

## АННОТАЦИЯ

Целью данной работы является исследование различных моделей наведенного поглощения лазерного излучения органическими соединениями и решение уравнения распространения излучения через вещество в приближении как тонкого, так и толстого образца и выявление тех параметров молекулы, которые определяют эффективность наведенного поглощения в нестационарном приближении, а также поиск параметров, которые будут определять при каких условиях будет доминировать тот или иной механизм наведенного поглощения.

В работе представлена численная модель в приближении толстого образца для синглет-синглетного и триплет-триплетного случая. Проведена ее верификация на основе сравнения с результатами статьи. Также получены результаты дифференциального и интегрального моментов переключения режимов наведенного поглощения.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 Методы.....	6
1.1 Теоретическая часть.....	6
1.1.1 Явление наведенного поглощения.....	6
1.1.2 Синглет-синглетное поглощение .....	9
1.1.3 Триплет-триплетное поглощение .....	10
1.2 Численная модель.....	11
1.3 Приближение тонкого и толстого образца. ....	13
1.4 Обезразмеривание (на примере трехуровневой схемы). ....	13
2 Модель .....	15
2.1 Геометрическая модель .....	15
3 Результаты.....	16
3.1 Верификация программы. ....	16
3.2 Моменты переключения. ....	18
3.2.1 Синглет – синглетный случай .....	18
3.2.1.1 Дифференциальный момент переключения.....	18
3.2.1.2 Интегральный момент переключения .....	19
3.2.2 Триплет-триплетный случай .....	20
3.2.2.1 Дифференциальный момент переключения.....	20
3.3 Зависимость населенностей в различных частях образца и интенсивностей падающего излучения на выходе из образца при различных интенсивностях падающего излучения.....	22
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	29
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	30
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	31

## ВВЕДЕНИЕ

Явление наведенного поглощения лазерного излучения органическими соединениями активно исследуется начиная с 80-х годов прошлого века. Данная задача имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. С точки зрения практического применения данное явление интересно как один из вариантов создания ограничителя мощности лазерного излучения, оптического переключателя и других нелинейных элементов. С фундаментальной точки зрения данное явление интересно как один из вопросов взаимодействия лазерного излучения с веществом.

На данный момент в литературе наибольшее количество работ представляют собой экспериментальное исследование органических соединений фталоцианинового, порфиринового и полиметинового рядов. Обычно исследуется какой-то один класс соединений и изучается то, как модификация органического соединения влияет на эффективность наведенного поглощения. Структура молекулы такова, что у нее достаточно легко заменить атом металла, периферийные заместители и аксиальный лиганд (Рис. 1). При анализе результатов эксперимента обычно используется численное решение системы кинетических уравнений и уравнения распространения излучения через вещество. Основная цель такого анализа – это аппроксимация экспериментальных данных. Вопрос о том, какие параметры молекулы определяют эффективность наведенного поглощения в нестационарном приближении обычно не обсуждается. Кроме того, большинство исследований проводится в приближении тонкого образца, что не всегда соответствует условиям эксперимента.

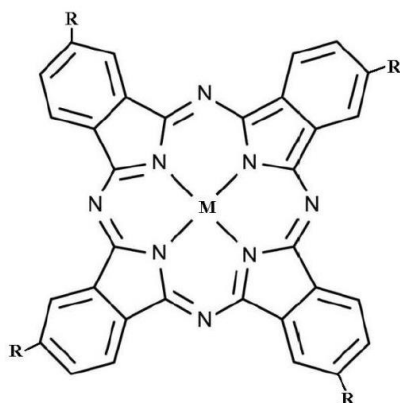


Рисунок 1. Структурная формула молекулы фталоцианинового ряда. По центру атом металла М, на периферии заместители R, аксиальный лиганд, который располагается перпендикулярно плоскости рисунка и соединен с атомом металла

На данный момент установлено, что явление наведенного поглощения хорошо описывается трех- или пятиуровневой моделями, а среди основных механизмов наведенного поглощения выделяют синглет-синглетное поглощение, характерное для полиметиновых соединений, а также триплет-триплетное поглощение, которое можно наблюдать на фталоцианиновых и порфириновых соединениях. Последние два типа органических соединений проявляют как синглет-синглетное, так и триплет-триплетное поглощение. То, какой механизм будет давать основной вклад определяется длительностью импульса, его интенсивностью и параметрами самой молекулы.

В литературе не обсуждается вопрос того, при каких условиях реализуется тот или иной механизм, хотя как с фундаментальной, так и с практической точки зрения данный вопрос является крайне важным. На данный момент можно найти только аналитический анализ этого вопроса в приближении тонкого образца, тогда как в приближении толстого образца данный вопрос остается неизученным. В работах [1-3] представлено численное моделирование наведенного поглощения с последующим сравнением с экспериментальными данными в приближении тонкого образца. Однако данное приближение не всегда согласуется с условиями эксперимента.

Все выше сказанное приводит нас к тому, что основными целями и задачами данной работы были:

- 1) Подготовка численной модели на основе существующей геометрии образца
- 2) Численное моделирование кинетических уравнений и уравнения распространения через вещество
- 3) Верификации численной модели
- 4) Исследование динамики населенностей и зависимости потока излучения в различных срезах вещества
- 5) формулировка критериев моментов переключения режимов поглощения и сравнение результатов численного решения в приближении толстого образца с аналитическим решением в приближении тонкого образца

Для реализации поставленной задачи мы сделали ряд упрощений:

- 1) Рассматриваем одномерную задачу распространения излучения вдоль оси  $z$
- 2) На входе задаем импульс прямоугольной формы (по времени)
- 3) Рассматриваем упрощенное уравнение распространения без учета слагаемого, содержащего производную по времени

Результаты данного исследования были представлены на XI Конгресс молодых ученых,  
г. Санкт-Петербург, 4-8 апреля 2022 г.

# 1 Методы

## 1.1 Теоретическая часть

### 1.1.1 Явление наведенного поглощения

Наведенное поглощение лазерного излучения – явление, наблюдаемое в ряде органических соединений, например полиметиновых, порфириновых или фталоцианиновых красителях. Суть явления состоит в том, что при увеличении плотности энергии лазерного излучения наблюдается уменьшение пропускания исследуемого образца. Пример такой зависимости можно видеть на Рис. 2.

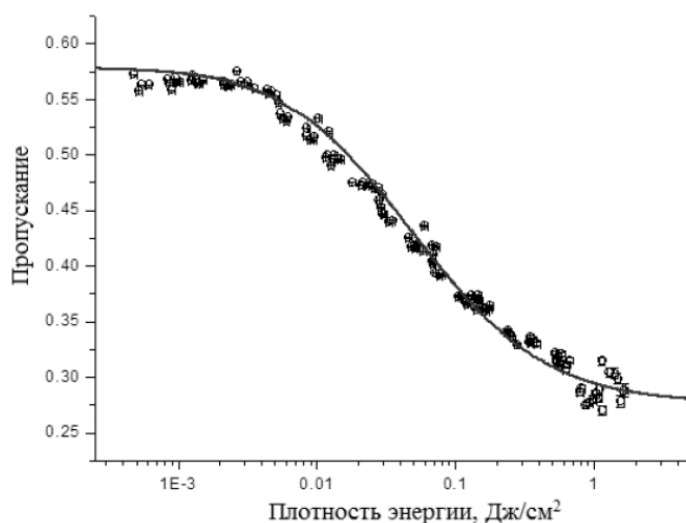


Рисунок 2. Зависимость пропускания от плотности энергии

Явление наведенного поглощения описывается пятиуровневой схемой, представленной на Рис.3. Слева располагается синглетная система уровней.  $S_0$  – основное состояние,  $S_{iv}$  – возбужденные уровни, где  $i$  – номер уровня, а  $v$  – номер колебательного подуровня. Справа представлена триплетная система уровней. До действия лазерного излучения все электроны находятся в основном состоянии  $S_0$ . При действии лазерного излучения электроны переходят из основного состояния на один из колебательных подуровней первого возбужденного состояния  $S_{1v}$  с сечением поглощения  $\sigma_{S_0}$ , после чего происходит практически мгновенная релаксация по колебательным подуровням. Находясь на самом нижнем колебательном уровне системы уровней  $S_{1v}$  электрон может поглотить еще один фотон и перейти на еще более высоко лежащий уровень  $S_{2v}$  с сечением поглощения  $\sigma_s$ , после практически мгновенно срелаксировать в состояние  $S_2$ , откуда за 1 пс или быстрее (согласно правилу Каша) безызлучательно релаксируется обратно в состояние  $S_1$ . Такое поглощение называется синглет-синглетным поглощением. Если плотность потока фотонов мала, то населенности всех уровней, кроме первого пренебрежимо малы и

основной вклад в поглощение дает переход  $S_0 \rightarrow S_1$ . Если же плотность потока фотонов возрастает, то населенность уровня  $S_1$  увеличивается и увеличивается вклад перехода  $S_1 \rightarrow S_2$  в общее поглощение лазерного излучения. Если сечение поглощения  $\sigma_S > \sigma_{S0}$ , то при увеличении населенности уровня  $S_1$  и уменьшении населенности уровня  $S_0$  общее поглощение молекулы будет увеличиваться и будет наблюдаться явление затеменения.

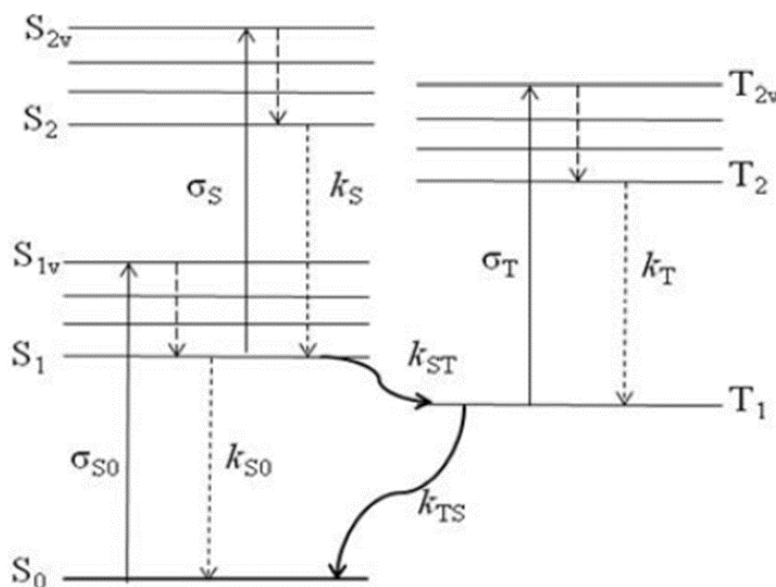


Рисунок 3.Схема уровней для триплет-триплетного случая.

Кроме поглощения фотона и переходе  $S_1 \rightarrow S_2$  возможны два варианта безызлучательных переходов: безызлучательная релаксация по колебательным подуровням в основное состояние со скоростью  $k_{S0}$ , которая обычно изменяется в диапазоне  $10^8 - 10^{10} \text{ c}^{-1}$  и интеркомбинационный переход из синглетной системы уровней в триплетную со скоростью  $k_{ST}$  которая лежит в диапазоне  $10^6 - 10^9 \text{ c}^{-1}$ . В случае если происходит интеркомбинационный переход, то электрон оказывается в состоянии  $T_1$ , откуда он может перейти на более высоко лежащие уровни  $T_1 \rightarrow T_2$  с сечением поглощения  $\sigma_T$ . Такое поглощение называется триплет-триплетным поглощением. Аналогично случаю синглет-синглетного поглощения, если  $\sigma_T > \sigma_{S0}$ , то поглощение молекулы будет возрастать при увеличении населенности уровня  $T_1$ . Безызлучательная релаксация  $T_2 \rightarrow T_1$  происходит практически мгновенно. Кроме того, электрон может совершить обратный интеркомбинационный переход со скоростью  $k_{TS}$ , которая примерно в 100 раз меньше скорости прямого интеркомбинационного перехода  $k_{ST}$ .

При анализе наведенного поглощения обычно не рассматривают спонтанное излучение, т.к. с практической точки зрения интересны те материалы, для которых квантовый выход люминесценции пренебрежимо мал.

Динамику изменения населенностей уровней можно описать следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \dot{n}_{s0} = -F\sigma_{s0}n_{s0} + n_{s1}k_{s0} + n_{s2}k_s \\ \dot{n}_{s1} = F\sigma_{s0}n_{s0} - n_{s1}k_{s0} - F\sigma_s n_{s1} + n_{s2}k_s - n_{s1}k_{sT} \\ \dot{n}_{s2} = F\sigma_s n_{s1} - n_{s2}k_s \\ \dot{n}_{T1} = -F\sigma_T n_{T1} + n_{T2}k_T - n_{T1}k_{TS} + n_{S1}k_{ST} \\ \dot{n}_{T2} = F\sigma_T n_{T1} - n_{T2}k_T \\ n_{s0} + n_{s1} + n_{s2} + n_{T1} + n_{T2} = N \end{cases} \quad (1)$$

Здесь  $n_i$  – населенности уровней,  $k$  – скорости безызлучательных переходов,  $\sigma$  – сечения поглощения,  $F$  – плотность потока фотонов.

До действия лазерного излучения электроны находятся в основном состоянии, т.е. начальные условия имеют вид:  $n_{s0}(0) = N, n_{s1}(0) = n_{s2}(0) = n_{T1}(0) = n_{T2}(0) = 0$ .

Для того, чтобы получить зависимость интенсивности лазерного излучения на выходе из образца от интенсивности на входе в него нужно решить уравнение распространения излучения через вещество. В приближении тонкого образца оно имеет вид:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad (2)$$

Где  $I = Fh\nu$  – интенсивность лазерного излучения, а начальные условия для данного уравнения имеют вид  $I(0) = I_0$ .

Когда приближение тонкого образца не работает, то уравнение необходимо модифицировать. В работах [1], [2] данное уравнение записывают в виде:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}\right) I_n(t) = -N \sum_{j>i} \sigma_{ij} (\rho_i - \rho_j) I_n(t) \quad (3)$$

В нашем случае оно имеет вид:

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t}\right) I = -\alpha I \quad (4)$$

Ясно, что то, на сколько сильно задействованы те или иные переходы зависит от того какие характерные времена у конкретного органического соединения и от длительности лазерного импульса.

Данная система уравнений, совместно с уравнением распространения излучения через вещество решается в рамках стационарного приближения. В этом случае зависимость



пропускания образца (т.е. отношения интенсивности на выходе из него к интенсивности на входе в образец) представляет собой трансцендентное уравнение, которое имеет вид:

$$T \left( \frac{1 + \frac{F_0}{F_{cr}} \cdot T}{1 + \frac{F_0}{F_{cr}}} \right)^{R-1} = e^{-N\sigma_0 h} = T_0 \quad (5)$$

$$R = \frac{(\eta + 1)}{F_0 \left( \frac{1}{F_s} + \frac{\eta}{F_T} \right)} \quad (6)$$

$$\frac{1}{F_{cr}} = \frac{1}{F_s} + \frac{\eta}{F_T} \quad (7)$$

$$\frac{1}{F_s} = \sigma_s * (k_{s0} + k_s) \quad (8)$$

$$\frac{1}{F_T} = \sigma_T * (k_{s0} + k_s) \quad (9)$$

Где  $R, F_{cr}$  - два параметра, которые однозначно определяют эффективность наведенного поглощения тем или иным соединением. Первый параметр имеет ясный физический смысл. В том случае, если плотность потока фотонов на входе в образец равна  $F_{cr}$ , то число переходов в единицу времени  $S_0 \rightarrow S_1$  равно числу суммарному числу переходов в единицу времени  $S_1 \rightarrow S_2$  и  $T_1 \rightarrow T_2$ . При этом при увеличении  $F_{cr}$  зависимость наведенного поглощения смещается в область больших плотностей потока фотонов. Параметр  $R$  (параметр контраста) также имеет физический смысл и равен отношению логарифмов пропускания при малой и большой плотности потока фотонов. При увеличении параметра контраста увеличивается перепад между линейным пропусканием и пропусканием в насыщении поглощения.

### 1.1.2 Синглет-синглетное поглощение

Такая ситуация реализуется, когда вероятность интеркомбинационных переходов пренебрежимо мала. С точки зрения формального анализа это равносильно тому, что скорость интеркомбинационного перехода  $k_{ST} = 0$ . Кроме того, такая модель реализуется во фталоцианиновых и порфириновых соединениях, в которых скорость интеркомбинационных переходов конечна, но длительность лазерного импульса  $\tau_{pulse} \ll k_{ST}^{-1}$ . Реализуется при пикосекундной длительности лазерного излучения.

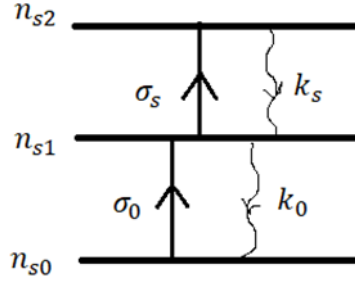


Рисунок 4. Схема уровней для синглет-синглетного случая.

$$\begin{cases} \dot{n}_{s0} = -F\sigma_0 n_{s0} + n_{s1}k_{s0} \\ \dot{n}_{s1} = F\sigma_0 n_{s0} - n_{s1}k_{s0} + n_{s2}k_s - F\sigma_s n_{s1} \\ \dot{n}_{s2} = F\sigma_s n_{s1} - n_{s2}k_s \end{cases} \quad (10)$$

### 1.1.3 Триплет-триплетное поглощение

Более сложная модель представлена на Рис. 3 и описывается системой уравнений (1). Данная модель реализуется при импульсах наносекундной длительности. Существует несколько важных для рассмотрения случаев данной схемы уровней.

Первая модификация отвечает случаю, когда длительность лазерного излучения уже больше времени прямого интеркомбинационного перехода, но существенно меньше времени обратного перехода, т.е.  $\tau_{st} < \tau_{pulse} \ll \tau_{ts}$ , где  $\tau_{pulse}$  – длительность лазерного импульса. В этом случае все электроны, которые за время действия лазерного импульса попали в триплетную систему уровней в ней же и остаются. Для реализации данной модели необходимо потребовать, чтобы  $k_{ts} = 0$ .

Вторая модификация отвечает случаю органических соединений, для которых выполняется правило Свешникова-Ермолаевой. Этот случай реализуется, когда  $k_{s0} = 0$ , т.е. когда электроны возвращаются в основное состояние только через триплетную систему уровней.

Третья и последняя модификация отвечает случаю, когда  $k_{ts} = 0$  и  $k_{s0} = 0$ .

### 1.1.4 Моменты переключения

Важной характеристикой является время включения наведенного поглощения, то есть момент, во время которого основной вклад в поглощение начинает давать не основное состояние, а возбужденное. Существует два вида моментов переключения: интегральный и дифференциальный. Наиболее важным показателем является интегральный момент, потому что он показывает, что в этот момент сравнялся вклад в поглощение за все время. А

дифференциальный показывает, что они равны именно в этот момент. В общем случае моменты переключения вычисляются по формулам (6), (7).

$$F\sigma_0 n_{s0}(t) = F\sigma_s n_{s1}(t) + F\sigma_T n_{T1}(t) \quad (11)$$

$$\int_0^t F\sigma_0 n_{s0}(t)dt = \int_0^t F\sigma_s n_{s1}(t)dt + \int_0^t F\sigma_T n_{T1}(t)dt \quad (12)$$

В синглет-синглетном случае формула упрощается за счет отсутствия последнего слагаемого.

Также в случае пятиуровневой схемы важным является момент переключения синглетного и триплетного моментов наведенного переключения. Они находятся из равенств (8), (9).

$$F\sigma_s n_{s1}(t) = F\sigma_T n_{T1}(t) \quad (13)$$

$$\int_0^t F\sigma_s n_{s1}(t)dt = \int_0^t F\sigma_T n_{T1}(t)dt \quad (14)$$

Также в синглет-синглетном случае можно найти аналитическое решение в приближении тонкого образца.

Для дифференциального момента:

$$t = \frac{1}{k_{s0} * \left(1 + \frac{F}{F_{cr}R}\right)} \ln \left( \frac{\frac{F(1+R)}{F_{cr}R}}{\frac{F}{F_{cr}} - 1} \right) \quad (15)$$

Для интегрального момента:

$$t = \frac{FF_{cr}^2(1+R) * \left(1 - e^{-tk_{s0}\left(1 + \frac{F}{F_{cr}R}\right)}\right)}{k_{s0}(F - F_{cr})(F + F_{cr}R)} * \left( \frac{F(1+R) + (F - F_{cr})R \text{ProductLog} \left[ -\frac{e^{-\frac{F+FR}{(F-F_{cr})R}F(1+R)}}{(F - F_{cr})R} \right]}{k_{s0}(F - F_{cr})(F + F_{cr}R)} \right) \quad (16)$$

Где ProductLog – W-функция Ламберта

## 1.2 Численная модель

Для моделирования наведенного поглощения используются системы, кинетических уравнений (1) и уравнение Бугера-Ламберта-Бера (2).

$$\begin{cases} \dot{n} = Fn \\ n(t = 0, z) = n_0 \end{cases} \quad (17)$$

где  $n_0^T = (N, 0, 0)$  – распределение населенностей в начальный момент времени

В общем случае уравнение распространения записывается в виде (4)

Однако на начальном этапе мы рассмотрели более простой вид уравнения распространения, исходя из оценки коэффициента при производной по времени ( $\frac{1}{c} = \frac{1}{3} * 10^{-8}$ ). Так как скорость света большая величина, вклад второго слагаемого отличается на порядки и в первом приближении им можно пренебречь. Таким образом, получаем уравнение распространения следующего вида:

$$\frac{dI}{dz} = -(\sigma_0 n_0 + \sigma_s n_1)I = -\alpha I \quad (18)$$

В нашей модели мы использовали явный и неявный метод Эйлера с пересчетом для численного решения этих уравнений.

$$\begin{cases} \frac{dy}{dx} = f(x, y) \\ y(x_0) = y^0 \\ x_0 < x < x_n \end{cases} \quad (19)$$

$$f_1 = f(x_n, y_n) \quad (20)$$

$$f_2 = f(x_n + h, y_n + hf_1) \quad (21)$$

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2} * (f_1 + f_2) \quad (22)$$

Для системы кинетических уравнений (17) получаем:

$$f_1 = F * n^k \quad (23)$$

$$f_2 = F * (n^k + \tau * n^k) \quad (24)$$

$$n^{k+1} = n^k(E + \tau F + 2 * \tau^2 F^2) \quad (25)$$

Для уравнения распространения (18) получаем:

$$f_1 = -\frac{(\alpha_i + \alpha_{i+1}) * I_i}{2} \quad (26)$$

$$f_2 = -\frac{(\alpha_i + \alpha_{i+1}) * (I_i + hf_1)}{2} \quad (27)$$

$$I_{i+1} = \left( E - \frac{h}{2} * (\alpha_i + \alpha_{i+1}) + \frac{h^2}{8} * (\alpha_i + \alpha_{i+1})^2 \right) I_i \quad (28)$$

### 1.3 Приближение тонкого и толстого образца.

В литературе принято считать, что образец достаточно тонкий и распределение населенностей в каждом слое одинаково. Такая постановка задачи допускает нахождение аналитического решения с последующим сравнением с экспериментом. Однако при достаточно толстом образце данное приближение может не работать. В этом случае населенности в каждом слое по координате различны. Таким образом, интегрируется кинетическая система уравнений на один шаг по времени, затем интегрируется уравнение распространения по всей толщине образца в данный момент времени.

### 1.4 Обезразмеривание (на примере трехуровневой схемы).

Так как наша задача зависит от большого количества входных параметров, удобнее задавать их в относительных величинах, характеризующих систему. Это позволит нам заранее понимать в каком режиме мы находимся.

В нашей задаче на входе программы задаются *падающий поток излучения* ( $F$ ), *длительность импульса* ( $t$ ) и *толщина образца* ( $z$ ). Для удобства перейдем к безразмерным параметрам  $f$ ,  $\tau$ ,  $h$ .

$$\text{Где } t = \tau_{s0} * \tau \qquad f = F \sigma_0 \tau_{s0} \qquad z = \frac{1}{N \sigma_0} h$$

$\tau_{s0}$  - время безызлучательного перехода с первого уровня на нулевой.

$\frac{1}{\sigma_0 \tau_{s0}}$  – критическое значение  $F$ , при котором еще не заселяется уровень  $n_{s2}$ .

$\frac{1}{N \sigma_0}$  – имеет ту же размерность, что и  $z$ . Мы его использовали для удобства обезразмеривания уравнения распространения.

Перепишем первое уравнение системы, учитывая, что  $k_0 = \frac{1}{\tau_{s0}}$

$$\frac{dn_{s0}}{dt} = -F \sigma_0 n_{s0} + \frac{n_{s1}}{\tau_{s0}} \quad (29)$$

Умножим обе части на  $\tau_{s0}$

$$\tau_{s0} \frac{dn_{s0}}{dt} = -F \sigma_0 \tau_{s0} n_{s0} + n_{s1} \quad (30)$$

Учтем, что  $dt = \tau_{s0} * d\tau$  и введем обозначение  $f = \frac{F}{F_1}$ , где  $F_1 = \frac{1}{\sigma_0 \tau_{s0}}$

$$\frac{dn_{s0}}{d\tau} = -fn_{s0} + n_{s1} \quad (31)$$

Проделив аналогичные действия со вторым и третьим уравнением системы, получаем систему следующего вида:

$$\begin{cases} \dot{n}_{s0} = -fn_{s0} + n_{s1} \\ \dot{n}_{s1} = fn_{s0} - n_{s1} + n_{s2}T - fRn_{s1} \\ \dot{n}_{s2} = fRn_{s1} - n_{s2}T \end{cases} \quad (32)$$

Перепишем уравнение распространения через плотность потока падающего излучения

$$\frac{dF}{dz} = -(\sigma_0 n_0 + \sigma_s n_1)F \quad (33)$$

$z = \frac{1}{N\sigma_0}h$ , где  $h$  – безразмерная величина. Так как  $\frac{1}{N\sigma_0}$  [см]

Поделим уравнение распространения на  $N\sigma$  и подставим  $dz = \frac{1}{N\sigma_0}dh$

$$\frac{dF}{dh} = -\frac{1}{N\sigma_0}(\sigma_0 n_0 + \sigma_s n_1)F \quad (34)$$

Умножим обе части на  $\tau_{s0}$

$$\tau_{s0} \frac{dF}{dh} = -\frac{\tau_{s0}\sigma_0}{N\sigma_0} \left( n_0 + \frac{\sigma_s}{\sigma_0} n_1 \right) F \quad (35)$$

Получаем уравнение распространения следующего вида:

$$\frac{df}{dh} = -\frac{1}{N}(n_0 + Rn_1)f \quad (36)$$

Где  $R = \frac{\sigma_1}{\sigma_0}$ ,  $T = \frac{\tau_{s0}}{\tau_s} = \frac{k_s}{k_0}$

## 2 Модель

### 2.1 Геометрическая модель

Моделирование включает задание набора параметров, которые определяют молекулу и ее поглощение. В общем случае, данные параметры определяются из эксперимента, однако мы для верификации кода брали параметры из статьи [4]. В табл. 1 приведены параметры, где  $\sigma_o$  – сечение основного состояния,  $\sigma_s$  – сечение первого возбужденного состояния,  $k_o$  – скорость релаксации основного состояния,  $k_s$  – скорость релаксации первого возбужденного состояния,  $\mathcal{N}$  – концентрация молекулы,  $h$  – толщина образца,  $t_{pulse}$  – длительность импульса,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения,  $w_0$  – радиус Гауссова пространственного профиля.

Таблица 1. Параметры молекулы в синглет-синглетном случае

$\sigma_o, \text{м}^2$	$\sigma_s, \text{м}^2$	$k_o, \text{с}^{-1}$	$k_s, \text{с}^{-1}$	$\mathcal{N}, \text{м}^{-3}$	$h, \text{м}$
2,4 $\cdot 10^{-22}$	30 $\cdot 10^{-22}$	0	$10^{12}$	0,1485 $\cdot 10^{24}$	$10^{-2}$

Таблица 2. Параметры падающего излучения в синглет-синглетном случае

$t_{pulse},$ с	$\lambda, \text{м}$	$w_0, \text{м}$
70 $\cdot 10^{-12}$	532 $\cdot 10^{-9}$	61 $\cdot 10^{-6}$

В работе были заданы граничные условия, а именно плотность потока на входе в образец, распределение населенностей в начальный момент времени.

### 3 Результаты

#### 3.1 Верификация программы.

Для того, чтобы верифицировать программу, воспользовавшись параметрами из статьи [4], промоделировали зависимость интегрального коэффициента пропускания от плотности потока для импульса пикосекундной и наносекундной длительности.

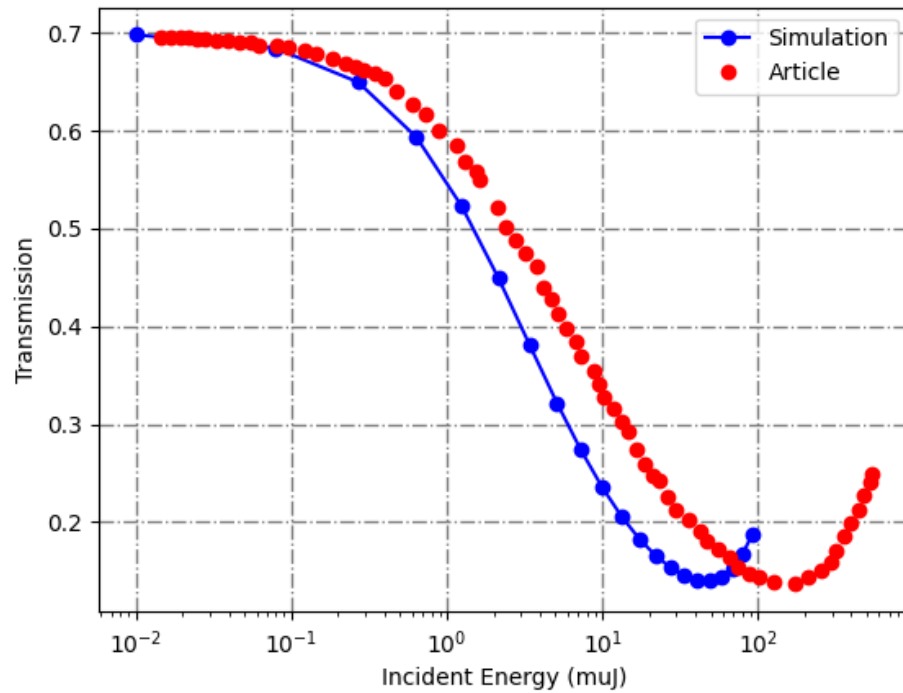


Рисунок 5. Сравнение со статьей для пикосекундного импульса.



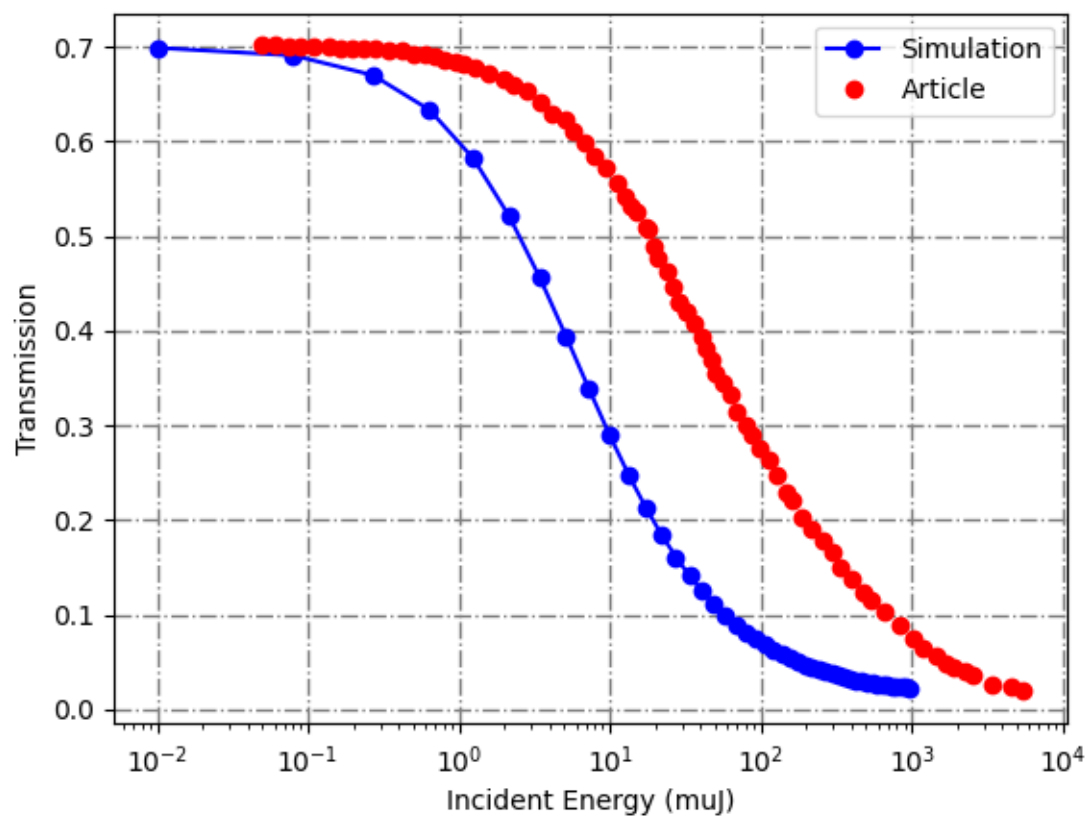


Рисунок 6. Сравнение со статьей для наносекундного импульса

Численная кривая отличается смещением влево. Это происходит из-за того, что мы задавали импульс прямоугольной формы, а в общем случае он имеет форму гаусса.

### 3.2 Моменты переключения.

#### 3.2.1 Синглет – синглетный случай

##### 3.2.1.1 Дифференциальный момент переключения

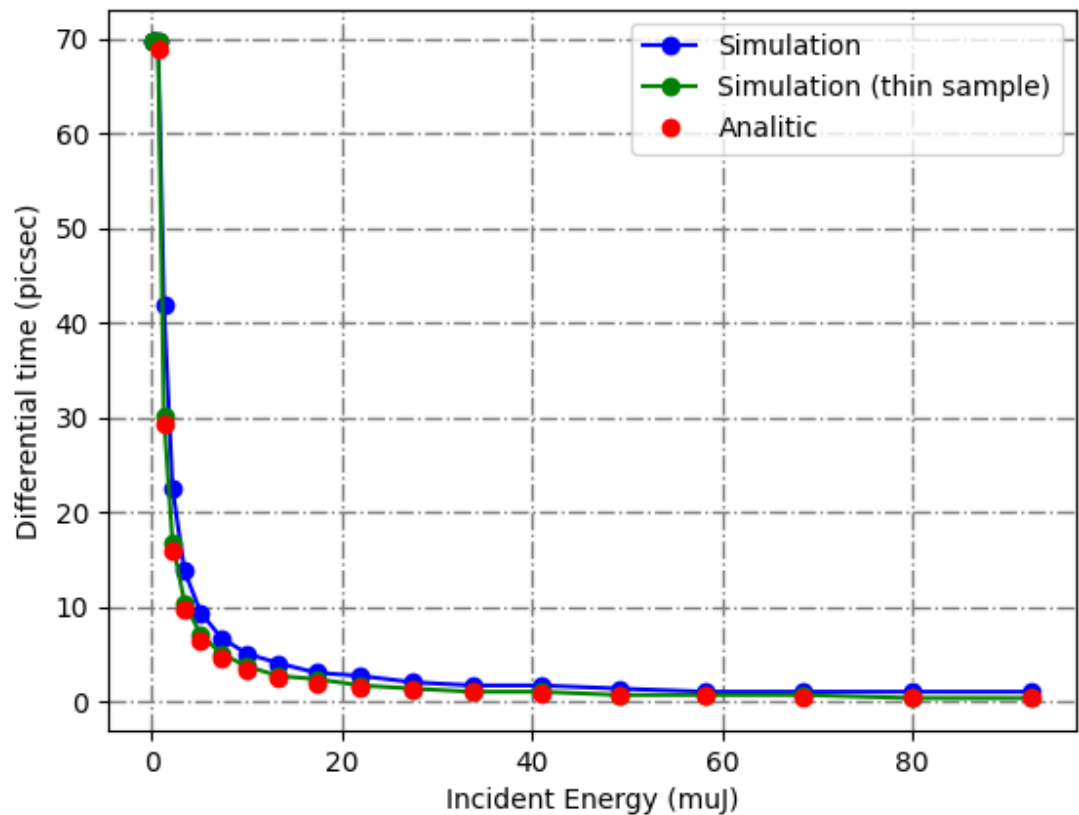


Рисунок 7. Зависимость дифференциального момента переключения для Синглет-Синглетного случая

Дифференциальный момент в Синглет-Синглетном случае допускает нахождение аналитического решения, которое вычисляется по формуле (16). Аналитическое решение находится в приближении тонкого образца, поэтому если мы численно берем условие на равенство моментов в первом слое, то оно должно совпасть, что и видно на графике. Численное решение в приближении толстого образца смещено вправо, что следует из того, что в этом случае у нас поглощает каждый слой и момент переключения суммарный во всем образце происходит позднее.

### 3.2.1.2 Интегральный момент переключения

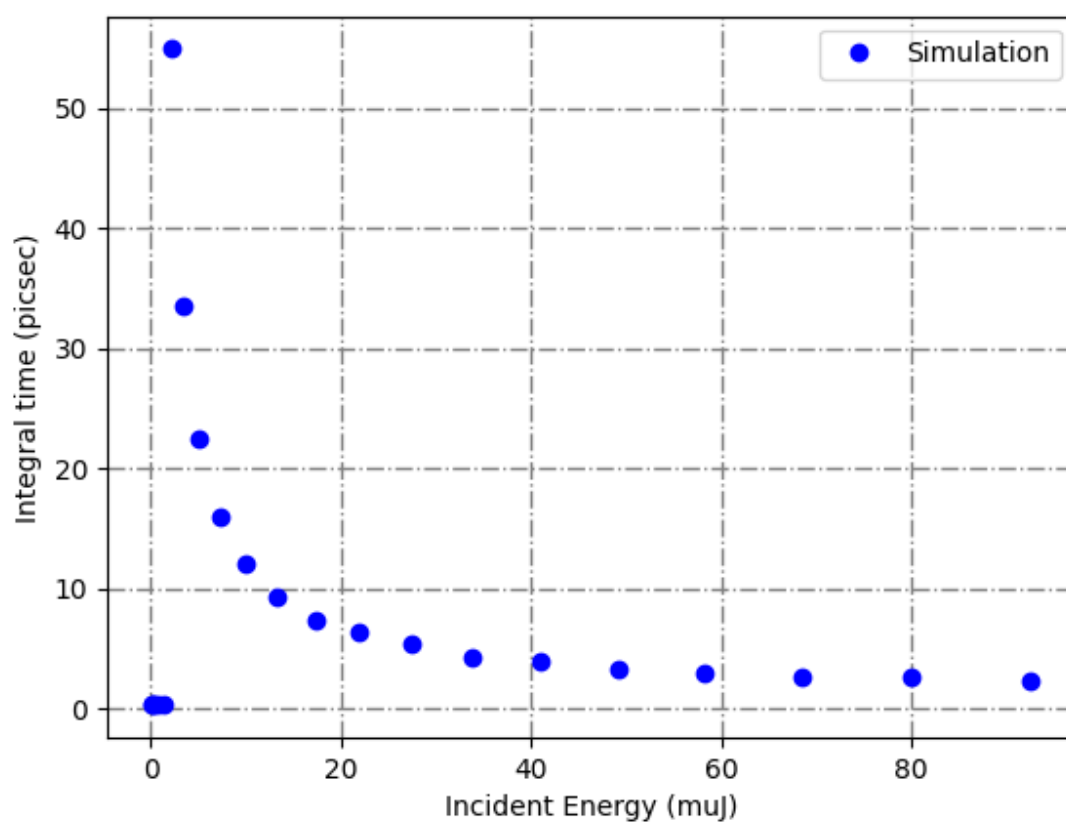


Рисунок 8. Зависимость интегрального момента переключения для Синглет-Синглетного случая

### 3.2.2 Триplet-триpletный случай

#### 3.2.2.1 Дифференциальный момент переключения

##### 3.2.2.1.1 $k_{TS} = 0$

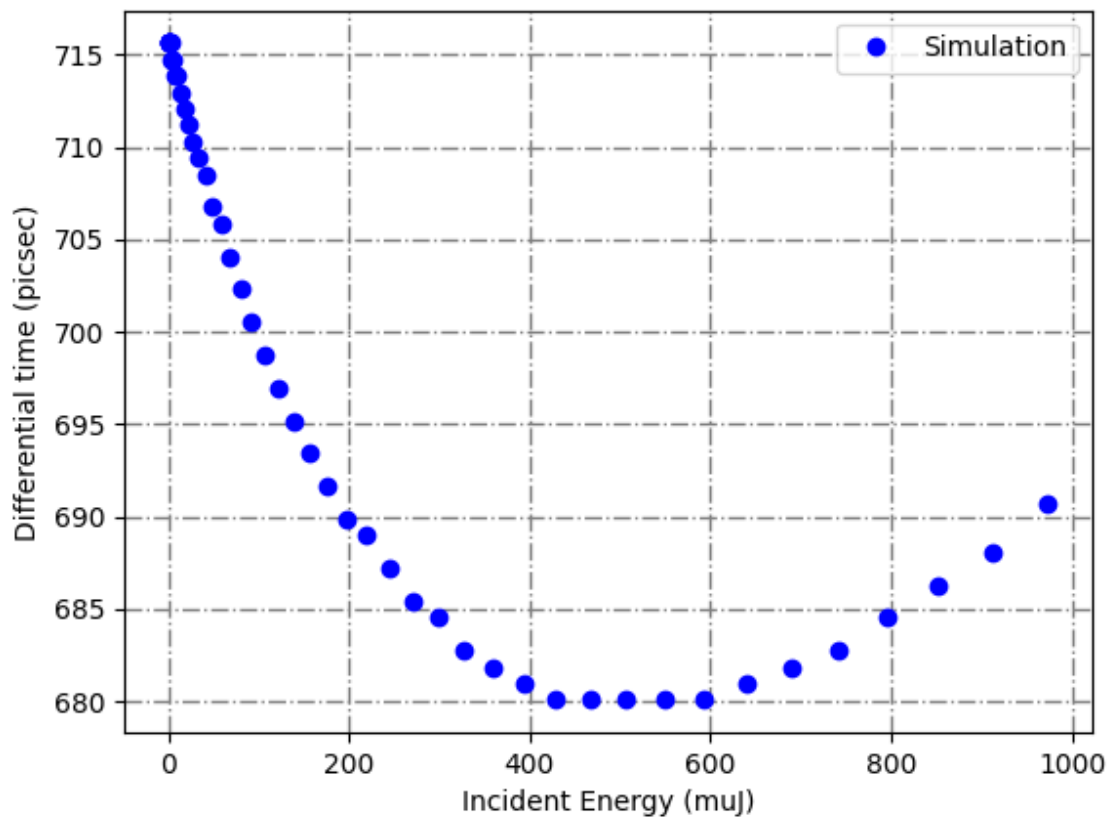


Рисунок 9. Дифференциальный момент переключения для случая  $k_{TS} = 0$

### 3.2.2.1.2 $k_{s0} = 0$

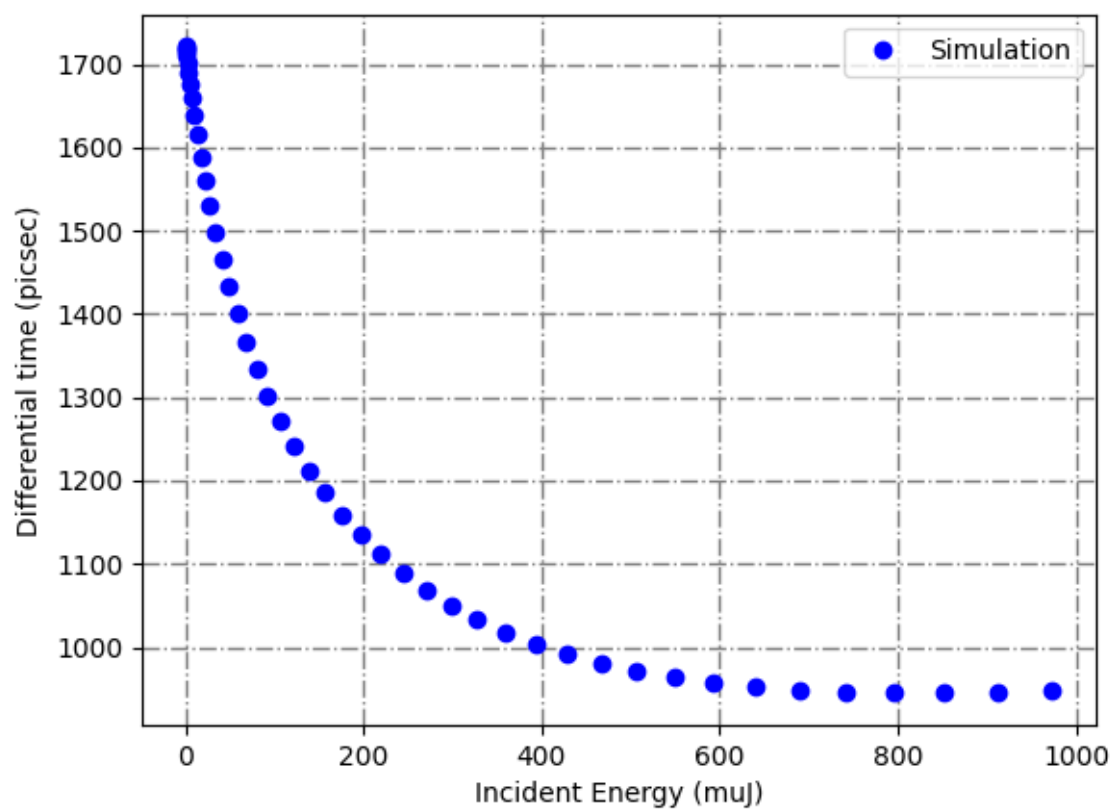


Рисунок 10. Дифференциальный момент переключения для случая  $k_{s0} = 0$

### 3.2.2.1.3 $k_{TS} = 0$ и $k_{so} = 0$

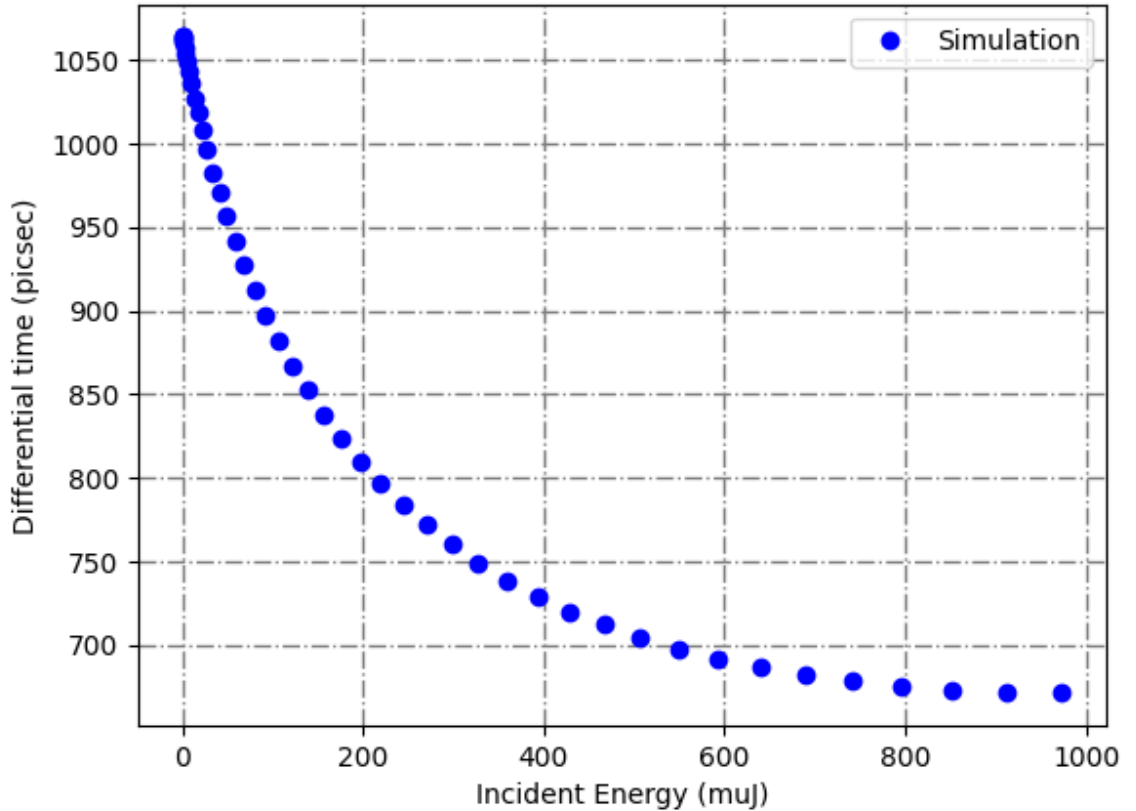


Рисунок 11. Дифференциальный момент переключения для случая  $k_{so} = 0$  и  $k_{TS} = 0$

### 3.3 Зависимость населенностей в различных частях образца и интенсивностей падающего излучения на выходе из образца при различных интенсивностях падающего излучения.

Рассмотрим кривую зависимости интегрального коэффициента пропускания, представленную на Рис. 12. Рассмотрим точки, принадлежащие различным участкам данной кривой при  $I_{in} = 0.08 \mu J, 10 \mu J, 33.7 \mu J, 68.5 \mu J$ . В первом случае (Рис. 13) излучение достаточно мало, поглощение происходит за счет сечения основного состояния, излучение на выходе лишь немного поглощается, зависимость населенностей практически не меняется во всех слоях образца. Во втором случае (Рис. 14) мы находимся в участке, где начинает наблюдаться явление наведенного поглощения. В первом же слое наблюдается момент, при котором  $n_{s1} = n_{s0}$  (дифференциальный момент переключения поглощения за счет основного состояния и за счет первого возбужденного). В середине и в конце образца поглощение еще происходит в обычном режиме, наблюдается уже более значительное уменьшение выходящего излучения из образца. В третьем случае (Рис. 15) мы приближаемся к области минимального значения пропускания. В первом слое уже заметно заселение уровня  $S_2$ , в середине образца наблюдается переключение на поглощение за счет первого возбужденного уровня, в конце образца все еще обычный режим поглощения, кривая излучения еще больше проседает вниз. Наконец, в последнем случае (Рис. 16), мы находимся в области

минимального значения коэффициента пропускания. В этом случае видно, что уже во всех слоях происходит переключение механизма поглощения.

Также важным для рассмотрения является случай при больших интенсивностях (Рис. 17). Известно, что в Синглет-Синглетном случае можно пронаблюдать явление просветления. На Рис. 12 видно, как кривая начинает загибаться вверх. Это происходит за счет того, что все электроны забрасываются вверх и поглощения за счет основного и первого возбужденного состояния не происходят. На Рис. 17 видно, что во всех трех слоях населенность  $n_{s2}$  начинает значительно преобладать над населенностью  $n_{s1}$  и  $n_{s0}$  и видно увеличение излучения на выходе из образца.

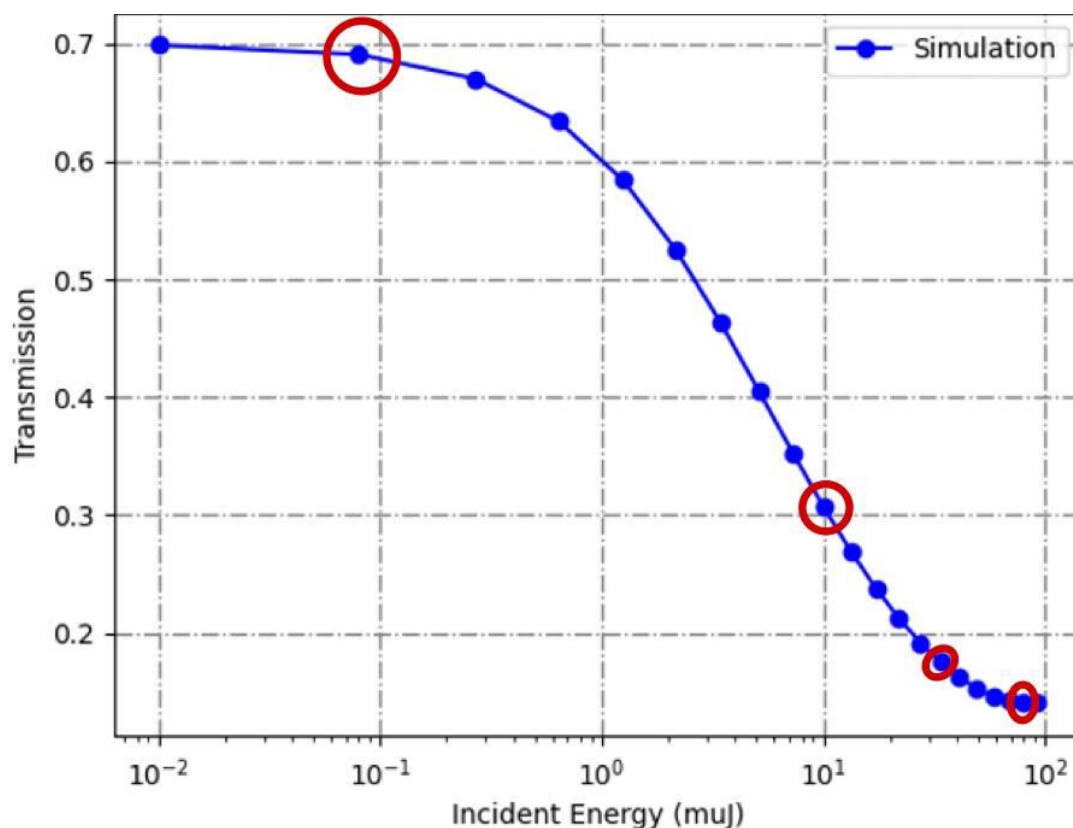


Рисунок 12. Кривая интегрального коэффициента пропускания от интенсивности падающего излучения. Красным выделены значения интенсивностей, при которых мы будем сравнивать динамику населенностей и интенсивность на выходе. ( $I_{in} = 0.08 \mu J$ ,  $10 \mu J$ ,  $33.7 \mu J$ ,  $68.5 \mu J$ )

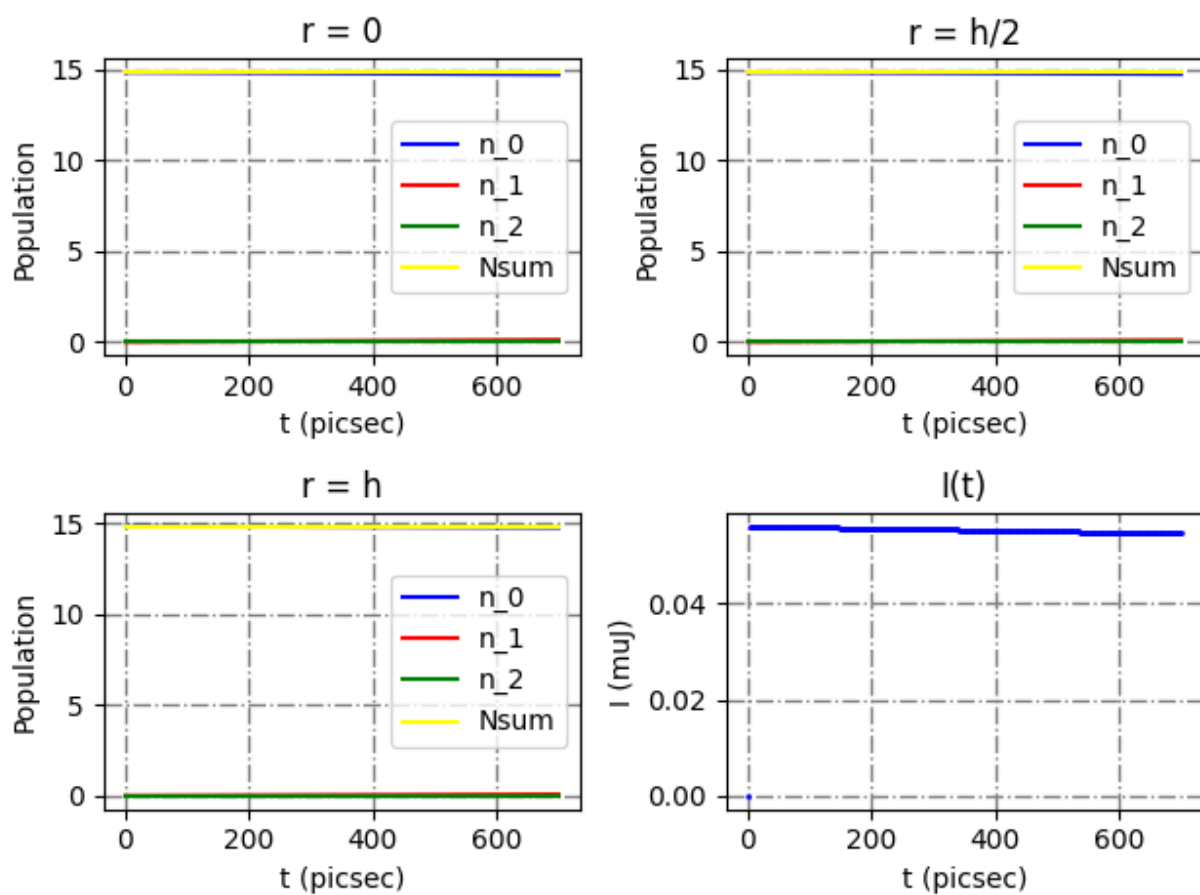


Рисунок 13.  $I_{\text{in}} = 0.08 \mu\text{J}$



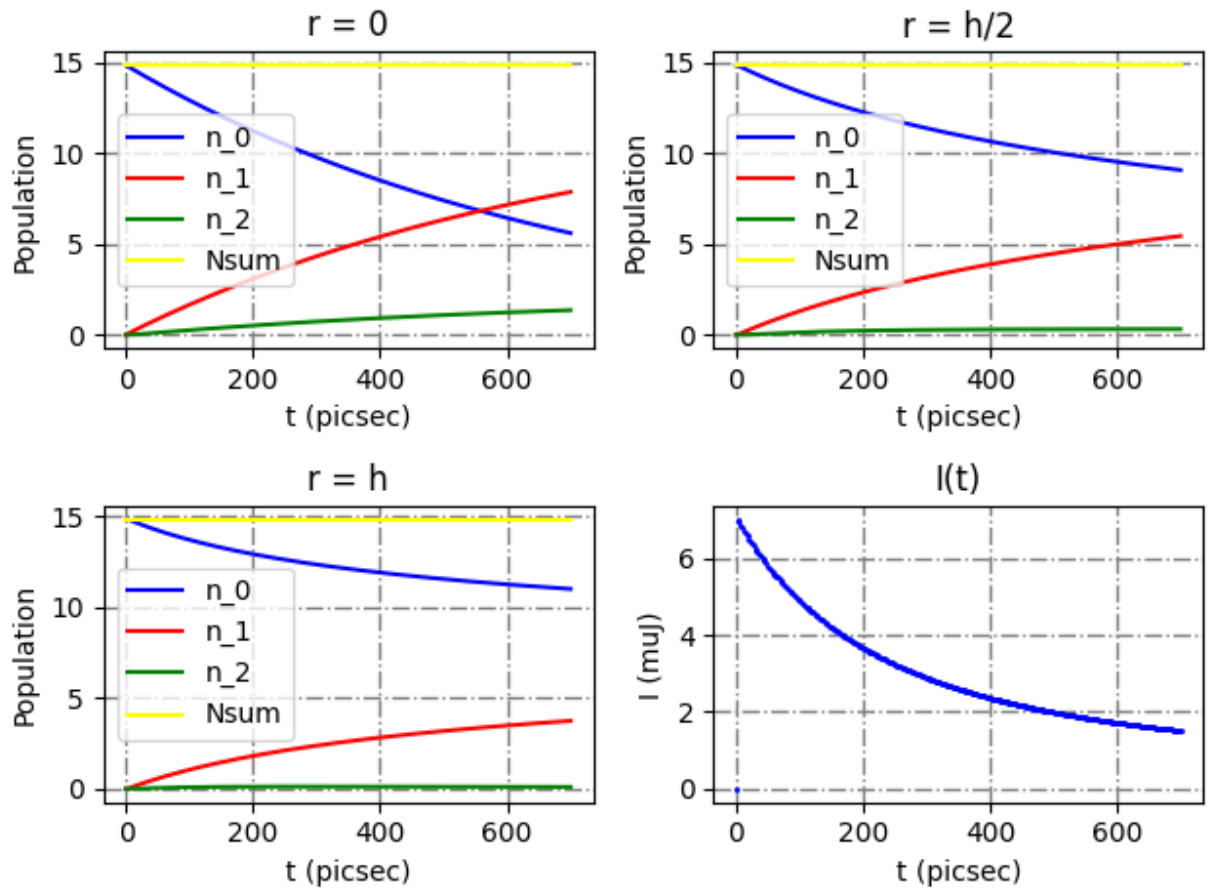


Рисунок 14.  $I_{in} = 10 \mu J$

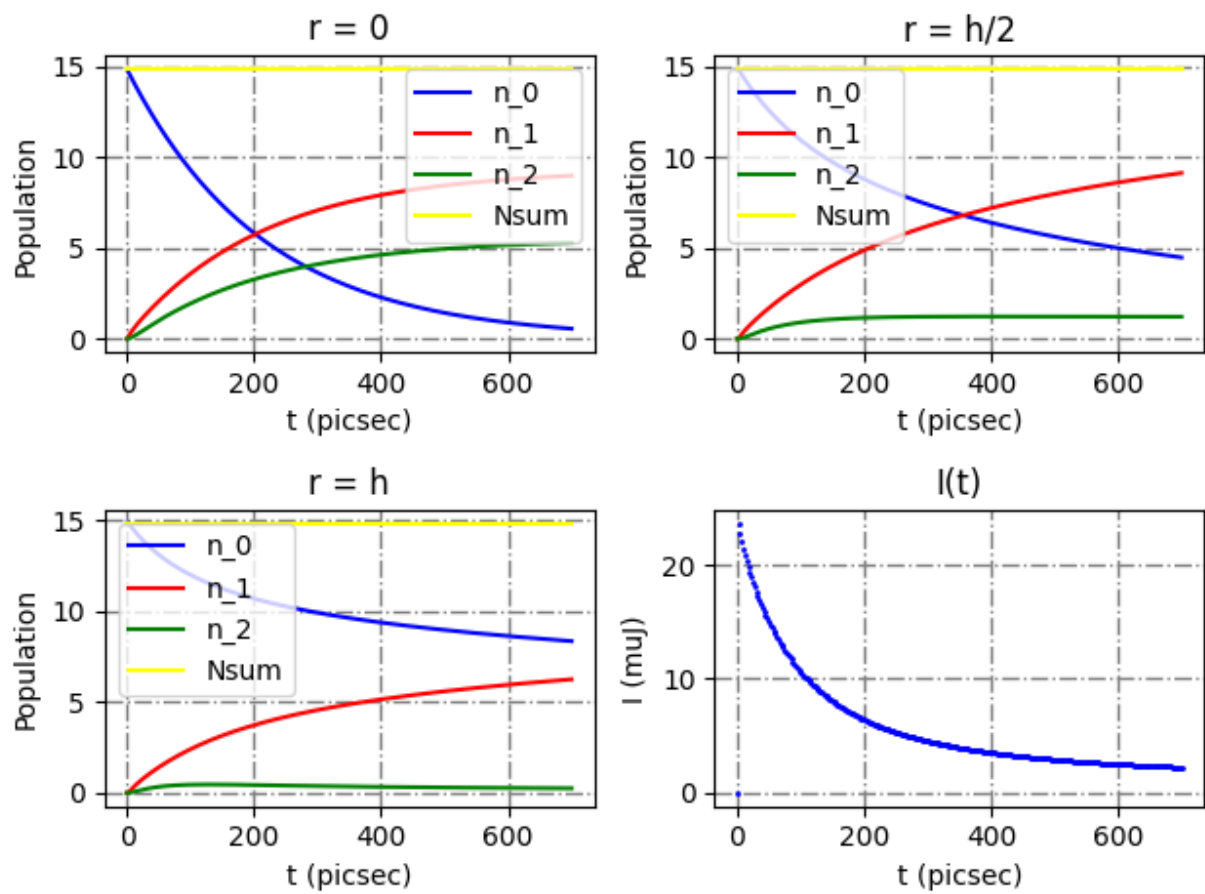


Рисунок 15.  $I_{in} = 33.7 \mu A$

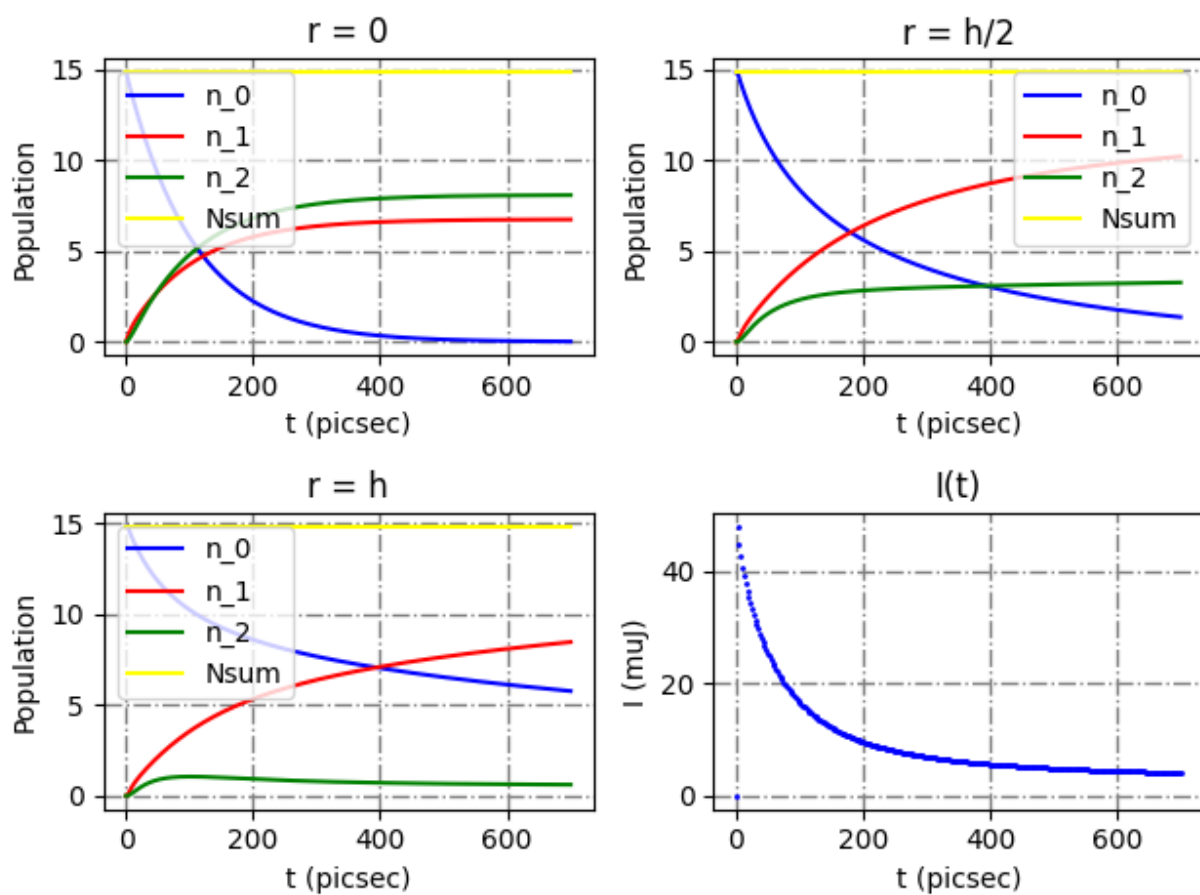


Рисунок 16.  $I_{in} = 68.5 \mu J$

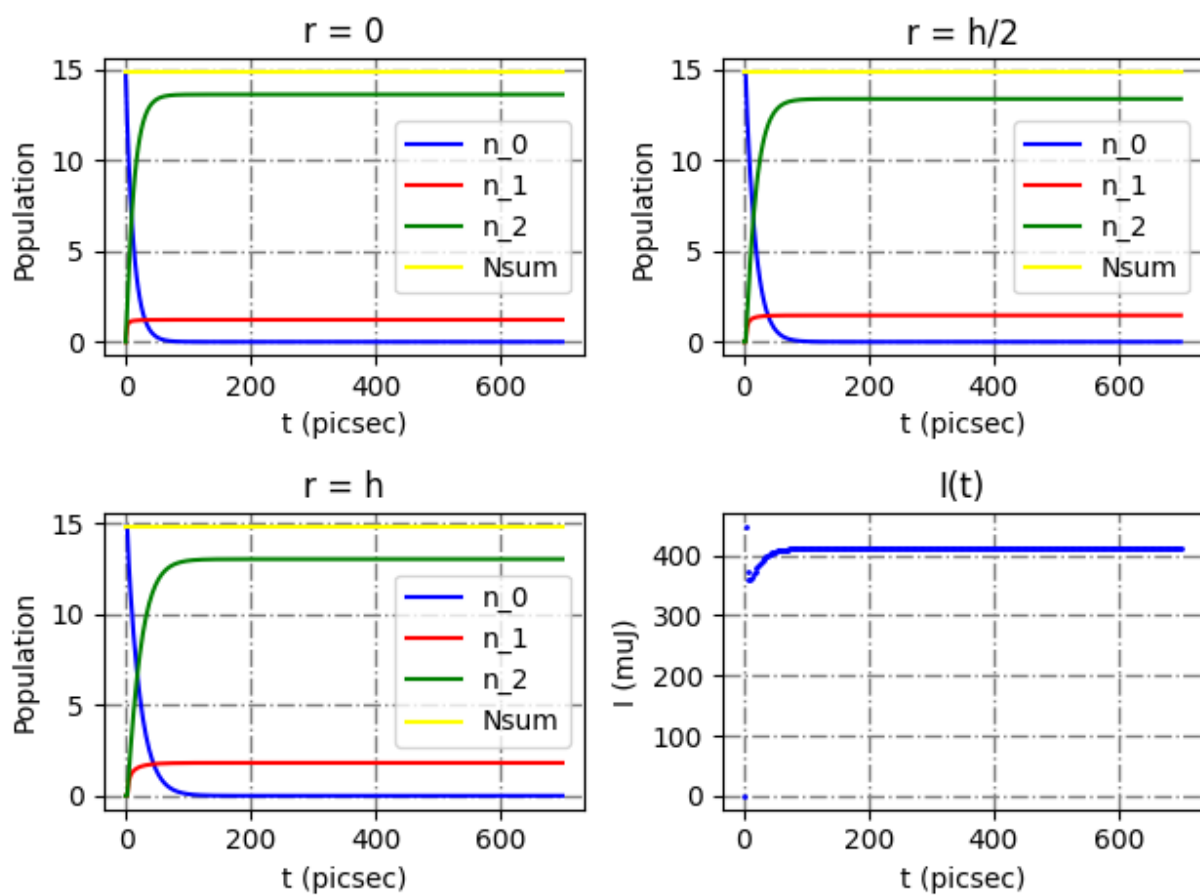


Рисунок 17.  $I_{in} = 640 \mu A$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, была подготовлена численная модель, описывающая явление наведенного поглощения лазерного излучения органическими соединениями для пикосекундных и наносекундных импульсов. Данная модель была написана со следующими приближениями: на входе задавался импульс прямоугольной формы, мы рассматривали только распространение излучения вдоль образца, не учитывая его рассеяния в поперечных направлениях, было использовано упрощенное уравнения распространения излучения, без учета слагаемого, содержащего производную по времени.

Данная модель была верифицирована при помощи сравнения со статьей [4]. Было получено, что кривая численного решения сдвинута параллельным переносом влево. Данное отличие происходит вследствие того, что при расчете коэффициента перехода от потока падающего излучения к интенсивностям присутствует параметр Гауссова пучка.

Также были получены зависимости дифференциальных моментов переключения режимов наведенного поглощения (синглетного, триплетного) для Триплет-Триплетного случая, интегральных и дифференциальных моментов включения режима наведенного поглощения в Синглет-Синглетном случае. Дифференциальный момент был сравнен с аналитическим значением и численным в приближении тонкого образца. Аналитическое решение сошлось с численным при учете только первого слоя (тонкий образец), дифференциальное отличается сдвигом вправо, что логично, ведь означает, что в случае толстого образца момент переключения, рассчитанный суммарно в каждом слое, наступает позднее.

Также были выполнены расчеты зависимостей населенностей от времени в первом и последнем слое, а также в середине образца и потока выходящего излучения от времени на выходе из образца при различных значения интенсивностей падающего излучения. Также при большой интенсивности позволило пронаблюдать явление просветления в Синглет-Синглетном случае.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Optical limiting and pulse reshaping of picosecond pulse trains by fullerene C60 [Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2009]
2. Optical properties of aminophenoxy substituted phthalocyanines and covalent linkage conjugates to cadmium telluride quantum dots interacting with picosecond pulse trains [Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry, 2021]
3. Numerical analysis on optical limiting performance of a series of phthalocyanines for nanosecond pulses [ATOMIC, MOLECULAR AND OPTICAL PHYSICS, 2012]
4. Dynamics of optical limiting in heavy-atom substituted phthalocyanines [Organic and Biological Optoelectronics, 1993]

## **ПРИЛОЖЕНИЕ А**