной среды представлены на рис. 1–4. Рассмотрим влияние оптического объема среды на величину относительного поглощения при сферической (рис. 1) и анизотропной (рис. 2) индикатрисах рассеяния излучения.

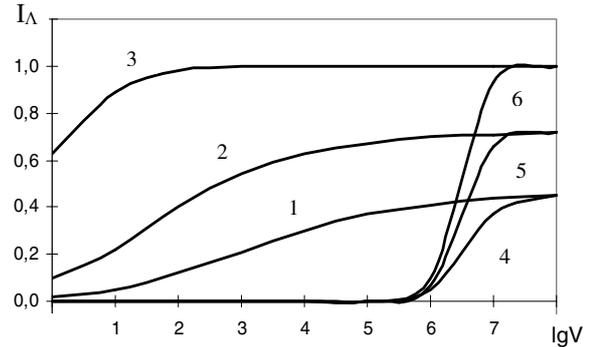


Рис. 1. Зависимость величины относительного поглощения от оптического объема среды при сферической индикатрисе рассеяния излучения: 1, 4) $\Lambda=0,95$; 2, 5) $\Lambda=0,8$; 3, 6) $\Lambda=0$

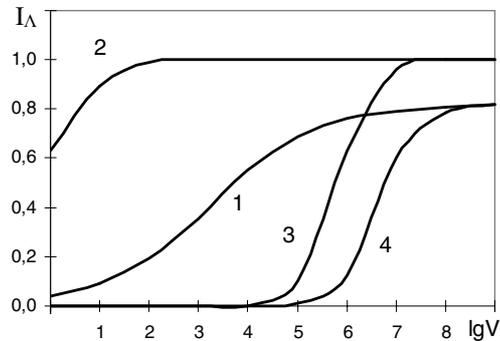


Рис. 2. Зависимость величины относительного поглощения от оптического объема среды при анизотропной индикатрисе рассеяния излучения: 1, 3) $\Lambda=0,95$; 2, 4) $\Lambda=0$

Увеличение оптического объема среды приводит к возрастанию относительного поглощения, причем диапазон изменения величины поглощения сильно зависит от формы дисперсной среды: кривые 1–3 получены для среды кубической формы, так что рост оптического объема обусловлен увеличением длины ребра куба; кривые 4–6 получены для плоской среды с фиксированными поперечными оптическими размерами и рост оптического объема достигается путем увеличения толщины дисперсной среды. Все другие параметры среды и излучения в этом случае одинаковы. Для плоской дисперсной среды наблюдается значительный рост величины относительного поглощения в небольшом диапазоне изменения оптического объема среды, что существенно для практических приложений

[2]. Следует отметить наличие насыщения величины относительного поглощения при увеличении оптического объема среды, что позволяет оценить предельные оптические размеры дисперсной среды, при которых дальнейший рост толщины среды не приводит к увеличению светоотдачи.

На рис. 2 представлены те же зависимости, что и на рис. 1, но для анизотропной индикатрисы рассеяния излучения. Изменение индикатрисы рассеяния сильнее сказывается на величине относительного поглощения в дисперсной среде кубической формы, причем насыщение величины поглощения для сред с разными индикатрисами рассеяния излучения наступает примерно при одинаковых значениях величины оптического объема, хотя и на разных уровнях.

При увеличении концентрации люминесцентного вещества величина относительного поглощения будет возрастать. Это вызвано тем, что до некоторого значения концентрации все добавляемые молекулы люминесцируют, при этом наблюдается зависимость интегрального выхода от интенсивности падающего излучения. В этих условиях коэффициент поглощения постоянен. При концентрации больше некоторой пороговой, часть молекул не принимает участие в люминесценции. Одновременно с повышением концентрации происходит увеличение оптического объема, а также коэффициента рассеяния вследствие образования непоглощающих частиц [4]. В свою очередь, это вызывает увеличение вероятности выживания кванта Λ , что соответствует относительному уменьшению поглощения в среде [3].

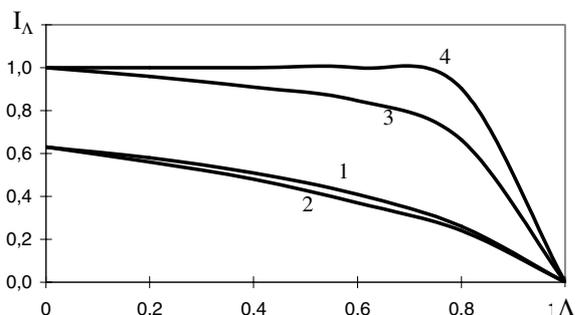


Рис. 3. Зависимость величины относительного поглощения от вероятности выживания кванта: 1, 3) $a=1$; 2, 4) $a=12$; 1, 2) плоская среда, $V=1 \times 10^3 \times 10^3$; 3, 4) среда кубической формы, $V=10^2 \times 10^2 \times 10^2$

Из рис. 3 следует, что доля поглощенной энергии растет с увеличением объема среды и уменьшается с ростом Λ . Чем больше оптический объем среды, тем значительнее с изменением Λ происходит изменение доли поглощенной энергии. В силу противонаправленности обсуждаемых процессов возможна ситуация, когда рост доли поглощенной

энергии за счет увеличения оптического объема (например, при увеличении концентрации) сопровождается ее убылью вследствие увеличения Λ , когда происходит образование ассоциатов [1]. В этом случае наблюдается концентрационное тушение в “чистом” виде. Если увеличение рассеивающего фактора более существенно, то уменьшение доли поглощенной энергии происходит более значительно, что ведет к общему снижению кривой выхода люминесценции. Таким образом, уменьшение выхода может быть обусловлено следующими причинами – увеличением числа нелюминесцирующих центров и уменьшением доли поглощаемой энергии за счет эффектов, обсуждаемых в данной работе. В частности, образование димеров может привести к изменению индикатрисы рассеяния, при этом среда с изменяющейся концентрацией становится средой с переменной индикатрисой рассеяния.

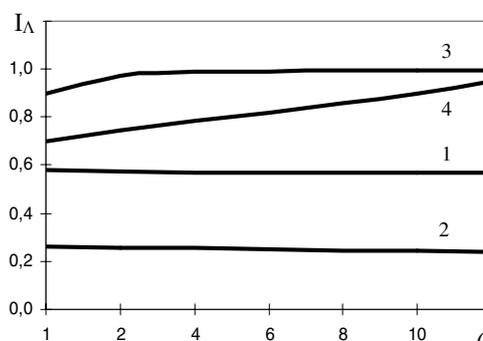


Рис. 4. Зависимость величины относительного поглощения от коэффициента асимметрии индикатрисы рассеяния излучения: 1, 3) $\Lambda=0,2$, $V=10^2$; 2, 4) $\Lambda=0,8$, $V=10^2$; 1, 2) плоская среда, $V=1 \times 10^3 \times 10^3$; 3, 4) среда кубической формы, $V=10^2 \times 10^2 \times 10^2$

На рис. 4 представлена зависимость величины относительного поглощения от параметра вытянутости индикатрисы рассеяния излучения $a=(\eta+2\mu)/(\beta+2\mu)$ для объемов дисперсной среды разной формы при различных Λ . Интересно отметить, что в случае плоской среды величина относительного поглощения слабо зависит от индикатрисы рассеяния излучения, т.е. от размеров дисперсных частиц при любых Λ [3].

Таким образом, эффект концентрационного тушения люминесценции в дисперсных средах существенно зависит от пространственной ограниченности среды, и его действие при определенных условиях может не соответствовать теоретическим представлениям или вообще не наблюдаться. Исследования люминесценции с учетом пространственной ограниченности дисперсной среды позволяют сделать корректные выводы о главных показателях люминесцентной среды (квантовый выход люминесценции).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левшин В.Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. – М.-Л.: ГИТТЛ, 1951. – 456 с.
2. Иванов А.П., Предко К.Г. Оптика люминесцентного экрана. – Минск: Наука и техника, 1984. – 272 с.

3. Дейрменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. – М.: Мир, 1971. – 168 с.
4. Горячев Б.В., Могильницкий С.Б. Некоторые особенности переноса излучения в пространственно ограниченных дисперсных средах // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303. – № 3. – С. 91–104.