

09

Частично поляризованная флуоресценция механически напряженного полиуретанового диска

© В.В. Кесаев, В.А. Барбашов, Н.А. Путилин, С.С. Копенкин, А.Н. Лобанов, С.А. Амброзевич

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия
E-mail: vladimir_kesaev@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 21 декабря 2024 г.
Принято к публикации 26 декабря 2024 г.

Теоретически и экспериментально исследуется эффект частичной поляризации флуоресценции в полиуретановом диске, подвергнутом диаметральному сжатию. Для теоретического описания используются дипольное приближение и бимодальная модель распределения Фишера. Предложена экспериментальная схема нормального возбуждения и наблюдения фотолюминесценции. Продемонстрировано согласие между азимутом преимущественной поляризации и направлениями главных площадок напряжений согласно теории упругости. Цель исследования — разработка основ „поляризационно-люминесцентного метода“ мониторинга напряженно-деформированного состояния.

Ключевые слова: степень поляризации, поляризованная люминесценция, напряженно-деформированное состояние, анизотропия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.08.60166.20190

Фотолюминесценция — это явление, при котором вещество испускает свет после возбуждения внешним источником, чаще всего ультрафиолетовым или видимым светом. Она широко используется для изучения электронных структур, энергетических уровней и находит применение в аналитической химии, биомедицине, оптоэлектронике и других областях. Поляризационные исследования люминесценции, поляризованная люминесценция (ПЛ), включая кинетические аспекты, представляют важный инструмент для изучения симметрии молекул, а также анизотропных и реологических свойств [1–3]. Развитие ПЛ связано с именами отечественных ученых, таких как С.И. Вавилов, В.Л. Лёвшин и П.П. Феофилов [4,5].

ПЛ чувствительна к структурным особенностям люминесцирующей среды, что делает ее перспективной для анализа напряженно-деформированного состояния материалов. Среди подходов к измерению напряжений с помощью люминесценции можно выделить работу Формана (1972 г.) [6], предложившего использовать фотолюминесценцию рубина для оценки давления, что заложило основу для пьезоспектроскопии. В последние годы на основе этого метода был разработан подход для измерения остаточных напряжений, представленный, например, в работе Ванга [7]. Поляризационные аспекты люминесценции, связанные с ориентацией излучателей в матрице, обсуждаются в обзоре Грэлла и Бредли [8], посвященном ПЛ в полимерах. В недавней работе [9] показана корреляция между ориентацией красителей в матрице и изменением поляризационных характеристик излучения. Наше исследование развивает эти идеи.

В настоящей работе исследуются особенности ПЛ полиуретана в условиях сложного напряженно-деформированного состояния. В выполненном экспери-

менте возбуждение и наблюдение фотолюминесценции осуществляются нормально к поверхности образца, что упрощает дистанционный мониторинг напряжений (аналогично фотоупругим покрытиям). Однако толщина люминесцирующего слоя может быть значительно меньше, чем толщина фотоупругих покрытий, — порядка микрометров, что достигается внедрением люминесцентных маркеров в лакокрасочные покрытия в минимальных концентрациях, не влияющих на их эксплуатационные свойства и внешний вид. Таким образом, ПЛ дополняет методы интерферометрии [10] и машинного зрения [11], не требуя сложного оборудования, легко масштабируясь и подходя для анализа крупных конструкций без вывода их из эксплуатации.

В эксперименте исследовался образец в виде диаметально сжатого полиуретанового диска диаметром 29 mm и толщиной 9 mm („бразильский тест“), изготовленный из коммерчески доступного литьевого полиуретана марки СКУ-6 (ТУ 84-404-78). Несмотря на отсутствие добавок или красителей, материал демонстрирует слабую флуоресценцию с максимумом в желтой области спектра (около 580 nm). Под действием напряжений в материале возникает ориентационная анизотропия полимерных цепей и жестко связанных с ними элементарных излучателей, что в конечном итоге приводит к пространственной модуляции состояния поляризации испускаемого света.

Упрощенно модель ПЛ можно описать в дипольном приближении, где поглощающие и излучающие элементарные осцилляторы рассматриваются в виде углового распределения на единичной сфере. В этой модели будем считать, что оси поглощающего и излучающего диполей неподвижны и совпадают. В отсутствие механических напряжений материал диска изотропен и распределение

диполей равновероятно для всех направлений, однако по мере нарастания напряжений и связанных с ними деформаций в каждой точке диска выделится преимущественная ориентация, „интенсивность“ и направление которой зависят от величины деформаций в рассматриваемой точке. Для описания преимущественной ориентации осей диполей \mathbf{d} можно воспользоваться симметричным бимодальным распределением Фишера [12]:

$$W_{\kappa, \rho}(\mathbf{d}) = \frac{\kappa}{8\pi \sinh \kappa} (e^{\kappa \rho^T \mathbf{d}} + e^{-\kappa \rho^T \mathbf{d}}), \quad (1)$$

где

$$\mathbf{d}, \rho = (\sin(\theta_{d,\rho}) \cos(\varphi_{d,\rho}), \sin(\theta_{d,\rho}) \sin(\varphi_{d,\rho}), \cos(\theta_{d,\rho}))^T$$

— единичные радиусы-векторы, описывающие направление диполя и преимущественное направление ориентации (рис. 1, *b*), κ — параметр концентрации, играющий роль обратной дисперсии по аналогии с нормальным распределением Гаусса. С увеличением значения κ оси диполей все более концентрируются вдоль направления ρ . При этом распределение является бимодальным, за исключением случая $\kappa = 0$, при котором оно становится равномерным. Такое распределение удовлетворяет условию аксиальной симметрии диполя: $W(\kappa, \rho) = W(\kappa, -\rho)$. Отметим здесь, что мы не будем учитывать концентрационное тушение и взаимодействие (резонанс) между осцилляторами. Такой подход справедлив для случая малой концентрации излучателей, имеющего место в покрытиях, однако для полиуретанового диска, использованного в эксперименте, он представляет собой приближение и требует осторожного применения.

На рис. 1, *a* представлена схема эксперимента. Для возбуждения фотолюминесценции использовался линейно поляризованный свет непрерывного лазера Lr с длиной волны 532 nm. После прохождения полуволновой пластинки HWP луч разводился малосильной линзой L_1 и под углом менее 10° к нормали освещал поверхность образца S . Состояние поляризации лазерного излучения контролировалось азимутальным поворотом пластинки HWP. Возникающая флуоресценция регистрировалась вдоль нормали к образцу с помощью фотокамеры C с длиннофокусным объективом L_2 (поле зрения менее 6°). При этом состояние поляризации анализировалось с помощью поляризатора Pl , установленного с необходимым азимутом перед объективом. Для отсечки излучения лазера перед объективом устанавливался спектральный фильтр с полосой пропускания 540–700 nm. Расстояние от камеры до образца составляло около 0.6 m. Малый угол при возбуждении флуоресценции позволял считать, что возбуждение и наблюдение осуществлялись по нормали. Для вывода выражений интенсивности поляризационных компонент люминесценции удобно использовать правую систему координат и сферические углы, показанные на рис. 1, *b*. Плоскость zy совпадает с исследуемой поверхностью диска, соответственно освещение и наблюдение осуществляются вдоль оси x .

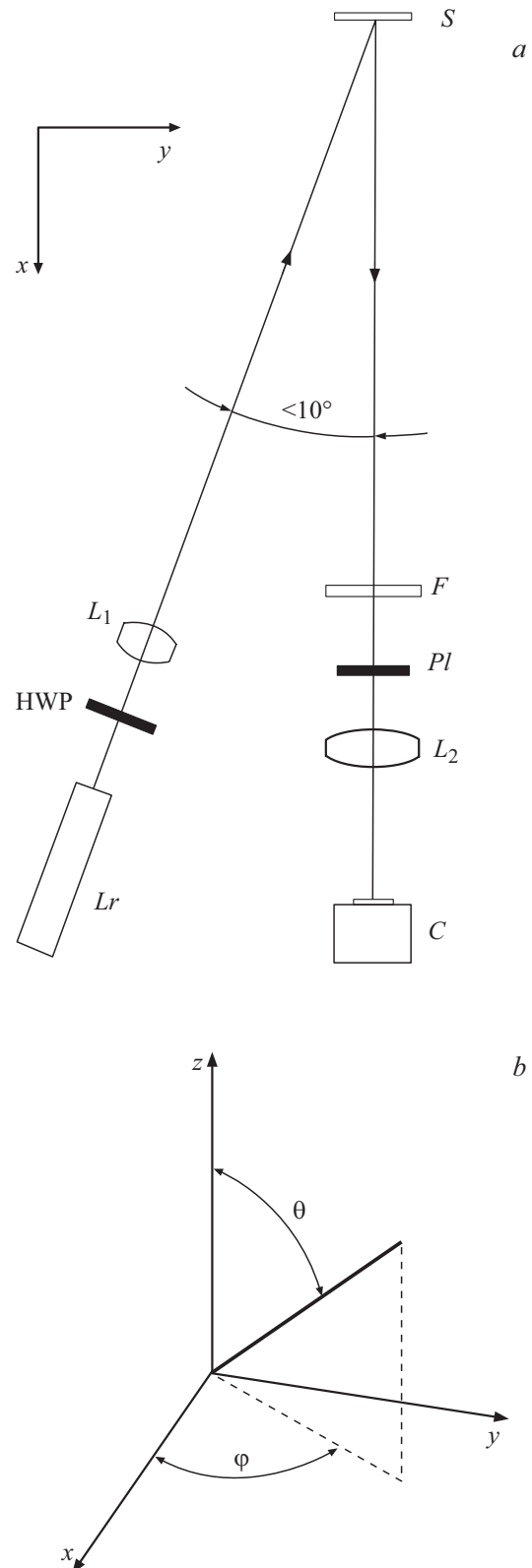


Рис. 1. *a* — экспериментальная установка для наблюдения поляризованной люминесценции. Lr — лазер ($\lambda = 532$ nm), излучающий линейно поляризованный свет, HWP — полуволновая пластинка, $L_{1,2}$ — объективы, S — образец, F — спектральный фильтр, Pl — поляризатор, C — камера. *b* — принятая система координат для ориентации диполя при расчете интенсивностей люминесценции I_{ij} .

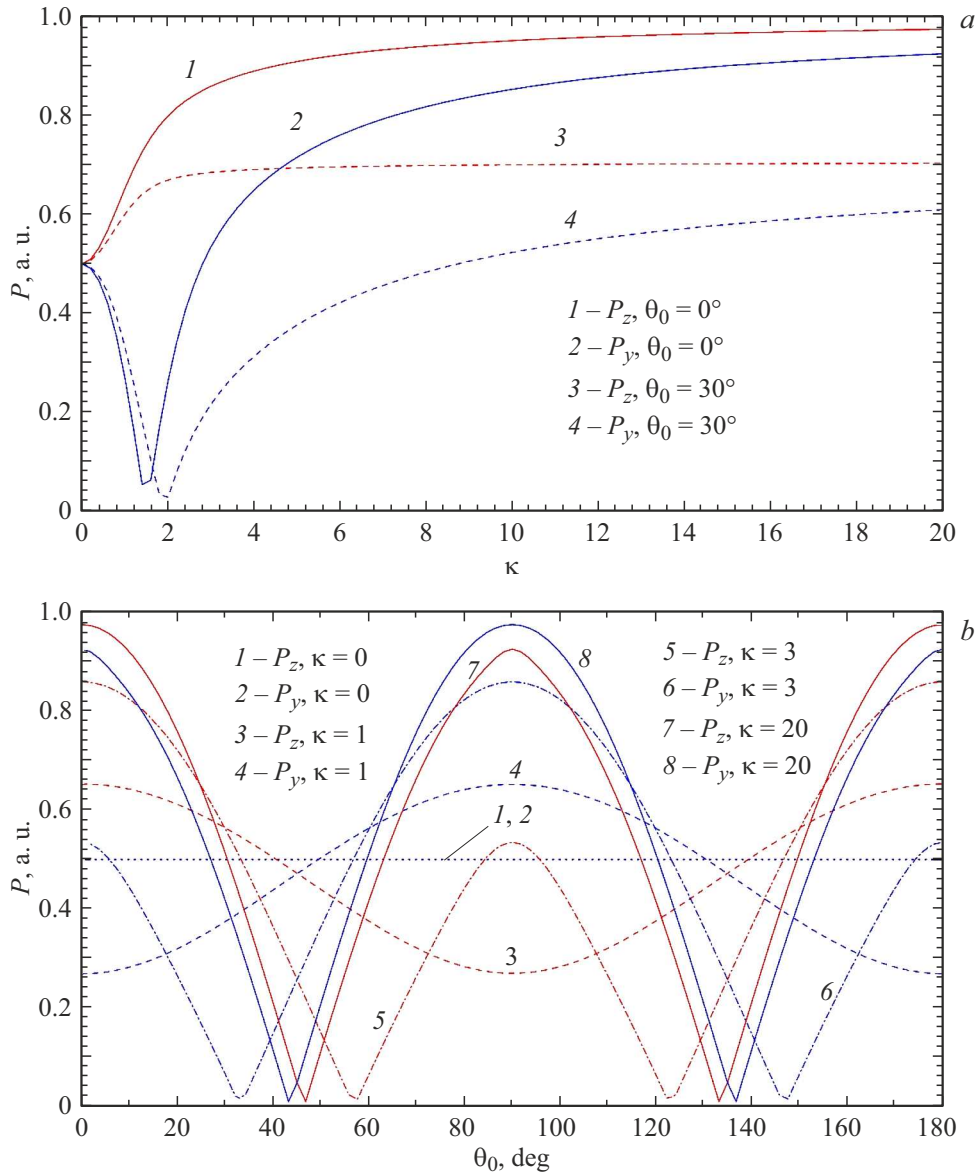


Рис. 2. *a* — степень поляризации P_i при возбуждении линейно поляризованным светом вдоль осей $i = z, y$ в зависимости от параметра концентрации κ для случая параллельной преимущественной ориентации $\theta_0 = 0^\circ$ и для $\theta_0 = 30^\circ$, угол $\varphi_0 = \pi/2$. *b* — зависимость степени поляризации от направления преимущественной ориентации θ_0 ($\varphi_0 = \pi/2$) для некоторых значений κ .

Интенсивность флуоресценции одного диполя будет пропорциональна произведению $W_e^2 W_r^2 W_a^2$, где $W_e = \mathbf{p} \cdot \mathbf{d}$, $W_r = \mathbf{e}_x \times \mathbf{d}$ и $W_a = \cos(\angle \mathbf{a}, \mathbf{d}_{yz})$. Здесь $\mathbf{p} = (0, \sin \theta_p, \cos \theta_p)$ — единичный вектор возбуждающей поляризации в плоскости zy , \mathbf{e}_x — орт в направлении оси x , а $\angle \mathbf{a}, \mathbf{d}_{yz}$ — угол между единичным вектором направления анализатора \mathbf{a} и проекцией \mathbf{d}_{yz} оси диполя на плоскость yz . Таким образом, интенсивность пропорциональна вероятности возбуждения диполя (поглощения) W_e , вероятности излучения W_r в направлении оси x и проекции W_a поляризации диполя \mathbf{d}_{yz} (коллинеарной оси диполя) на ось \mathbf{a} поляризатора PI . Выражение интенсивности для всего распределения диполей будет

пропорционально интегралу с множителем $W_{\kappa, \rho}^2$:

$$I \propto I_e \int W_{\kappa, \rho}^2 W_e^2 W_r^2 W_a^2 d\Omega. \quad (2)$$

Здесь I_e — интенсивность лазера, а интегрирование производят по телесному углу $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ ($0 \leq \theta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$). Приняв для удобства направление поляризации возбуждающего света вдоль оси z , в случае равномерного распределения ($\kappa = 0$, $W_{\kappa, \rho} = 1/4\pi = \text{const}$) немедленно получим известные выражения интенсивностей при параллельной и перпендикулярной поляризации возбуждения [13]: $I_{zz} \propto \frac{4\pi}{15} I_e$, $I_{zy} \propto \frac{4\pi}{5} I_e$ и соответственно предельную степень поляризации $P = |I_{zz} - I_{zy}| / (I_{zz} + I_{zy}) = 1/2$. Здесь пер-

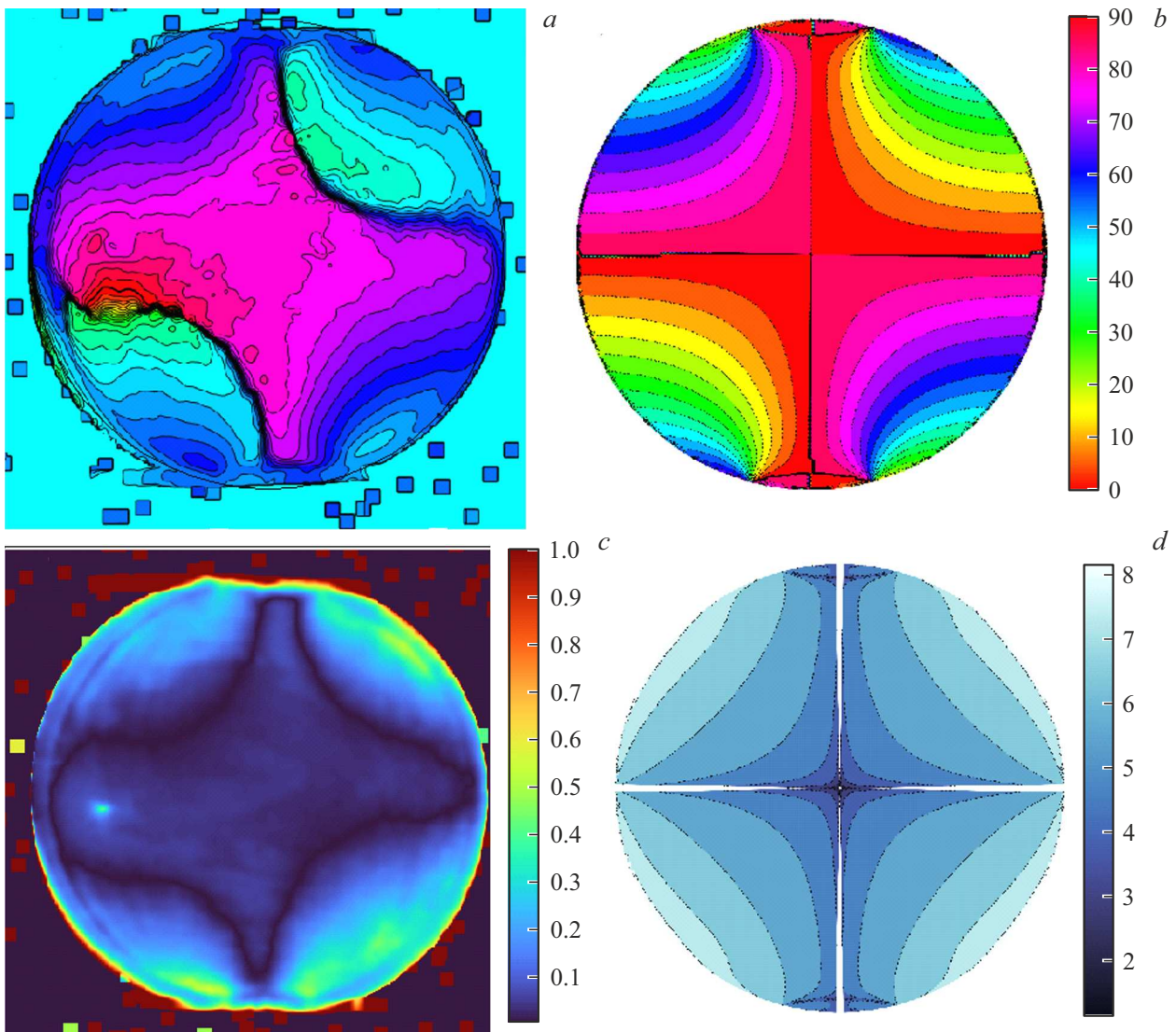


Рис. 3. *a* — экспериментально полученное поле преимущественной ориентации θ_0 ; *b* — теоретически рассчитанное поле изоклин по формулам [14]; *c* — экспериментально полученное поле для степени поляризации $0 < P < 1$; *d* — компонента направляющего тензора деформаций $\lg \bar{D}_{\epsilon_{yz}}$. Диск диаметрально сжимался в вертикальном направлении (ось z) распределенным по сектору 20° радиальным давлением. Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи.

вый индекс соответствует направлению поляризации возбуждения, а второй — регистрируемой поляризованной компоненте люминесценции. Отметим, что для предложенной экспериментальной схемы направление осей является условным. Выражения для интенсивностей при возбуждении вдоль оси y будут аналогичными: $I_{yz} \propto \frac{4\pi}{15} I_e$, $I_{yy} \propto \frac{4\pi}{5} I_e$, последнее следует также из симметрии экспериментальной схемы. Комбинируя эти результаты, легко получить интенсивности люминесценции для неполяризованного возбуждения $I_{uz} = I_{zz} + I_{zy} = I_{yz} + I_{yy}$ с результирующей степенью поляризации $P = 0$.

Ситуация изменится при наличии выделенного направления ρ , приведенные значения для интенсивностей и степеней поляризации потеряют силу. Так, при

стремлении параметра концентрации к бесконечности предельная степень поляризации станет равна единице, $P(\kappa \rightarrow \infty) = 1$ даже в случае неполяризованного возбуждения. Действительно, при $\kappa \rightarrow \infty$ будет наблюдаться строгая ориентация диполей, в подынтегральном выражении (2) будут только константы, и операция интегрирования не произведет никакого усреднения. На рис. 2, *a* показаны зависимости степени поляризации P от параметра κ при фиксированном азимуте θ_0 — преимущественном направлении ориентации диполей (при этом $\varphi_0 = \pi/2$). Кривые получены в результате численного интегрирования (2) для случаев линейной поляризации возбуждающего света, направленной вдоль осей z и y . Заметим, что регистрируемая степень поляризации в действительности зависит от азимутов

θ_0 и θ_P и будет максимальной при их совпадении. Для этого случая, так же как и для случая небольшой разницы азимутов $\theta_P - \theta_0 < \pi/8$, степень поляризации будет монотонно увеличиваться с ростом κ . Иначе, при $\theta_P - \theta_0 > \pi/8$, перед тем как начать возрастать P пройдет через минимальное значение. Объяснение этого можно получить, анализируя рис. 2, *b*, где приводятся кривые для P , полученные в зависимости от угла θ_0 , при некоторых фиксированных значениях κ .

Из экспериментально полученных комбинаций I_{ij} легко извлечь информацию о поле $\theta_0(yz)$. Для этого воспользуемся статистической независимостью излучения большого ансамбля диполей, благодаря которой излучение не будет иметь хиральной компоненты s_3 вектора Стокса. В этом случае азимут

$$\theta_0 = \tan^{-1} \left(\frac{I_{i45} - I_{i-45}}{I_{\parallel} - I_{\perp}} \right),$$

где $I_{i45, -45}$ — интенсивности люминесценции, измеренные с азимутом поляризатора Pl , установленным под углом $+45$ и -45° к азимуту (i) поляризации возбуждающего света (рис. 1, *a*). Результат такого вычисления приводится на рис. 3, *a*. Он получен путем обработки четырех фотоснимков полиуретанового диска, сделанных через поляризатор Pl . На этом рисунке сохраняется принятое направление осей координат. Так, ось z , вдоль которой происходит сжатие диска, направлена вертикально. Восстановленное поле согласуется с известным из литературы полем изоклин [14], для удобства сравнения приведенным на рис. 3, *b*.

Ключевым вопросом является связь параметра κ с полем деформаций и напряжений. Поскольку параметр κ является скалярной величиной, он не может полностью характеризовать величину деформаций, за исключением простого одноосного напряженного состояния. Однако из общих соображений можно утверждать, что κ будет характеризовать интенсивность напряженного состояния, при этом, очевидно, вклад в концентрацию κ будет вносить комбинация, составленная из компонент направляющего тензора деформаций \bar{D}_ϵ . На рис. 3, *c* приводится экспериментально измеренное поле для степени поляризации $0 < P < 1$, симметрия и структура которого (рис. 3, *d*) совпадают с теоретически рассчитанными направляющими углавыми деформациями $\bar{D}_{\epsilon_{yz}} = \bar{D}_{\epsilon_{zy}} = \frac{\gamma_{yz}}{\gamma_i} = \frac{\gamma_{zy}}{\gamma_i}$. Здесь $\gamma_{yz} = \gamma_{zy}$ — угловая деформация, а γ_i — интенсивность деформации сдвига [15]. Обе картины рассчитаны с учетом конечной площади приложения сжимающего усилия [16].

Полученные данные подтверждают, что поляризационная анизотропия люминесценции обусловлена ориентационной деформацией полимерных цепей и позволяет экспериментально извлекать информацию о напряженно-деформированном состоянии исследуемого образца. Исследование демонстрирует возможность применения ПЛ для анализа напряженно-деформированного состояния, что открывает перспективы непрерывного мониторинга технических объектов.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00552 (<https://rscf.ru/project/24-29-00552/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3rd ed. (Springer, N.Y., 2006).
- [2] I. Gryczynski, Z. Gryczynski, *Fluorescence anisotropy: theory and applications* (Kluwer Academic/Plenum Publ., N.Y., 2002).
- [3] В.Л. Лёвшин, *Люминесценция жидкостей и растворов* (Наука, М., 1976).
- [4] С.И. Вавилов, *Микроструктура света* (Изд-во АН СССР, М., 1950).
- [5] М.П. Волькштейн, *Молекулярная оптика* (Изд-во АН СССР, М., 1951).
- [6] R.A. Forman, G.J. Piermarini, J.D. Barnett, S. Block, *Science*, **176** (4032), 284 (1972). DOI: 10.1126/science.176.4032.284
- [7] X. Wang, in *Encyclopedia of thermal stresses*, ed. by R.B. Hetnarski (Springer, Dordrecht, 2014), p. 3682. DOI: 10.1007/978-94-007-2739-7_75
- [8] M. Grell, D.S. Bradley, *Adv. Mater.*, **11** (11), 895 (1999). DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11<895::AID-ADMA895>3.0.CO;2-Y
- [9] M. Xu, Z. Xu, M.A. Soto, Y. Xu, W.Y. Hamad, M.J. MacLachlan, *Adv. Mater.*, **35** (29), 2301060 (2023). DOI: 10.1002/adma.202301060
- [10] R. Jones, C. Wykes, *Holographic and speckle interferometry* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- [11] L. Yang, J. Li, in *Handbook of advanced non-destructive evaluation*, ed. by N. Ida, N. Meyendorf (Springer, Cham, 2018), p. 1. DOI: 10.1007/978-3-319-30050-4_3-1
- [12] T. Hillen, K.J. Painter, A.C. Swan, A.D. Murtha, *Math. Biosci. Eng.*, **14** (3), 673 (2017). DOI: 10.3934/mbe.2017038
- [13] С.И. Вавилов, *ДАН СССР*, **39** (6), 240 (1943).
- [14] M.M. Frocht, *Photoelasticity* (John Wiley & Sons, N.Y., 1948), vol. II.
- [15] R.B. Hetnarski, J. Ignaczak, *The mathematical theory of elasticity* (CRC Press, Boca Raton, 2010).
- [16] K.M. Hung, C.C. Ma, *Exp. Mechanics*, **43**, 216 (2003). DOI: 10.1007/BF02410502