

Безынервное усиление света селективно по состояниям ориентированными молекулами

И.А. КУЗОВАТОВ

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

e-mail: kuzovatov@yandex.ru

В.В. СЛАВКО

e-mail: slabko@iph.krasn.ru

А.В. ШАМШУРИН

e-mail: shamshurin.alex@mail.ru

Анализируется возможность безынервного усиления света дихроичными молекулами, которые могут быть ориентированы селективно по состояниям путем наложения внешнего поля. На основе связанной системы уравнений Больцмана для основного и возбужденного состояний, имеющих разную энергию взаимодействия с ориентирующим полем, численно рассмотрено влияние соотношения между временем жизни возбужденного состояния и временем установления ориентационного равновесия на коэффициент усиления.

Введение

Для усиления излучения обычно предполагается необходимость создания инверсии заселенностей уровней резонансного перехода. Однако мощность индуцировано испущенного и поглощенного излучения определяется не только заселенностями уровней частиц, но и вероятностями индуцированных переходов, а также числом вырожденных по энергии состояний. Поэтому инверсия заселенности является, вообще говоря, лишь частным случаем, в котором мощность испускания преобладает над поглощением и, следовательно, происходит усиление света. Возможны различные случаи, когда для усиления не требуется инверсии заселенностей, [1, 2, 3]. В работах [4, 5] была рассмотрена возможность безынервного усиления света в системе селективно по состояниям ориентированных во внешнем поле дихроичных молекул. При этом предполагалось, что время жизни возбужденного состояния $\tau_2^{\text{эфф}}$ много больше времени установления ориентационного равновесия τ_0 . Очевидно, что соотношение между временем жизни возбужденного состояния $\tau_2^{\text{эфф}}$ и временем установления ориентационного равновесия τ_0 может меняться в широких пределах в зависимости от вязкости и температуры среды, ее агрегатного состояния (жидкость, газ), в которые помещены рассматриваемые молекулы, а так же от параметров самих молекул.

В данной работе на основе связанной системы уравнений Больцмана для основного и возбужденного состояний, имеющих разную энергию взаимодействия с ориентирующим полем рассматривается возможность безынервного усиления света и численно анализируется влияние соотношения между временем жизни возбужденного состояния и временем установления ориентационного равновесия на коэффициент усиления.

1. Используемая физическая модель

Как известно, вероятность индуцированных переходов в электродипольном приближении определяется проекцией матричного элемента электродипольного момента перехода d_{21} на направление вектора электрического поля. В молекулярных средах направление d_{21} задается симметрией молекулы и связано с ее ориентацией в пространстве. Поэтому ориентированные молекулы поглощают и испускают свет селективно по поляризациям. Это свойство получило название дихроизма и широко используется при создании пленочных поляризаторов.

Как было показано в работах [4, 5] показатель усиления $\alpha > 0$ (поглощения $\alpha < 0$) пробного поля E , состоящего угол ϑ с d_{21} , определяющийся соотношением $I = I_0 e^{\alpha z}$ (закон Бугера) для случая ориентированных во внешнем поле E_0 молекул и плоскополяризованного пробного излучения будет иметь вид

$$\alpha = N\sigma_0 \int_{\Omega} [n_2 f_2(\Omega, E_0) - n_1 f_1(\Omega, E_0)] \cos^2 \vartheta d\Omega, \quad (1)$$

здесь n_1 и n_2 – населенность нижнего и верхнего энергетических уровней, $n_1 + n_2 = 1$, обусловленную внешним источником накачки, тип которой здесь не конкретизируется, соответственно: $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\phi$ – элемент телесного угла, $f_1(\Omega, E_0)$ и $f_2(\Omega, E_0)$ – нормированные на единицу функции статистического распределения ориентации молекул в основном 1 и возбужденном 2 состояниях, определяющиеся энергией их взаимодействий $U(\Omega, E_0)$ с внешним полем E_0 , N – концентрация и σ_0 – сечение поглощения света молекулами среды.

Потенциальная энергия анизотропно поляризуемых в электрическом поле молекул может быть записана следующим образом [6]

$$U_j(\Omega, E_0) = -\mu_i^{(j)} \cdot E_{0i},$$

где $\mu_i^{(j)}$ – составляющая вектора постоянного дипольного момента.

В работах [4, 5] рассматривались аксиально симметричные молекулы, в которых направление постоянного дипольного момента μ и электродипольного момента перехода d_{21} , совпадало с направлением оси симметрии молекулы. Последнее позволило существенно упростить задачу вычисления коэффициента усиления (1), в предположении малости времени установления ориентационного равновесия τ_0 , по сравнению со временем жизни возбужденного состояния $\tau_2^{\text{эфф}}$. В этом случае функции распределения в формуле (1) могут быть представлены в виде функций Больцмана, в которых потенциальная энергия взаимодействия U выражаются только через угол ϑ .

Очевидно, что принятые допущения сильно ограничивают область применения полученных в [4, 5] соотношений, что делает необходимым разработку модели, позволяющей вычислять значения функций распределения. Для этого рассмотрим модель, основанную на системе кинетических уравнений Больцмана, позволяющую решить поставленную задачу [6].

Пусть молекулы с уровнями энергии E_1 , E_2 находятся в термодинамическом равновесии с полем накачки, обеспечивающей населенности уровней равны n_1 , n_2 соответственно, $E_1 < E_2$. В этом случае случае $n_1 > n_2$, инверсия населенностей отсутствует, и времена жизни нижнего $\tau_1^{\text{эфф}}$ и $\tau_2^{\text{эфф}}$ верхнего уровней определяются следующим

образом

$$\frac{1}{\tau_1} = W_{12}^{und}, \quad \frac{1}{\tau_2} = W_{21}^{und} + W_{21}^{cn}, \quad (2)$$

где $W_{12}^{und} = W_{21}^{und}$ – вероятность индуцированных и W_{21}^{cn} – спонтанного переходов.

Кинетическое уравнение, которое определяет $f(\Omega, E_0)$ в виде функции от t и ϑ , будет выглядеть следующим образом, [7], $W = 6kT\tau_0$,

$$\frac{W}{kT} \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \left(\frac{\partial f}{\partial \vartheta} + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{U}{kT} \right) f \right) \right). \quad (3)$$

В рассматриваемом случае двухуровневой молекулы для учета влияние переходов между уровнями 1 и 2 необходимо записать связанную систему уравнений для функций распределения f_1 и f_2 с учетом вероятностей переходов между уровнями. Тогда, для стационарного случая, используя обозначения, в соответствии с соотношениями (2), (3) получим систему дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} -\frac{1}{\sin \vartheta} \left(\sin \vartheta \left(f_1'(\vartheta) + \left(\frac{U}{kT} \right)' f_1(\vartheta) \right) \right)' + \frac{6\tau_0}{\tau_1} f_1(\vartheta) - \frac{6\tau_0}{\tau_2} f_2(\vartheta) = 0, \\ -\frac{1}{\sin \vartheta} \left(\sin \vartheta \left(f_2'(\vartheta) + \left(\frac{U}{kT} \right)' f_2(\vartheta) \right) \right)' + \frac{6\tau_0}{\tau_2} f_2(\vartheta) - \frac{6\tau_0}{\tau_1} f_1(\vartheta) = 0, \end{cases} \quad (4)$$

которая с граничными условиями

$$\left. \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} \right|_{\vartheta=0} = \left. \frac{\partial f_2}{\partial \vartheta} \right|_{\vartheta=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial f_1}{\partial \vartheta} \right|_{\vartheta=\pi} = \left. \frac{\partial f_2}{\partial \vartheta} \right|_{\vartheta=\pi} = 0, \quad (5)$$

условием нормировки

$$2\pi \int_0^\pi (f_1(\vartheta) + f_2(\vartheta)) \sin \vartheta d\vartheta = 1, \quad (6)$$

совместно с формулой (1) позволяет решить поставленную выше задачу о расчете коэффициента усиления.

2. Вычислительный алгоритм

Система дифференциальных уравнений (4) является системой диффузионно-конвективных уравнений дивергентного вида с переменными коэффициентами и особенностью при значении $\vartheta = 0$. Диффузионно-конвективный оператор кинетических уравнений (4) удобен для применения метода экспоненциальной подгонки, который является одним из эффективных методов численного исследования сингулярных диффузионно-конвективных уравнений, [8].

Построение экспоненциальной разностной схемы разберем на примере стационарного уравнения Больцмана, записанного в специальном виде ($i = 1, 2$)

$$L_i f_i \equiv - \left(\sin \vartheta \cdot \exp \left(-\frac{U_i(\vartheta)}{kT} \right) \cdot \left(f_i(\vartheta) \cdot \exp \left(\frac{U_i(\vartheta)}{kT} \right) \right)' \right)' = 0.$$

На отрезке $0 \leq \vartheta \leq \pi$ введем равномерную сетку, $\vartheta_i = ih$ ($i = 0, 1, \dots, n$), $h = \frac{\pi}{n}$ – шаг сетки, n – число узлов сетки, f_1^h и f_2^h – сеточные функции решения. Запишем при помощи интегро-интерполяционного метода, [8], экспоненциальный разностный оператор для внутренних узлов сеточной области, $i = 1, \dots, n-1$,

$$L^h f^h \equiv g_{i-\frac{1}{2}} \frac{f_i \exp\left(\frac{U(\vartheta_i)}{kT}\right) - f_{i-1} \exp\left(\frac{U(\vartheta_{i-1})}{kT}\right)}{h^2} + g_{i+\frac{1}{2}} \frac{f_i \exp\left(\frac{U(\vartheta_i)}{kT}\right) - f_{i+1} \exp\left(\frac{U(\vartheta_{i+1})}{kT}\right)}{h^2}. \quad (7)$$

Граничные условия (5) учитываются при построении схемы и приводят к соответствующим граничным разностным соотношениям при значениях $i = 0$, $i = n$,

$$g_{\frac{1}{2}} \frac{f_0 \exp\left(\frac{U(\vartheta_0)}{kT}\right) - f_1 \exp\left(\frac{U(\vartheta_1)}{kT}\right)}{h^2} = 0, \quad g_{n-\frac{1}{2}} \frac{f_n \exp\left(\frac{U(\vartheta_n)}{kT}\right) - f_{n-1} \exp\left(\frac{U(\vartheta_{n-1})}{kT}\right)}{h^2} = 0. \quad (8)$$

Коэффициенты разностной схемы $g_{i\pm\frac{1}{2}}$ рассчитываются при помощи приближенного вычисления интегралов

$$g_{i-\frac{1}{2}} = \frac{\int_{\vartheta_{i-1}}^{\vartheta_i} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_{\vartheta_{i-1}}^{\vartheta_i} \exp\left(\frac{U(\vartheta)}{kT}\right) d\vartheta}, \quad g_{i+\frac{1}{2}} = \frac{\int_{\vartheta_i}^{\vartheta_{i+1}} \sin \vartheta d\vartheta}{\int_{\vartheta_i}^{\vartheta_{i+1}} \exp\left(\frac{U(\vartheta)}{kT}\right) d\vartheta}.$$

Аналогичным образом, аппроксимируя при помощи формул (7), (8) в каждом из уравнений системы (4) диффузионно-конвективный оператор, приходим к системе разностных уравнений

$$\begin{cases} L_1^h f_1^h + \frac{6\tau_0}{\tau_1 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} \sin \vartheta f_1^h = \frac{6\tau_0}{\tau_2 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} \sin \vartheta f_2^h, \\ L_2^h f_2^h + \frac{6\tau_0}{\tau_2 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} \sin \vartheta f_2^h = \frac{6\tau_0}{\tau_1 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} \sin \vartheta f_1^h. \end{cases} \quad (9)$$

Заметим, что для решения системы (4), с краевыми условиями (5) выполняется условие разрешимости

$$\int_0^\pi \left(\frac{6\tau_0}{\tau_1 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} f_1(\vartheta) - \frac{6\tau_0}{\tau_2 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} f_2(\vartheta) \right) \sin \vartheta d\vartheta = 1. \quad (10)$$

Запишем условия нормировки и разрешимости для сеточных функций f_i^1 и f_i^2 , $i = 0, 1, \dots, n$, аппроксимируя интегралы в (6) и (10) по формуле центральных прямоугольников,

$$\sum_{i=1}^{n-1} h (f_i^1 + f_i^2) \sin \vartheta_i = \frac{1}{2\pi}, \quad \sum_{i=1}^{n-1} h \left(\frac{6\tau_0}{\tau_1 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} f_i^1 - \frac{6\tau_0}{\tau_2 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} f_i^2 \right) \sin \vartheta_i = 0. \quad (11)$$

Решение системы разностных уравнений (9) с условиями (11) находим при помощи метода последовательных приближений,

$$\begin{cases} L_1^h f_1^{k+1} + \frac{6\tau_0}{\tau_1 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} \sin \vartheta f_1^{k+1} = \frac{6\tau_0}{\tau_2 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} \sin \vartheta f_2^k, \\ L_2^h f_2^{k+1} + \frac{6\tau_0}{\tau_2 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} \sin \vartheta f_2^{k+1} = \frac{6\tau_0}{\tau_1 \mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} \sin \vartheta f_1^k. \end{cases} \quad (12)$$

Для решения разностных уравнений (12) на каждом шаге используется метод прогонки, который является наиболее распространенным при решении трехточечных одномерных разностных уравнений, [9].

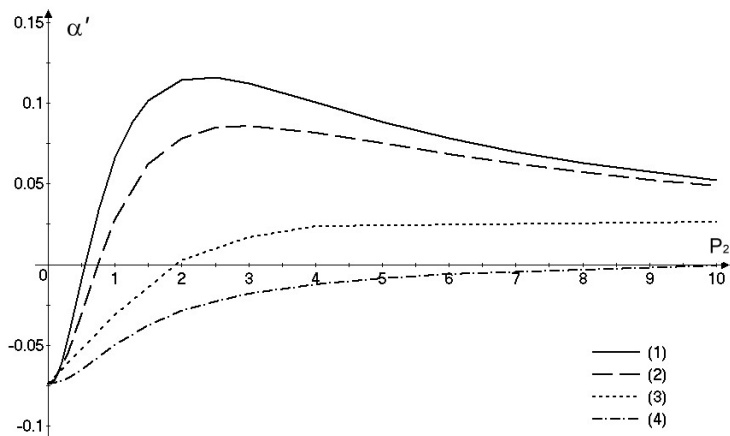
3. Численный эксперимент

Рассмотрим влияние времени установления ориентационного равновесия τ_0 на величину и знак коэффициента усиления. В основу рассмотрения положим ситуацию, приведенную в работах [4, 5] для случая, когда параметр ориентации возбужденного состояния $p_2 = \frac{\mu_2 E_0}{kT}$ ниже параметра ориентации основного состояния $p_1 = \frac{\mu_1 E_0}{kT}$, при значениях $\frac{\mu_1}{\mu_2} = 4$, $\frac{n_2}{n_1} = 0,8$. В принятых нами обозначениях это соответствует $\frac{n_2}{n_1} = \frac{\tau_2}{\tau_1} \frac{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}}{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}} = 0,8$. Очевидно, что вектор поляризации электрической компоненты усиливаемого излучения должен быть перпендикулярен вектору ориентирующего поля, поскольку, в этом случае, реализуется условие наиболее эффективного усиления.

На рис. 1 приведены зависимости безразмерного показателя усиления от параметра ориентации возбужденного состояния при различных значениях τ_0 относительно $\tau^{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}}$. При этом кривая (1) соответствует ситуации, когда время жизни возбужденного состояния намного больше времени установления ориентационного равновесия ($120\tau_0 = \tau^{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}}$). Эта ситуация соответствует приближению принятому в работах [4, 5] и кривая (1) полностью совпадает с приведенными в этих работах кривыми. В этом случае в системе уравнений (4) можно пренебречь последними двумя членами и свести систему уравнений к двум независимым уравнениям, решением которых, являются равновесные функции Больцмана, что и предполагалось в цитируемых выше работах. Последнее демонстрируют рис. 2 и рис. 3, на которых приведены функции распределения молекул по ориентациям для основного (рис. 2) и для возбужденного (рис. 3) состояния, полученные при значениях параметров ориентации $p_1 = 8$, $p_2 = 2$.

Кривые (2) и (3) на рис. 1 при значениях $6\tau_0 = \tau^{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}}$, $0,6\tau_0 = \tau^{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}}$ соответственно демонстрируют возможность усиления излучения при параметре ориентации p_2 больше, чем на кривой (1).

При значениях времени установления ориентационного равновесия много больших, чем время жизни возбужденного состояния ($0,06\tau_0 = \tau^{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}}$) усиление ($\alpha' > 0$) меняется на поглощение ($\alpha' < 0$) в достаточно широкой области изменения параметра p_2 .



(1) $120\tau_0 = \tau^{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}}$, (2) $6\tau_0 = \tau^{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}}$, (3) $0,6\tau_0 = \tau^{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}}$, (4) $0,06\tau_0 = \tau^{\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{F}}$

Рис. 1. Зависимость безразмерного коэффициента усиления $\alpha' = \alpha/\sigma_0$ от параметра ориентации $p_2 = \frac{E_0}{kT} \mu_2$, полученные при соотношении $\mu_1/\mu_2 = 4$, $n_2/n_1 = 0,8$.

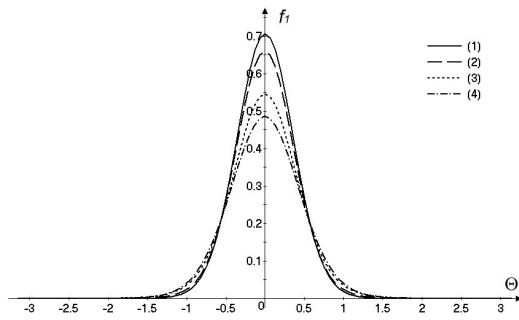


Рис. 2. Нормированное на единицу статистическое распределение ориентации молекул в основном состоянии 1, полученное при соотношении $n_2/n_1 = 0,8$ и параметрах ориентации $p_1 = 8$, $p_2 = 2$.

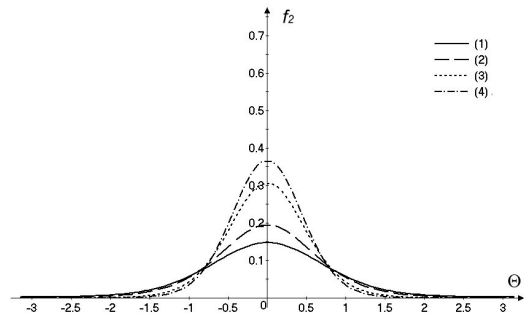


Рис. 3. Нормированное на единицу статистическое распределение ориентации молекул в возбужденном состоянии 1, полученное при соотношении $n_2/n_1 = 0,8$ и параметрах ориентации $p_1 = 8$, $p_2 = 2$.

Таким образом, приведенные выше результаты численного эксперимента показывают, что в ряде случаев соотношения $\tau_0/\tau_{эфф}$ может оказаться решающим фактором, приводящим к изменению знака коэффициента усиления α . Последнее необходимо учитывать как в случае использования достаточно легких молекул (до 10^3 а.е. и длиной порядка 10 \AA) при помещении их в газовую среду, в которой время установления ориентационного взаимодействия может быть больше времени жизни возбужденного состояния, так и в случае более крупных молекул в жидкости [4, 5].

Список литературы

- [1] РАУТИАН С. Г., РУБИН П. Л. О некоторых особенностях газовых квантовых генераторов на смесях кислорода с благородными газами // Опт. и спектр. 1965. Т. 18. С. 326-333.
- [2] СОСИНСКИЙ М. Л., МОРОЗОВ Е. Н. Получение отрицательного поглощения на части доплеровски уширенной линии // Опт. и спектр. 1965. Т. 18. С. 510-515.
- [3] РАУТИАН С. Г., СМИРНОВ Г. И., ШАЛАГИН В. М. Нелинейные резонансы в спектрах атомов и молекул. Новосибирск: Наука. 1979.
- [4] РОРОВ А. К., СЛАВКО V. V. Switching from opaque via transparent to a strongly amplifying state is shown to be possible for molecular media without a change in the noninverted population of their energy levels // Optics Letters. 2005. Vol 30. N 13. P. 1719-1721.
- [5] РОРОВ А. К. Optical switching and inversionless amplification controlled by state-dependent alignment of molecules. // Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics. 2005. Vol 380. N 11. P. 1787-1796.
- [6] КЕЛИХ С. Молекулярная нелинейная оптика. М.: Наука. 1981. 671с.
- [7] ДЕБАЙ П., ЗАКК Г. Теория электрических свойств молекул. М.: Главная редакция общетехнической литературы. 1936. 144 с.
- [8] ИЛЬИН В.П. Методы конечных разностей и конечных объемов для эллиптических уравнений. Новосибирск: Изд-во Ин-та математики. 2000. 345 с.
- [9] МАРЧУК Г. И. Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1989. 608 с.