

Анализ полученных соотношений показывает, что пространственная зависимость  $u(\tau, \xi)$  качественно носит такой же характер, как и в случае  $R_0 = 0$ .

### Список литературы

1. Калининченко А. И., Лазурник-Эльцуфни В. Т. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. № 6 (12). С. 2364.
2. Паркус Г. Неустановившиеся температурные напряжения. М., 1963. С. 252.

Поступила в редакцию 15.07.91.

УДК 621.373.826

ДЖНХАД АДДАСИ (Иордания), А. Л. ГОЛСТИК, А. В. ЧАЛЕН

## ФАЗОВЫЙ ОТКЛИК РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ, ИНДУЦИРУЕМЫЙ ПЕРЕХОДАМИ МЕЖДУ ВОЗБУЖДЕННЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ

Перевод молекул в возбужденное состояние с помощью оптической подкачки и реализация нелинейных эффектов за счет переходов между возбужденными энергетическими уровнями представляют интерес в связи с развитием методов оптической обработки информации. Управление эффективностью нелинейных процессов при этом может осуществляться независимым световым пучком, от которого, в общем случае, не требуется высокая степень когерентности и монохроматичности. Так, в работе [1] была реализована самодифракция излучения в растворе красителя родамин 6Ж, обусловленная поглощением с возбужденного синглетного уровня молекул ( $\lambda = 1,06$  мкм), и показана зависимость эффективности самодифракции от интенсивности оптической подкачки в основную полосу поглощения ( $\lambda = 0,53$  мкм).

Нами исследовано светоиндуцированное изменение показателя преломления (фазовой отклик) растворов красителей, вызванное переходами между возбужденными уровнями молекул. Анализ проводился для красителей, моделируемых наиболее типичными трех- ( $S_0 - S_1 - S_2$ ) и четырехуровневой ( $S_0 - S_1 - T_1 - T_2$ ) схемами. Наряду с резонансным механизмом вследствие низкого квантового выхода люминесценции в возбужденном канале учитывалась тепловая нелинейность.

Рассмотрим следующую схему взаимодействия: оптическая подкачка (интенсивность  $I_0$ , частота  $\omega_0$ ) настроена в полосу поглощения основного синглет-синглетного перехода  $S_0 - S_1$ , а волны, участвующие в нелинейном процессе, (интенсивность  $I$ , частота  $\omega$ ) вызывают переходы молекул в возбужденном синглетном ( $S_1 - S_2$ ) либо триплетном ( $T_1 - T_2$ ) каналах. Решение системы кинетических уравнений для населенностей энергетических уровней  $N_i$  в стационарном режиме взаимодействия в этом случае можно представить в виде:

$$\begin{aligned} N_1 &= N(B_{21}I_0/vp_{21} + 1)(B_{32}I/vp_{32} + 1)/K, \\ N_2 &= N(B_{12}I_0/vp_{21})(B_{32}I/vp_{32} + 1)/K, \\ N_3 &= N(B_{12}B_{23}I_0I/v^2p_{21}p_{32})/K, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $N = N_1 + N_2 + N_3$ ,  $K = 1 + (B_{12} + B_{21})I_0/vp_{21} + B_{32}I/vp_{32} + (B_{12}B_{23} + (B_{12} + B_{21})B_{32})I_0I/v^2p_{21}p_{32}$  для трехуровневой модели ( $S_0 - S_1 - S_2$ ) и

$$\begin{aligned} N_1 &= N(B_{21}I_0/v(p_{21} + p_{23}) + 1)(B_{43}I/vp_{43} + 1)/K, \\ N_2 &= N(B_{12}I_0/v(p_{21} + p_{23}))(B_{43}I/vp_{43} + 1)/K, \\ N_3 &= N(B_{12}I_0/v(p_{21} + p_{23}))(B_{43}I/vp_{43} + 1)p_{23}/p_{31}K, \\ N_4 &= N(B_{12}B_{34}I_0I/v^2(p_{21} + p_{23})p_{43})p_{23}/p_{31}K, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4$ ,  $K = 1 + (B_{12}(1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21})I_0/v(p_{21} + p_{23}) + B_{43}I/vp_{43} + (B_{12}B_{34}p_{23}/p_{31} + (B_{12}(1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21})B_{43})I_0I/v^2(p_{21} +$

+  $p_{23}$ )  $p_{43}$  для четырехуровневой модели красителя ( $S_0 - S_1 - T_1 - T_2$ ). Здесь  $N$  — число молекул в единице объема,  $p_{ij}$  — суммарная вероятность спонтанных и безызлучательных переходов в канале  $i - j$ ,  $v = c/n$  — скорость света в среде. Коэффициенты Эйнштейна  $B_{12}$  и  $B_{21}$  определяются на частоте подкачки  $\omega_0$ , а  $B_{23(34)}$  и  $B_{32(43)}$  — на смещенной частоте  $\omega$ .

При нахождении фазового отклика раствора красителя учтем, что комплексный показатель преломления среды  $\widehat{n}_{ij} = n_{ij} + i\kappa_{ij}$ , обусловленный резонансными переходами в канале  $i - j$ , определяется выражением [2]:

$$\widehat{n}_{ij}(\omega) = \frac{\hbar c}{2v} (N_i \widehat{\Theta}_{ij}(\omega) - N_j \widehat{\Theta}_{ji}(\omega)), \quad (3)$$

где  $\widehat{\Theta}_{ij} = \Theta_{ij} + iB_{ij}$ ,  $\Theta_{ij}(\omega)$  связаны дисперсионными соотношениями с коэффициентами Эйнштейна  $B_{ij}(\omega)$ . С учетом (1) — (3) имеем следующие выражения для комплексного показателя преломления среды, обусловленного переходами в каналах  $S_1 - S_2$  и  $T_1 - T_2$ :

$$\widehat{n}_{23} = n_{23} + i\kappa_{23} = \kappa_0 I_0 (\widehat{\Theta}_{23} (B_{32} I / v p_{32} + 1) - \widehat{\Theta}_{32} B_{23} I / v p_{32}) / v p_{21} K, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \widehat{n}_{34} = n_{34} + i\kappa_{34} = \kappa_0 I_0 (\widehat{\Theta}_{34} (B_{43} I / v p_{43} + 1) - \\ - \widehat{\Theta}_{43} B_{34} I / v p_{43}) p_{23} / p_{31} v (p_{21} + p_{23}) K, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\kappa_0 = N \hbar c B_{12} / 2v$  — линейный коэффициент экстинкции. При интенсивностях  $I = 0$  из (4), (5) имеем начальное значение показателя преломления, отвечающее наведенному поглощению с уровня  $S_1(T_1)$ :

$$\widehat{n}_{23}^0 = \kappa_0 \widehat{\Theta}_{23} I_0 / (v p_{21} + (B_{12} + B_{21}) I_0), \quad (6)$$

$$\widehat{n}_{34}^0 = \kappa_0 \widehat{\Theta}_{34} I_0 p_{23} / p_{31} (v (p_{21} + p_{23}) + (B_{12} (1 + p_{23} / p_{31}) + B_{21}) I_0). \quad (7)$$

Соответственно изменение показателя преломления, связанное с переходами в возбужденном канале:

$$\begin{aligned} \Delta \widehat{n}_{23} = \Delta n_{23} + i\Delta \kappa_{23} = -\kappa_0 B_{23} I_0 I (\widehat{\Theta}_{23} B_{12} I_0 + \\ + \widehat{\Theta}_{32} (v p_{21} + (B_{12} + B_{21}) I_0)) / v^2 p_{21} p_{32} (v p_{21} + (B_{12} + B_{21}) I_0) K, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta \widehat{n}_{34} = \Delta n_{34} + i\Delta \kappa_{34} = -\kappa_0 B_{34} I_0 I (\widehat{\Theta}_{34} B_{12} I_0 p_{23} / p_{31} + \\ + \widehat{\Theta}_{43} (v (p_{21} + p_{23}) + (B_{12} (1 + p_{23} / p_{31}) + B_{21}) I_0)) p_{23} / p_{31} v^2 (p_{21} + \\ + p_{23}) p_{43} (v (p_{21} + p_{23}) + (B_{12} (1 + p_{23} / p_{31}) + B_{21}) I_0) K. \end{aligned} \quad (9)$$

Тепловое изменение показателя преломления, вызванное безызлучательными переходами в канале  $i - j$ , в условиях адиабатического нагрева среды можно определить выражением:

$$\Delta n_{ij}^T = N_j (1 - \mu_{ji}) p_{ji} \hbar \omega t (dn/dT) / C_p, \quad (10)$$

где  $\mu_{ji}$  — квантовый выход люминесценции,  $C_p$  — теплоемкость единицы объема,  $t$  — время,  $dn/dT$  — термооптический коэффициент. При этом надо иметь в виду, что поглощение излучения в канале  $S_1 - S_2$  ( $T_1 - T_2$ ), меняя населенность нижнего уровня  $S_1(T_1)$ , изменяет также и тепловыделение в канале  $S_0 - S_1$ . В отличие от резонансного фазового отклика тепловое изменение показателя преломления вследствие его слабой спектральной селективности будет определяться тепловыделением в обоих спектральных каналах. С учетом (1), (2) и (10) имеем:

$$\begin{aligned} \Delta n^T = \Delta n_{12}^T + \Delta n_{23}^T = -\kappa_0 B_{23} I_0 I (\sigma_0 (1 - \mu_{21}) B_{12} I_0 / v p_{32} - \\ - \sigma (1 - \mu_{32}) (1 + (B_{12} + B_{21}) I_0 / v p_{21})) / (v p_{21} + (B_{12} + B_{21}) I_0) K \end{aligned} \quad (11)$$

для трехуровневой и

$$\begin{aligned} \Delta n^T = \Delta n_{12}^T + \Delta n_{34}^T = & -\kappa_0 B_{34} I_0 J (\sigma_0 (1 - \mu_{21}) B_{12} I_0 / \nu p_{43} - \\ & - \sigma (1 - \mu_{43}) (1 + (B_{12} (1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21}) I_0 / \nu (p_{21} + p_{23}))) \cdot \\ & \times p_{23}/p_{31} (\nu (p_{21} + p_{23}) + (B_{12} (1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21}) I_0) K \end{aligned} \quad (12)$$

для четырехуровневой модели красителя, где  $\sigma_0 = 2\omega_0 (dn/dT)t/cC_0$ ,  $\sigma = 2\omega (dn/dT)t/cC_0$ . Причем в формулах (11), (12) при рассмотрении тепловыделения в основном канале  $\Delta n_{12}^T$  оставлена только та его часть, которая связана с переходами между возбужденными энергетическими уровнями.

Из анализа выражений (8), (9), (11), (12) для резонансного  $\Delta n_{23(34)}^T$  и тепловых  $\Delta n_{12}^T$ ,  $\Delta n_{23(34)}^T$  изменений показателя преломления следует их насыщение при интенсивности излучения в возбужденном канале

$$I_{2-3}^{\text{нас}} = (\nu p_{21} + (B_{12} + B_{21}) I_0) \nu p_{32} / (B_{32} \nu p_{21} + (B_{12} B_{23} + (B_{12} + B_{21}) B_{32}) I_0), \quad (13)$$

$$\begin{aligned} I_{3-4}^{\text{нас}} = & (\nu (p_{21} + p_{23}) + (B_{12} (1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21}) I_0) \nu p_{43} / (B_{43} \nu \times \\ & \times (p_{21} + p_{23}) + (B_{12} B_{34} p_{23}/p_{31} + (B_{12} (1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21}) B_{43}) I_0), \end{aligned} \quad (14)$$

при которой компоненты фазового отклика достигают половину от своего максимального значения. Из (13), (14) видно, что интенсивность насыщения возбужденного канала зависит от интенсивности оптической подкачки в основном канале. При небольших интенсивностях подкачки  $I_0 \ll \nu p_{21}/B_{12(21)} (I_0 \ll \nu (p_{21} + p_{23}) p_{31}/p_{23} B_{12(21)})$  интенсивность насыщения канала  $S_1 - S_2 (T_1 - T_2) I_{2-3(3-4)}^{\text{нас}} = \nu p_{32(43)}/B_{32(43)}$  определяется вынужденными переходами только с верхнего энергетического уровня  $S_2 (T_2)$ . Такая ситуация связана с тем, что при малых интенсивностях подкачки уровень  $S_1 (T_1)$  слабо заселен по сравнению с основным энергетическим состоянием  $S_0$ , и с ростом интенсивности излучения в канале  $S_1 - S_2 (T_1 - T_2)$  происходит постоянный приток частиц с уровня  $S_0$  на уровень  $S_1 (T_1)$ , населенность которого остается неизменной. С ростом интенсивности подкачки переход  $S_0 - S_1$  начинает просветляться, приток частиц в систему уровней  $S_1 - S_2 (T_1 - T_2)$  сокращается, и насыщение возбужденного канала будет определяться вынужденными переходами из обоих возбужденных состояний. При больших интенсивностях подкачки, когда канал  $S_0 - S_1$  полностью просветляется, формулы (13), (14) дают соотношения

$$I_{2-3}^{\text{нас}} = (B_{12} + B_{21}) \nu p_{32} / (B_{12} B_{23} + (B_{12} + B_{21}) B_{32}), \quad (15)$$

$$\begin{aligned} I_{3-4}^{\text{нас}} = & (B_{12} (1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21}) \nu p_{43} / (B_{12} B_{34} p_{23}/p_{31} + \\ & + (B_{12} (1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21}) B_{43}), \end{aligned} \quad (16)$$

которые при условии эффективного заселения уровня  $S_1 (T_1) (B_{12} \gg B_{21}, p_{23} \gg p_{31})$  аналогичны выражению для двухуровневой модели среды  $I_{\text{нас}} = \nu p_{21} / (B_{12} + B_{21})$ .

Сказанное иллюстрируется на рис. 1, где представлены зависимости отдельных компонент фазового отклика раствора красителя от интенсивности излучения в возбужденном канале  $I$ , рассчитанные для трехуровневой модели среды при различных интенсивностях подкачки. Штрихами на кривых отмечены интенсивности насыщения  $I_{2-3}^{\text{нас}}$  (13). В расчетах предполагалось, что возбуждение осуществляется в центр полос поглощения  $S_0 - S_1$  и  $S_1 - S_2$  для среды с гауссовой формой зеркально-симметричных полос поглощения и испускания при стоковом сдвиге в 1,6 полуширины контура,  $(dn/dT) C_0^{-1} = -10^{-4}$  Дж $^{-1}$  см $^3$ ,  $t = 10^{-8}$  с,  $n = 1,36$ ,  $p_{32}/p_{21} = 100$ ,  $\mu_{21} = 0,5$ ,  $\mu_{32} = 6,25 \cdot 10^{-4}$ ,  $\lambda_{23} = 2\lambda_{12} =$

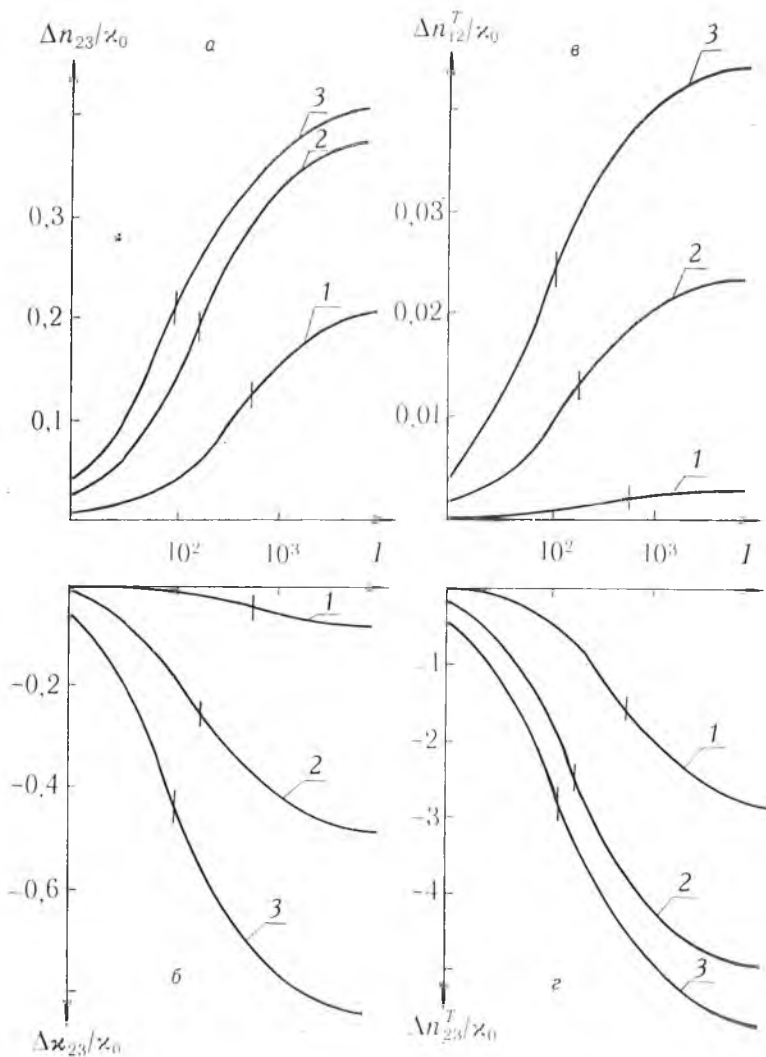


Рис. 1. Зависимости резонансного  $Re\Delta n_{23}^T$  (а),  $Im\Delta n_{23}^T$  (б) и теплового  $\Delta n_{12}^T$  (в),  $\Delta n_{23}^T$  (г) изменения показателя преломления от интенсивности излучения в возбужденном канале  $S_1 - S_2$  при интенсивности подкачки  $I_0 = 0,1$  (1), 1 (2), 10 (3). Интенсивности нормированы на величину  $I_{нас} = \nu p_{21} / (B_{12} + B_{21})$

$= 1$  мкм,  $\Delta\lambda_{23} = 4 \Delta\lambda_{12} = 100$  нм ( $\lambda_{ij}$  и  $\Delta\lambda_{ij}$  — центр и полуширина полосы поглощения в канале  $i - j$ ).

Теперь рассмотрим зависимость фазового отклика раствора красителя от интенсивности излучения в основном канале  $S_0 - S_1$ . Как следует из выражений (11), (12), тепловое изменение показателя преломления в основном  $\Delta n_{12}^T$  и возбужденном  $\Delta n_{23}^T$  (34) каналах монотонно меняется с ростом интенсивности подкачки, насыщаясь при интенсивностях, превышающих интенсивность насыщения основного перехода:

$$I_{1-2}^{нас} = (1 + B_{32}I/\nu p_{32}) \nu p_{21} / (B_{12} + B_{21} + (B_{12}B_{23} + (B_{12} + B_{21}) B_{32})I/\nu p_{32}) \quad (17)$$

для трехуровневой и

$$I_{1-2}^{нас} = (1 + B_{43}I/\nu p_{43}) \nu (p_{21} + p_{23}) / (B_{12} (1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21} + (B_{12} B_{34} p_{23}/p_{31} + (B_{12} (1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21}) B_{43})I/\nu p_{43}) \quad (18)$$

четырёхуровневой схемы, при которых поглощение в основном канале  $\kappa_{12}$  уменьшается в два раза. В то же время характер поведения резонансного фазового отклика  $\Delta n_{23(34)}$  зависит от интенсивности и отстройки частоты излучения в возбужденном канале относительно контуров поглощения и испускания. Так, для частоты излучения  $\omega > \omega_{23(34)}$  или  $\omega < \omega_{32(43)}$  имеет место монотонная зависимость фазового отклика. При выполнении условия

$$\Theta_{23} > |\Theta_{32}| \left( (B_{12} + B_{21})/B_{12} \right) (1 + B_{32}I/vp_{32}) / (2 + (2B_{32} + B_{12}B_{23}/(B_{12} + B_{21}))I/vp_{32}), \quad (19)$$

$$\Theta_{34} > |\Theta_{43}| \left( (B_{12}(1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21})/B_{12} \right) (1 + B_{43}I/vp_{43}) p_{31}/p_{23} (2 + (2B_{43} + B_{12}B_{34}p_{23}/p_{31} \times (B_{12}(1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21}))I/vp_{43}) \quad (20)$$

(длина волны лежит между контурами полос поглощения и испускания) зависимость  $\Delta n_{23(34)}(I_0)$  носит немонотонный характер. Причем, если  $\Theta_{23} > |\Theta_{32}| (B_{12} + B_{21})/B_{12}$ ,  $\Theta_{34} > |\Theta_{43}| (B_{12}(1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21}) p_{31}/p_{23} B_{12}$ , то фазовый отклик  $\Delta n_{23(34)}$  обращается в нуль при интенсивности

$$I_0 = -\Theta_{32}vp_{21}/(B_{12}\Theta_{23} + (B_{12} + B_{21})\Theta_{32}), \quad (21)$$

$$I_0 = -\Theta_{43}v(p_{21} + p_{23})/(B_{12}\Theta_{34}p_{23}/p_{31} + (B_{12}(1 + p_{23}/p_{31}) + B_{21})\Theta_{43}) \quad (22)$$

для трех- и четырехуровневой схемы соответственно. Указанные особенности зависимости резонансного отклика раствора красителя от интенсивности подкачки иллюстрируются на рис. 2. Там же отмечены значения интенсивности насыщения  $I_{1-2}^{нас}$  (17). Уменьшение интенсивности насыщения в основном канале с ростом интенсивности в возбужденном объясняется уменьшением числа частиц в системе уровней  $S_0 - S_1$  за счет их оттока на верхний энергетический уровень  $S_2$  ( $T_2$ ).

Таким образом, проведенные расчеты показывают, что оптическая подкачка в канале  $S_0 - S_1$  влияет на резонансные характеристики возбужденного синглетного, триплетного каналов и позволяет осуществить некогерентное управление нелинейно-оптическими свойствами растворов красителей, обусловленными поглощением с возбужденных уровней молекул.

### Список литературы

1. Ивакин Е. В., Петров И. П., Рубанов А. С. // ЖПС. 1973. Т. 18. № 6. С. 1003.
2. Кабанов В. В., Рубанов А. С. // ЖПС. 1981. Т. 34. № 6. С. 975.

Поступила в редакцию 24.12.91.

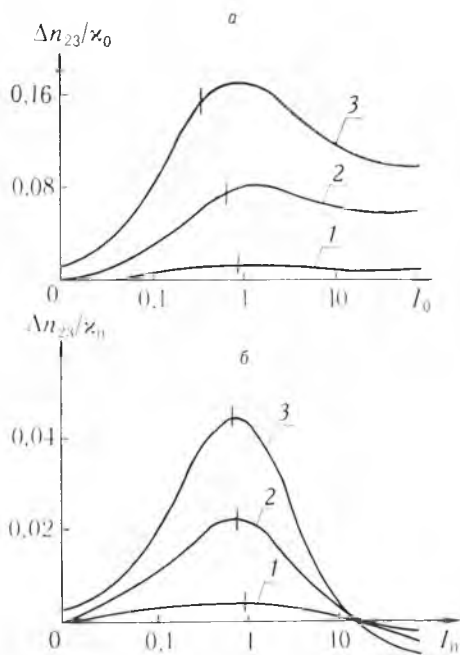


Рис. 2. Зависимости резонансного изменения показателя преломления  $Re\Delta n_{23}$  от интенсивности подкачки при отстройке частоты излучения в канале  $S_2 - S_3$  в длинноволновую область относительно полосы поглощения на половину (а) и одну (б) полуширину контура и интенсивности  $I = 10$  (1),  $10^2$  (2),  $10^3$  (3)