

ОБ ОДНОЙ МОДЕЛИ НЕЛИНЕЙНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА

Ю. И. Лысков, О. А. Пономарев

(Уфа)

Проводится теоретическое рассмотрение распространения света в полимерной среде, содержащей примесь инородных молекул с большим сечением фотопоглощения. Поглощательная способность среды предполагается резко зависящей от плотности внутренней энергии. Решение дает два режима поглощения: интенсивный, определяемый основной средой, и слабый, определяемый только примесными молекулами.

1. Явления, возникающие при прохождении резонансно-поглощаемого монохроматического излучения ОКГ в газообразных и жидких средах хорошо изучены (волны просветления [1], фотохимические волны в газах [2]). Реже рассматриваются вопросы распространения и поглощения света в прозрачных полимерных средах. Успехи химии полимеров, многообразие возможных структур и свойств, а также нарастающее количество работ, посвященных изучению миграции поглощенной энергии в отдельной сложной молекуле и в молекуле, внедренной в некоторую среду, делают возможным предсказание и осуществление ряда эффектов во взаимодействии интенсивных потоков света с такими веществами.

В практических приложениях возникает задача об удержании интенсивности проходящего через слой вещества импульса оптического излучения в заданных пределах при произвольных колебаниях интенсивности излучения на входе в среду. Представляет интерес гашение первоначального монохроматического пучка света, распространяющегося в заданном направлении. Диффузно переизлученная в процессе распространения часть светового потока, а также излучение поглощенной веществом энергии, происходящее после прекращения действия светового импульса, не представляет существенного интереса. Рассматриваются интенсивности и длительности светового потока, которые не приводят к оптическому пробую в газах и к механическому разрушению образца. В таких условиях представляет интерес постановка и решение модельной задачи.

Предположим, что плоскопараллельный монохроматический поток света постоянной интенсивности, начиная с момента $t = 0$, падает слева на поверхность вещества, заполняющего правое полупространство. Рассмотрим полимерную среду, прозрачную в начальный момент на данной частоте, но содержащую примесь инородных молекул, которые обладают большим сечением захвата фотона. Превращение поглощаемой примесными молекулами световой энергии определяется соотношением вероятностей безызлучательных процессов и процессов с излучением кванта. Основываясь на том, что для некоторых органических соединений, находящихся в соответствующем окружении, вероятность безызлучательной релаксации возбуждения в среду велика, рассмотрим случай, когда последняя существенно превышает вероятность дезактивации с излучением.

Поглощенная примесной молекулой энергия кванта перераспределяется в системе молекула — среда и переходит во внутренние степени свободы среды. Время перехода возбуждения в среду существенно меньше времени между двумя последовательными актами поглощения молекулой кванта

света. В результате процесса релаксации происходит быстрый локальный разогрев среды вблизи примесной молекулы. Поглощательная способность полимерных сред сильно зависит от «температуры», и потому указанный процесс приведет к повышению поглощения в рассматриваемой зоне. Приведем в качестве примера сополимеры с группами транс-3-тиабицикло[3.3.0]октана или 2-аминопирена, имеющие крутой спад полосы поглощения в области 220 и 340 нм. Предположим, что основной вклад в температурную зависимость коэффициента поглощения в рассматриваемых условиях дает подстройка под резонансное n -квантовое поглощение света. Для сополимеров с группами транс-3-тиабицикло[3.3.0]октана $n = 3$, а 2-аминопирена $n = 2$ для кванта рубинового ОКГ. Рассмотрим такие значения длительности действия светового потока и концентрации примесных молекул, при которых перекрытие расширяющихся нагретых зон к концу действия импульса не происходит и каждую примесную молекулу можно рассматривать отдельно.

Возбуждения среды, возникающие в результате n -квантового поглощения, могут не вносить заметного вклада в дальнейшие процессы поглощения первоначального потока. Имеются в виду следующие два возможных канала гашения возникающих возбуждений: непосредственная быстрая дезактивация с излучением на новой частоте и дезактивация с излучением после возможного быстрого ухода возбуждения из зоны возникновения. Сечением фотопоглощения кванта новой частоты ввиду расстройки малым и повторным поглощением в рассматриваемом слое вещества можно пренебречь. Будем считать, что два отмеченные процесса успевают уменьшить плотность возбуждений настолько, что эффект насыщения при рассматриваемых длительностях импульса не имеет места. Структура вышележащих уровней предполагается такой, что вероятность возникновения более высокого возбуждения в результате поглощения кванта первоначального излучения пренебрежимо мала. В этих условиях поглощаемая в n -квантовых процессах энергия покидает рассматриваемую зону и дальнейшего учета не требует.

2. Кинетику процесса распространения и поглощения света в среде рассмотрим исходя из уравнений баланса

$$(2.1) \quad \begin{aligned} \partial u / \partial t + c \partial u / \partial x &= -\sigma c N_1 u - b N_3 u^n, \quad \partial N_1 / \partial t = \\ &= -\sigma c N_1 u + N_2 / \tau, \quad N_1 + N_2 = N \end{aligned}$$

Здесь u — плотность квантов излучения; N_1 , N_2 — плотности невозбужденных и возбужденных примесных молекул; N — полная плотность примесных молекул; N_3 — плотность «нагретых» молекул среды, способных к резонансному n -квантовому поглощению; σ — сечение захвата фотона примесной молекулой; c — скорость света в среде; τ — характерное время передачи возбуждения примесной молекулой в среду; b — константа, характеризующая процесс n -квантового поглощения света средой.

Произведем приближенный подсчет плотности N_3 . В величину N_3 входят молекулы участков среды, в которых плотность внутренней энергии ρ превышает пороговое значение ρ_0 , т. е. достаточно «горячие» молекулы.

При изотропном распределении вещества указанные участки образуют сферические объемы с примесной молекулой в центре. Если v — скорость распространения возбуждения в среде, то за время t от поглощения кванта примесной молекулой энергия ϵ этого кванта рассеется в объеме сферы радиуса $R = vt$. За время $t \gg \tau$ примесной молекулой будет поглощено и передано в среду $m = \sigma c t n$ квантов излучения. Предполагая m большим, будем считать его равным ближайшему целому числу. Радиус сферы, в которой распределена энергия i -го от момента $t = 0$

поглощенного кванта

$$R_i = vt(m + 1 - i) / m, \quad 1 \leq i \leq m$$

соответствующая плотность энергии

$$\rho_i = \varepsilon / V_i, \quad V_i = 4/3 \pi R_i^3$$

Полная плотность энергии на расстоянии r ($R_{i+1} < r < R_i$) от примесной молекулы

$$(2.2) \quad \rho(r) = \sum_{j=1}^i \frac{\varepsilon}{V_j}$$

Поглощение света средой будет происходить в участках, где $\rho > \rho_0$ и $r < r_0$ (r_0 — пороговый радиус). Основной вклад в поглощение вносит область с большими значениями r_0 , и поэтому в (2.2) можно перейти от суммирования к интегрированию

$$(2.3) \quad \rho(r) = \frac{m\varepsilon}{vt} \int_{vt}^r \frac{dr}{4\pi r^3/3} = \frac{3m\varepsilon}{8\pi vt} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{(vt)^2} \right)$$

Поскольку ρ_0 существенно превышает начальную плотность энергии (вначале поглощение отсутствует)

$r_0 \ll vt$, из (2.3) следует:

$$r_0 = (3\varepsilon m c u / 8\pi \rho_0 v)^{1/2} = (Au)^{1/2}$$

Для порогового объема V_0 получим

$$V_0 = 4/3 \pi (Au)^{3/2}$$

Для плотности N_3 поглощающих молекул среды имеем

$$N_3 = 4/3 \pi N (Au)^{3/2} N_0 = (a/b) Nu^{3/2}$$

где N_0 — плотность молекул среды. Здесь учтено, что вклад от каждого переданного в среду примесной молекулой кванта энергии ε после размещения невелик, и поглощающий объем вокруг молекул N_1 и N_2 примерно одинаков. Уравнения (2.1) принимают вид

$$(2.4) \quad \begin{aligned} \partial u / \partial t + c \partial u / \partial x &= -\sigma c N_1 u - a N u^{3/2}, \quad \partial N_1 / \partial t = \\ &= -\sigma c N_1 u + N_2 / \tau, \quad N_1 + N_2 = N \end{aligned}$$

при начальных и граничных условиях

$$N_1(x, t=0) = N, \quad u(x=0, t) = w\theta(t)$$

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & \text{при } t > 0 \\ 0 & \text{при } t < 0 \end{cases}$$

где w — плотность квантов в падающем потоке на входе в среду.

3. С учетом начальных условий для N_1 из (2.4) получаем

$$(3.1) \quad \begin{aligned} N_1 &= N \left[1 + \int_0^t \exp \left\{ \int_0^{t_1} [1 + \sigma c u(t_2, x)] \tau^{-1} dt_2 \right\} \frac{dt_1}{\tau} \right] \times \\ &\times \exp \left\{ - \int_0^t [1 + \sigma c u(t_2, x)] \tau^{-1} dt_2 \right\} \end{aligned}$$

Согласно сделанным предположениям $\sigma t \ll 1$ и из (3.1) имеем $N_1 \approx N$. Первое из уравнений (2.4) принимает вид

$$(3.2) \quad \partial u / \partial t + c \partial u / \partial x = -\sigma c N u - a N u^{n+3/2}$$

Переходя к переменным $x_1 = x$, $t_1 = t - x / c$, после преобразований получаем

$$\frac{c}{n + 1/2} \frac{\partial u^{n+1/2}}{\partial x_1} = -\sigma c N u^{n+1/2} - a N u^{2n+1}$$

Это соотношение интегрируется

$$(3.3) \quad u = \left[\frac{\sigma c}{a} \{B \exp [\sigma N (n + 1/2) x] - 1\}^{-1} \right]^{1/(n+1/2)}$$

$$B = \frac{\theta (t - x / c) w^{n+1/2} + \sigma c / a}{\theta (t - x / c) w^{n+1/2}}$$

где учтены граничные условия.

При достаточно больших t величина $B = \text{const}$ и координатная зависимость плотности квантов определяется соотношением (3.3). Рассмотрим практически интересный случай $\sigma c / a \ll w^{n+1/2}$. В этих условиях при малых x спад интенсивности происходит по закону

$$u = w \left[\frac{\sigma c}{a w^{n+1/2}} \frac{1}{N \sigma (n + 1/2) x'} \right]^{1/(n+1/2)} = w \left(\frac{\Delta'}{x'} \right)^{1/(n+1/2)}$$

$$x' = x + \Delta', \quad \Delta' = c [a w^{n+1/2} (n + 1/2)]^{-1}$$

При больших x из (3.3) получаем

$$u \approx (\sigma c / a)^{1/(n+1/2)} \exp (-x / \Delta)$$

где $\Delta = 1 / N \sigma$. Из соотношения

$$\Delta' / \Delta = \sigma c [a w^{n+1/2} (n + 1/2)]^{-1} \ll 1$$

видно, что в рассматриваемом случае спад интенсивности в начале координат происходит быстрее, чем в остальной части вещества.

4. Область светового потока, интенсивность которого на входе в среду достаточно высока, распадается на две зоны. В первой, сравнительно тонкой (характерное расстояние порядка Δ'), происходит интенсивное поглощение света основной средой. Здесь поглощается основная часть светового потока. Вторая имеет гораздо большую толщину (характерное расстояние порядка Δ). Поглощение света в ней определяется примесными молекулами и гораздо слабее, чем в первой зоне. При увеличении интенсивности падающего потока относительная толщина первой зоны уменьшается. Плотность квантов при фиксированном значении x , лежащем во второй зоне, слабо зависит от интенсивности падающего потока (см. (3.3)). При увеличении интенсивности света эта величина остается практически постоянной.

Переход между двумя режимами поглощения резкий. Это видно из (3.2). Одному режиму поглощения соответствует линейный по плотности, другому — содержащий плотность квантов в степени $n + 3/2$ член. Резкость перехода от одного режима поглощения к другому определяется большой разницей показателя степени. Соответствующие коэффициенты в (3.2) определяются физическими свойствами среды и примесных молекул и для ряда веществ лежат в практически интересных пределах.

Поступила 2 I 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников В. М., Харциев В. Е. Волны просветления в двухуровневых системах. ЖЭТФ, 1965, т. 49, вып. 1, стр. 315.
2. Оравский А. Н., Пименов В. П., Щеглов В. А. Фотохимические волны в газах. ЖЭТФ, 1972, т. 62, вып. 1, стр. 89.