

Модель нелинейного поглощения излучения пикосекундной длительности нанокомпозитом с красителем с учетом двухфотонного поглощения

В. Ю. Курстак, С. С. Ануфрик

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь
e-mail: anufrick@grsu.by, vkurst@grsu.by

Разработана модель, описывающая процесс нелинейного поглощения излучения пикосекундной длительности в композите: нанопористое стекло с полимером и красителем фталоцианином цинка, учитывающая двухфотонное поглощение. Разграничены вклады составляющих наведенного поглощения. Показано, что двухфотонное поглощение оказывает заметное влияние на населённости всех энергетических состояний, которое сильно зависит от интенсивности излучения.

Ключевые слова: наведенное поглощение; нанопористое стекло–полимер; фталоцианин цинка; пикосекундное возбуждение.

Model of nonlinear absorption of picosecond radiation by a dye-doped nanocomposite taking into account two-photon absorption

V. Yu. Kurstak, S. S. Anufrick

Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus
e-mail: anufrick@grsu.by, vkurst@grsu.by

A model has been developed to describe the process of nonlinear absorption of picosecond radiation in a composite consisting of nanoporous glass with a polymer and zinc phthalocyanine dye, taking into account two-photon absorption. The contributions of the induced absorption components have been distinguished. It has been shown that two-photon absorption has a significant effect on the populations of all energy states, which is strongly dependent on the radiation intensity.

Keywords: induced absorption; nanoporous glass–polymer; zinc phthalocyanine; picosecond excitation.

Введение

Сложные органические соединения, какими являются лазерные красители, привлекают внимание исследователей с момента их открытия и до настоящего времени прежде всего своими свойствами и находят, в связи с этим всё большее практическое применение. В последнее время уделяется внимание использованию лазерных красителей в композитных соединениях. Работа с композитным твердотельным материалом должна обеспечить большую стабильность оптических свойств, значительно снизить температурную зависимость показателя преломления, обеспечивая постоянство концентрации молекул.

Использование мощного лазерного излучения пикосекундной длительности предполагает, что будут проявляться нелинейно-оптические эффекты, прежде всего речь идёт о учёте двухфотонного поглощения излучения (ДФП) [1, 2].

1. Модель наведенного поглощения

При использовании импульсного излучения пикосекундной длительности уравнения пятиуровневой модели могут неадекватно описывать наведенное поглощение, если населённости энергетических уровней S_2 и T_2 не являются пренебрежимо малыми. Возникла необходимость уточнения модели.

Учёт соответствующих процессов можно провести исходя из упрощённой схемы энергетических уровней красителя [3], рис. 1.

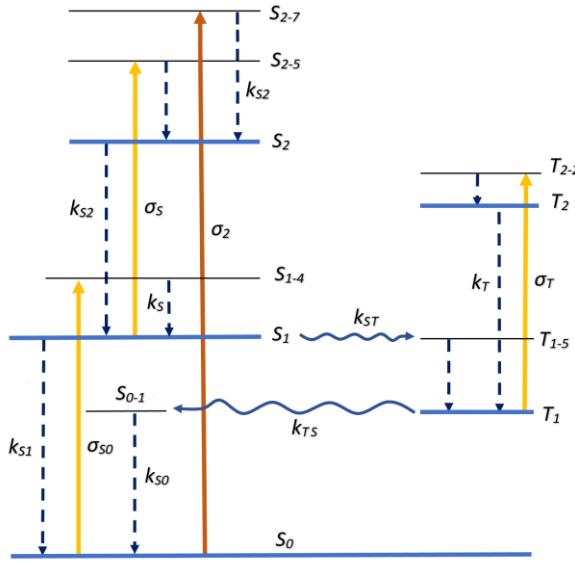


Рис. 1. Упрощённая схема энергетических уровней красителя. S_i – синглетные уровни энергии, T_i – триплетные уровни энергии, k_{ss} – вероятности безызлучательных переходов, k_{st} и k_{ts} – вероятности интеркомбинационной конверсии, σ_i – сечения переходов

Исходя из приведённой схемы энергетических уровней была составлена система скоростных уравнений для населённостей энергетических уровней, позволяющая описать процесс наведенного поглощения излучения в каналах $S-S$ - и $T-T$ -уровней энергии, учесть соответствующие энергетические переходы.

$$\begin{aligned}
 \frac{dS_1(t)}{dt} &= k_s S_{14}(t) + k_s S_{20}(t) + P(t) \sigma_s (S_{25}(t) - S_1(t)) - k_{st} S_1(t) - k_{s1} S_1(t) , \\
 \frac{dS_{14}(t)}{dt} &= P(t) \sigma_{s0} (S_0(t) - S_{14}(t)) - k_s S_{14}(t) , \quad \frac{dS_{20}(t)}{dt} = k_{s2} S_{25}(t) - k_s S_{20}(t) + k_{s2} S_{27}(t) , \\
 \frac{dS_{25}(t)}{dt} &= P(t) \sigma_s (S_1(t) - S_{25}(t)) - k_{s2} S_{25}(t) , \quad \frac{dT_{15}(t)}{dt} = k_{st} S_1(t) - k_T T_{15}(t) , \\
 \frac{dT_{10}(t)}{dt} &= -P(t) \sigma_T T_{10}(t) - k_{ts} T_{10}(t) + k_T (T_{15}(t) + T_{20}(t)) , \\
 \frac{dT_{22}(t)}{dt} &= P(t) \sigma_T T_{10}(t) - k_T T_{22}(t) , \quad \frac{dT_{20}(t)}{dt} = k_T T_{22}(t) - k_T T_{20}(t) , \\
 \frac{dS_{01}(t)}{dt} &= k_{ts} T_{10}(t) - k_{s0} S_{01}(t) , \quad \frac{dS_{27}(t)}{dt} = P(t)^2 \sigma_2 S_0(t) - k_{s2} S_{27}(t) ,
 \end{aligned} \tag{1}$$

где $P(t)$ – интенсивность пучка накачки, S_i – населённость возбужденных

синглетных состояниях, T_i – населённость возбужденных триплетных состояниях, σ_i – сечение перехода. Коэффициенты k_{ij} отвечают за безызлучательную релаксацию состояния i на переходе $i - j$, N – концентрация частиц, причём

$$N = S_1(t) + S_{01}(t) + S_{14}(t) + S_{20}(t) + S_{25}(t) + S_{27}(t) + T_{10}(t) + T_{15}(t) + T_{22}(t) + T_{20}(t). \quad (2)$$

Сечение ДФП $\sigma_2 = \sigma_{S0} \sigma_s \tau_s$, где τ_s – время жизни промежуточного состояния.

Импульсы возбуждения считали имеющими Гауссову форму длительностью 70 пс, с длиной волны 532 нм. Использовались параметры красителя фталоцианина цинка (PcZn), приведённые в источниках [3–5]: $k_{S0} = 10 \text{ нс}^{-1}$, $k_s = 10^3 \text{ нс}^{-1}$, $k_{ST} = 2 \text{ нс}^{-1}$, $k_{S2} = 10^3 \text{ нс}^{-1}$, $k_T = 10^3 \text{ нс}^{-1}$, $\sigma_T = \sigma_s$, $k_{TS} = 0.01 k_{ST}$. $N = 4.22 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\sigma_{S0} = 5.165 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$, $\sigma_s = 1.55 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$.

В исследованиях были взяты такие значения интенсивности, которые близки к использованным в работе [4]: $I_1 = 1 \cdot 10^{18} \text{ фот} \cdot \text{нс}^{-1} \text{ см}^{-2}$ и $I_2 = 3 \cdot 10^{18} \text{ фот} \cdot \text{нс}^{-1} \text{ см}^{-2}$.

2. Результаты и обсуждение

Вычислив значения населённостей при соответствующей интенсивности возбуждающего излучения можем найти коэффициент поглощения [3–5]

$$\alpha(t) = \sigma_{S0} S_0(t) + \sigma_2 S_0(t) P(t) + \sigma_s S_1(t) + \sigma_T T_{10}(t), \quad (3)$$

Результаты изменения населённости $S_1(t)$ и $S_{11}(t)$ возбуждённого синглетного энергетического состояния S_1 молекулы красителя в нанокомпозите, полученные путём численного решения системы уравнений (1) при двух значениях амплитуды импульса возбуждения I_1 и I_2 , приведены на рис. 2.

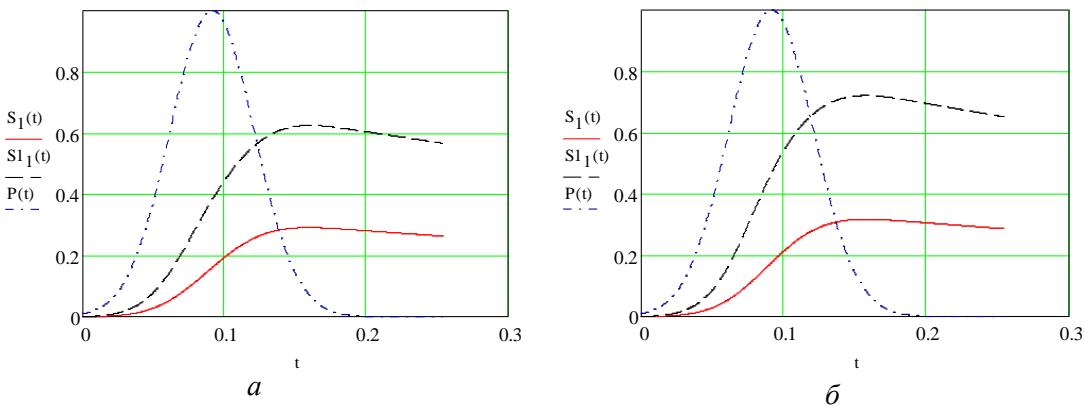


Рис. 2. Зависимости населённости энергетического состояния S_1 от времени (нс) для двух значений интенсивности: a – без учёта ДФП; b – с учётом ДФП.

Сплошная кривая $S_1(t)$ соответствует I_1 , прерывистая кривая $S_{11}(t) – I_2$, штрихпунктир – импульс возбуждения $P(t)$

Населённости $S_1(t)$ и $S_{11}(t)$ за время действия возбуждающего излучения увеличиваются до своих максимальных значений, а затем начинает значительно медленнее уменьшаться, рис. 2, a).

Возрастание населённостей $S_1(t)$ и $S_{11}(t)$ происходит за промежуток времени примерно равный 150 пс, т. е. это примерно $2\tau_n$, а далее они медленно релаксируют в исходное состояние за время порядка 2 нс. Учёт ДФП приводит к

увеличению населённостей $S_1(t)$ и $SI_1(t)$ (рис. 2, б).

Вычисленные зависимости населённостей энергетических состояний S_0 , S_1 и T_1 от времени $S_0(t)$, $S_1(t)$ и $T_1(t)$ показали, что их максимальные значения достигаются в различные моменты времени, а ДФП оказывает влияние на изменение населённостей всех энергетических состояний через состояния S_0 и S_1 .

Полученные зависимости населённостей $S_0(t)$, $S_1(t)$ и $T_1(t)$ позволили найти изменения коэффициентов поглощения $\alpha(t)$ и $\alpha_1(t)$ при двух значениях амплитуды импульса возбуждения I_1 и I_2 , соответственно, которые приведены на рис. 3.

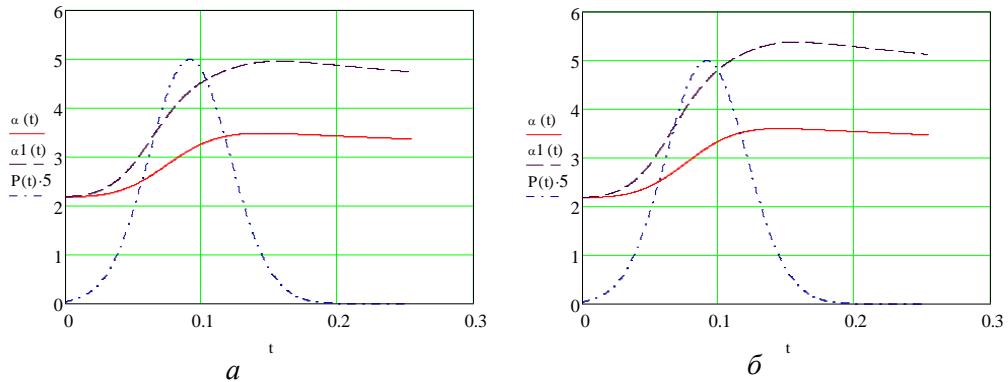


Рис. 3. Зависимости коэффициента поглощения $\alpha(t)$ от времени (нс) для двух значений интенсивности воздействующего излучения: a – без учёта ДФП; b – с учётом ДФП.

Сплошная кривая $\alpha(t)$ соответствует I_1 , прерывистая $\alpha_1(t)$ – I_2 , штрихпунктир – импульс возбуждения $P(t)$

Коэффициенты поглощения $\alpha(t)$ и $\alpha_1(t)$ увеличиваются на временном интервале порядка $2\tau_n$, достигают максимумов, а затем плавно уменьшаются примерно за 3 нс до некоторого медленно релаксирующего значения.

Учет ДФП приводит к увеличению коэффициентов поглощения $\alpha(t)$ и $\alpha_1(t)$, причём, если максимальное значение $\alpha(t)$ увеличивается не значительно (3 %), то максимальное значение $\alpha_1(t)$ возрастает уже на заметную величину (8,5 %).

Разграничить вклады четырёх различных механизмов в величину коэффициента поглощения $\alpha(t)$ возможно, если записать выражение (3) через относительные составляющие:

$$\alpha_{lin}(t) + \alpha_{2F}(t) + \alpha_{ss}(t) + \alpha_{TT}(t) = 1, \quad (5)$$

где $\alpha_{lin}(t) = \frac{\sigma_{S0}S_0(t)}{\alpha(t)}$ – линейная составляющая, $\alpha_{2F}(t) = \frac{\sigma_2S_0(t)P(t)}{\alpha(t)}$ – связанная с ДФП,

$\alpha_{ss}(t) = \frac{\sigma_sS_1(t)}{\alpha(t)}$ – нелинейная в канале S_1-S_2 уровней, $\alpha_{TT}(t) = \frac{\sigma_T T_{10}(t)}{\alpha(t)}$ – нелинейная в

канале возбуждённых триплетных уровней.

На рис. 4 приведены составляющие коэффициента поглощения (2): $\alpha_{lin}(t)$, $\alpha_{ss}(t)$, $\alpha_{2F}(t)$ и $\alpha_{TT}(t)$. Каждая составляющая была вычислена при двух значениях интенсивности: I_1 – рис. 4, a и I_2 – рис. 4, b .

Как видно из рис. 4, a , составляющие коэффициента поглощения сильно зависят от времени и проявляют своё влияние на определённых временных

интервалах. Основной вклад в наведенное поглощение при интенсивности I_1 принадлежит двум составляющим: линейной составляющей $\alpha_{\text{lin}}(t)$ и нелинейному

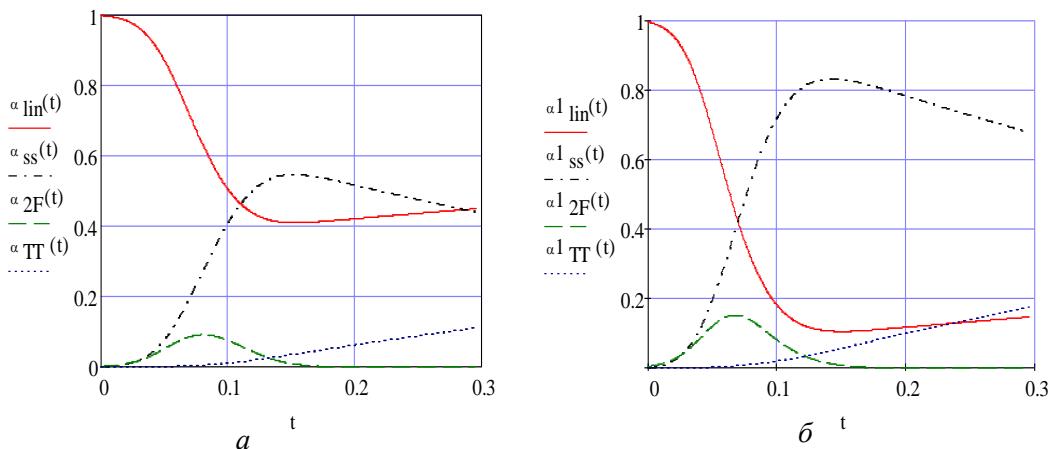


Рис. 4. Зависимости составляющих коэффициента поглощения $\alpha(t)$ от времени (нс) для двух значений интенсивности действующего излучения: а – I_1 ; б – I_2

поглощению в канале возбуждённых синглетных уровней $\alpha_{\text{ss}}(t)$, вклады $\alpha_{2F}(t)$ и $\alpha_{\text{TT}}(t)$ не высокие, не превышают и 10% и заметного влияния на ход наведенного поглощения не оказывают. При интенсивности I_2 , рис. 4, б, когда время превышает τ_n преимущественный вклад в наведенное поглощение принадлежит $\alpha_{\text{ss}}(t)$, вклады $\alpha_{2F}(t)$ и $\alpha_{\text{TT}}(t)$ хотя и возросли в 1,5 раза, но остаются не высокими.

Заключение

Нелинейное поглощение, индуцированное лазерным излучением пикосекундной длительности в нанокомпозите с красителем PcZn существенно не стационарно во времени, и сильно зависит от интенсивности воздействующего излучения. Разграничены вклады составляющих наведенного поглощения. Показано, что ДФП оказывает заметное влияние на населённости всех энергетических состояний и сильно зависит от интенсивности излучения.

Библиографические ссылки

1. Шен И. Р. Принципы нелинейной оптики: Пер. с англ./ Под ред. С. А. Ахманова. – М.: Наука, 1989.
2. Мешалкин Ю. П., Светличный В. А. Двухфотонное поглощение: физика процессов, методы измерения сечений. Томск: Томский государственный университет, 2006.
3. Колдунов М. Ф., Колдунов Л. М. Показатели качества наведенного поглощения оптического излучения в органических соединениях // Прикладная физика. 2015. № 5, С. 5–11.
4. Курстак В. Ю., Ануфрик С. С. Наведенное поглощение в композите «нанопористое стекло – полимер» с красителем при пикосекундном возбуждении // Вестник ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер. 2, Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальна тэхніка і кіраванне. 2025. Т. 15, № 1. С. 105–113.
5. Нелинейное поглощение лазерного излучения фталоцианинами цинка и свинца и порфирином цинка, находящимися в композитной матрице нанопористое стекло – полимер / С. М. Долотов, [и др.] // Квантовая электроника. 2012. Т. 42, № 1. С. 39–43.
6. Курстак, В. Ю. Определение нелинейных составляющих показателя преломления композита РсРb при пикосекундном возбуждении / В. Ю. Курстак, С. С. Ануфрик, Л. М. Колдунов // Квантовая электроника: материалы XIV Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 21–23 ноябр. 2023 г. / БГУ; редкол.: М. М. Кугейко (гл. ред.), А. А. Афоненко, А. В. Баркова. Минск: БГУ, 2023. С. 79–83.