

Este exemplar corresponde a redação final
do tese defendida pela aluna Silvania Felix Pereira
no 24 Jan. 1985 e aprovado pela Comissão Julgadora

Alv Kiel

Presidente do Banco Julgador

25 Jan. 1985

"INSTRUMENTAÇÃO E ESTUDO DE LASERS DE CORANTE
E APLICAÇÕES EM ÓPTICA NÃO-LINEAR"

por: *Silvania Felix Pereira*

Orientador: *Prof. Dr. Alvin Elliot Kiel*

Tese apresentada como pré-requisito para
a obtenção do Título de Mestre em Física
pela Universidade Estadual de Campinas.

janeiro/85

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A primeira impressão foi uma sala alta, sem janelas. "Este é o laser, aquele é o espectrômetro, estes são os detectores, fontes ..." - todos com placas dizendo "DANGER", "HIGH VOLTAGE". Havia bancadas e armários cheios de corantes, pipetas, seringas, componentes eletrônicos, lentes, espelhos e muitas outras coisas. Lá estavam também três pessoas simpáticas: dois professores e um técnico que sempre tiveram paciência em me ensinar e ajudar a resolver todos meus problemas e dúvidas.

Nesta sala, o Laboratório de Laser de Corante e Óptica Não-Linear, e com a ajuda dos professores Kiel e Hugo e do Waldemar, pude escrever este trabalho que entrego a vocês com muito carinho.

Silvania

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer a imensa ajuda, o apoio e os ensinamentos dos professores Kiel e Hugo, sem os quais este trabalho não teria sido possível. Também ao técnico Waldemar, pela sua dedicação.

Agradeço ao meu irmão Junior pela sua paciência e capricho em confeccionar os desenhos da minha tese.

Finalmente, aos meus pais, irmãos, professores, amigos e companheiros, obrigada pelo apoio e carinho que muito me ajudaram.

RESUMO

Este trabalho procura discutir vários problemas relacionados com a área de lasers, espectroscopia e óptica não-linear.

Iniciamos com um estudo de lasers de nitrogênio, que é uma fonte muito útil em espectroscopia. Descrevemos e apresentamos as características e resultados dos testes de várias montagens de mini-lasers de nitrogênio construídos no nosso laboratório.

O segundo capítulo é dedicado aos corantes e lasers de corantes. Discutimos as propriedades e características de várias classes de corantes, e mostramos vários espectros de absorção e emissão de fluorescência obtidos no laboratório. Mostramos também vários sistemas de lasers de corante bombeados com laser de nitrogênio, com resultados experimentais de nossos testes.

No último capítulo descrevemos uma aplicação de nosso laser de corante com amplificador de corante no campo de óptica não-linear; analisamos especificamente uma experiência de mistura de ondas num corante saturável. Apresentamos uma teoria não perturbativa de criação de "redes transientes" e comparamos com nossos resultados experimentais.

ABSTRACT

In this work, we discuss several related topics in the area of lasers, spectroscopy and non-linear optics.

We begin with a study of Nitrogen lasers, a very useful device for spectroscopy. We describe several systems of "Nitrogen mini-lasers" which we constructed and present the important characteristics of these lasers determined in our tests.

The second chapter is devoted to dyes and dye lasers. We discuss the main characteristics of several classes of dyes and present spectral data obtained in our laboratory. We also analyze several nitrogen pumped dye laser configurations and give the results of our experimental studies of these systems.

In the final chapter, we describe an application of our final dye laser-dye amplifier system to a problem in non-linear optics; specifically we analyze an experiment involving mixing of three or more waves in a saturable dye. We present a non-perturbative theory of the creation of "transient gratings" and compare our experimental results with the theory.

	Pag.
II.5 - Lasers de Corante	45
II.5.1 - Equações de taxa e Características Gerais dos Lasers de Corante	48
II.5.2 - Configurações de Lasers de Corante Pulsados, Bombeados com Laser de Nitrogênio	54
Bibliografia e Referências do Capítulo II	64
CAPÍTULO III	
MISTURA DE DUAS ONDAS NUM ABSORVEDOR SATURÁVEL	
III.1 - Introdução	66
III.2 - Absorção Saturável	67
III.3 - Mistura de Duas Ondas num Corante Absorvedor Saturado	70
III.4 - O Absorvedor Saturável DODCI	75
III.5 - Descrição e Montagem do Experimento da Rede de População no DODCI	80
Bibliografia e Referências do Capítulo III	88

I.2 - Aspectos Gerais do Laser de Nitrogênio

Os lasers de nitrogênio são pulsados, com meio ativo gasoso e emitem radiação no ultravioleta com comprimento de onda de 3371 Å. Esta emissão é resultante do decaimento do estado excitado $C^3\pi_u$ para $B^3\pi_g$ da molécula de nitrogênio, de acordo com a curva de energia potencial da figura I.1 [11, 12].

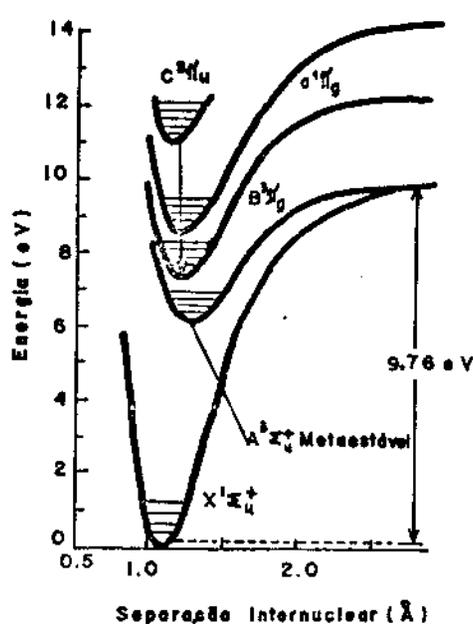


Fig. I.1 - Curvas de energia potencial da molécula de nitrogênio

Para que possa haver emissão laser devemos provocar inversão de população para o estado $C^3\pi_u$. O tempo de vida deste estado é de aproximadamente 40 ns a baixas pressões, mas pode diminuir consideravelmente a pressões mais altas (< 5 ns a 1 atm.) [26, 27]. A excitação do gás deverá ser feita num tempo menor que este tempo de vida, necessitan

do de pulsos de rápida subida. Uma característica importante dos lasers de nitrogênio é o alto ganho óptico, onde não há necessidade de espelhos para realimentação: a emissão espontânea amplificada e estreitada espectralmente no meio ativo dá um pulso de luz parcialmente coerente e colimado ao longo da cavidade. Tecnicamente, este comportamento é muito benéfico, pois torna o alinhamento do laser muito fácil. Em sistemas práticos, coloca-se um espelho num dos extremos da cavidade para melhorar a pureza espectral e colimação, e também abaixar o limiar da oscilação [3, 10]. Com esta configuração e descarga típicas (< 1 ns) a duração do pulso de saída ficará entre $\frac{L}{c}$ e $\frac{2L}{c}$, onde L é o comprimento da cavidade e c é a velocidade da luz no meio [13, 14].

O sistema convencional utilizado para excitar o nitrogênio consiste na aplicação de um campo elétrico perpendicular à direção da emissão estimulada, chamado comumente de bombeamento transversal. Para conseguirmos descargas em tempos curtos, utilizamos chaves rápidas em conjunto com capacitores ou linhas de transmissão.

Os primeiros lasers de nitrogênio operavam a baixas pressões ($< 0,05$ atm.) e possuíam cavidades longas (entre 1 e 2 m de comprimento). Com o passar do tempo foram sendo estudados diversos parâmetros dos lasers, tornando possíveis os modelos simplificados e de alta potência (> 1 MW) que temos atualmente. Os principais fatores que influem na potência de saída são:

- densidade de corrente elétrica no canal do laser: determinada pela voltagem entre os eletrodos, impedância do plasma e pela área limitada pelo contorno dos eletrodos. Es

te último pode ser otimizado para um dado sistema de descarga;

- o valor da razão entre o campo elétrico e pressão (E/p): experimentalmente, verifica-se que esta razão é ótima para $E/p = 15,2 \text{ KV/mm./atm.}$ [28]. Os parâmetros envolvidos são a voltagem e o espaçamento entre os eletrodos, e a pressão no canal;

- tempo de subida da voltagem entre os eletrodos: determinado pelo tempo de subida da chave e pela indutância do circuito.

Existem hoje várias maneiras de se melhorar a descarga no gás. Uma das mais utilizadas é a pré-ionização, que são pulsos de corona com a função de iniciar e estabilizar a descarga. Este recurso tornou possível o estabelecimento de descargas uniformes à pressão atmosférica. Qualitativamente a função deste pulso de corona é fotoionizar a região entre os eletrodos criando condições para uma descarga uniforme. Na prática, utilizam-se lâminas na direção dos eletrodos, fios, malhas metálicas, entre outros [15 a 18]. O principal motivo de se desenvolver lasers de nitrogênio a pressões mais altas é o aumento considerável na potência de saída, permitindo sua miniaturização. Atualmente vemos reportados modelos com canais de alguns milímetros, sendo geralmente constituídos por eletrodos principais, lâminas de pré-ionização, circuitos de baixa impedância tipo Blumlein (vamos discutí-lo na próxima seção). A duração temporal do pulso neste caso deve ser $\leq 1 \text{ ns}$ devido à curta duração da inversão do meio à pressão atmosférica [8,9].

I.3 - Sistemas de Lasers de Nitrogênio

Os primeiros sistemas de lasers de nitrogênio, por exemplo, o modelo utilizado por Leonard e Gerry [2, 3] apresentaram um canal de dois metros de comprimento com eletrodos segmentados, onde o campo elétrico era aplicado perpendicularmente à direção da emissão laser, e possuía uma potência de saída de 300 KW. Mais tarde, surgiram modelos que utilizavam linhas planas de transmissão, chaves rápidas, a pressões mais altas, aumentando a potência do pico para valores da ordem de 2,5 MW [14] .

Seguindo as idéias e teorias dos vários trabalhos já citados, vamos apresentar nesta secção dois modelos que montamos no nosso laboratório. Nosso principal objetivo era que este laser fosse simples, pequeno, cuja construção fosse acessível aos nossos recursos. Construimos e testamos dois circuitos diferentes, que foram:

- circuito Blumlein, com capacitores planos, tipo linha de transmissão;

- circuito com capacitores discretos.

Em ambos sistemas utilizamos uma fonte de alimentação de 30 KV, 50 mA, contínua; para controlar a frequência de disparo da chave, um gerador de pulsos de alta tensão com repetição variável; e o vácuo no canal foi feito com uma bomba mecânica.

Vamos discutir agora os vários componentes do laser e também uma análise dos circuitos, seguido dos resultados experimentais.

I.3.1 - A Chave ("Spark-Gap")

Como já vimos anteriormente, o circuito do laser de nitrogênio possui um sistema de chaveamento responsável pela transmissão de pulsos rápidos de alta tensão aos eletrodos do laser. Nós construímos um spark-gap com formato cilíndrico, cujo corte transversal se encontra na figura I.2.

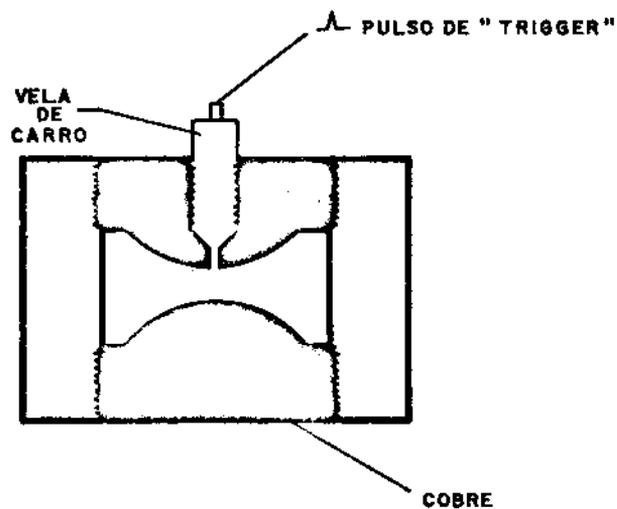


Fig. I.2 - Desenho do spark-gap. (Secção transversal)

Os eletrodos de cobre e o suporte de resina epoxídica foram confeccionados na Oficina Mecânica do nosso departamento. A vela de carro foi modificada de forma que possui somente um eletrodo. O spark-gap funciona de duas formas:

- sem gatilho: aplicamos uma tensão contínua no catodo e injetamos nitrogênio sob pressão (entre 1 e 4 atm) entre os eletrodos. A diferença de potencial ioniza o gás até

um valor onde ocorre a ruptura, curto-circuitando os eletrodos;

- com gatilho: este recurso é necessário para sincronizar a frequência de disparo. Além da tensão no catodo, aplicamos um pulso de tensão (com repetição controlável) na vela de carro, cuja finalidade é ionizar a região próxima ao anodo, induzindo o rompimento.

O valor da tensão de ruptura do spark gap é um parâmetro importante, pois é esta tensão que será transmitida aos eletrodos do laser. Ela depende essencialmente do formato dos eletrodos, da distância entre eles e da pressão do gás. Os eletrodos são esféricos, com raio de curvatura de 5 mm e estão separados por uma distância de 2 mm. Com estes parâmetros fixos, medimos a tensão de ruptura em função da pressão e obtivemos os resultados da figura I.3. (com o gás N_2).

Como podemos observar, a curva é linear, e o coeficiente angular da reta é igual a 7 KV/atm para uma distância de 2 mm. Temos portanto que a tensão de ruptura pode ser determinada através da relação dada por 3,5 KV/mm-atm.

Outro parâmetro importante no spark gap é o tempo de subida da tensão, que de certa forma determina a rapidez do circuito. Para estimar este tempo utilizamos o circuito da figura I.4. Neste, o capacitor é carregado até o momento em que o spark gap fecha o circuito, onde aparecerá uma tensão nos resistores que aumenta de acordo com o tempo de fechamento do spark gap. A subida da tensão pode ser observada diretamente através do osciloscópio: o tempo de subida medido foi $\lesssim 2$ ns.

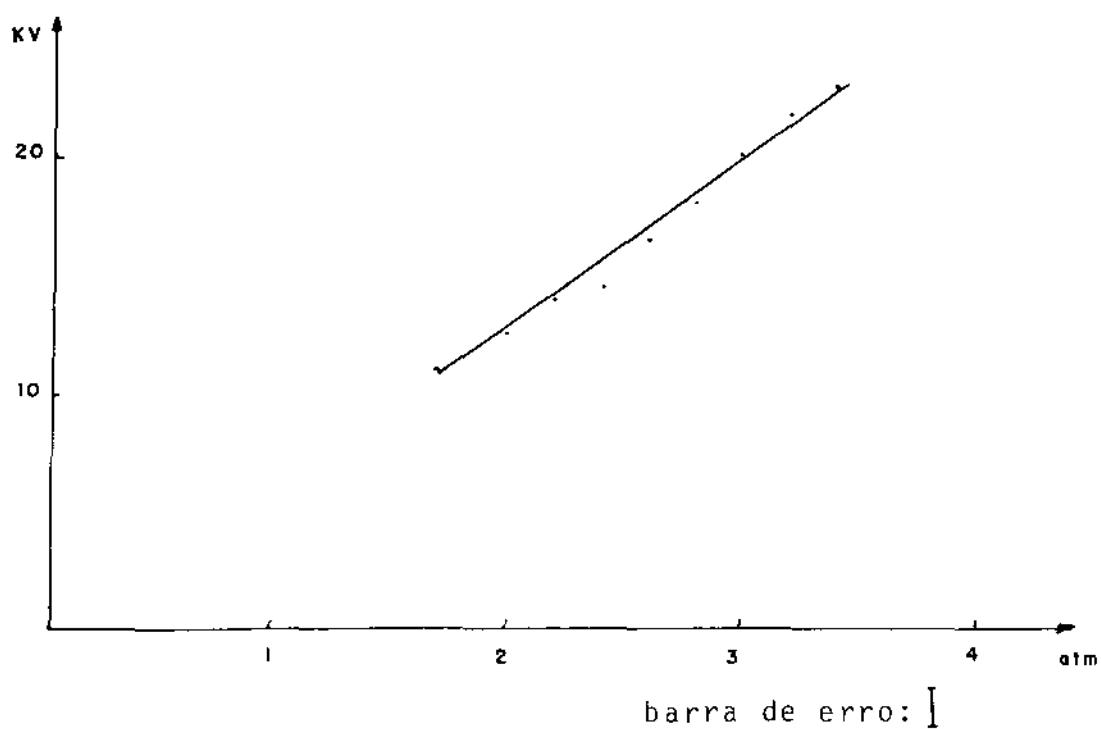


Fig. 1.3 - Medida da tensão de ruptura do spark gap em função da pressão do N_2

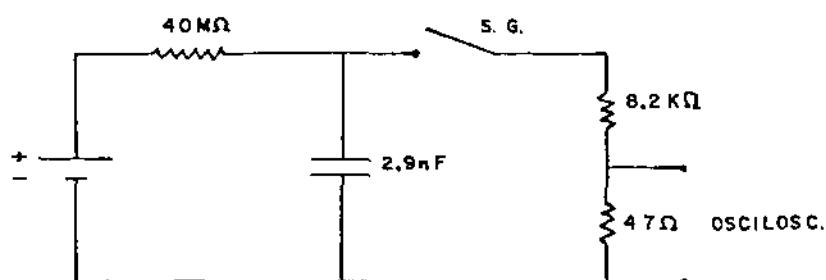


Fig. 1.4 - Esquema do circuito utilizado para medir o tempo de subida da tensão no spark gap.

O aquecimento do spark gap foi insignificante até o limite dos nossos testes, que foram com voltagens ≤ 28 KV e repetição de até 10 H_2 .

Este modelo de spark gap funciona bem, alcançando nossas expectativas. Além de seu desempenho, devemos também salienta sua simplicidade, pois pode ser construído em qualquer oficina mecânica de pequeno porte.

I.3.2 - Os Eletrodos do Laser

A excitação do nitrogênio é feita através de uma descarga rápida e transversal à emissão laser. Esta descarga ocorre entre dois eletrodos dentro de uma caixa contendo gás. Os eletrodos do nosso laser foram feitos de latão e apresentam secção transversal de acordo com a figura I.5a, medindo 15 cm de comprimento.

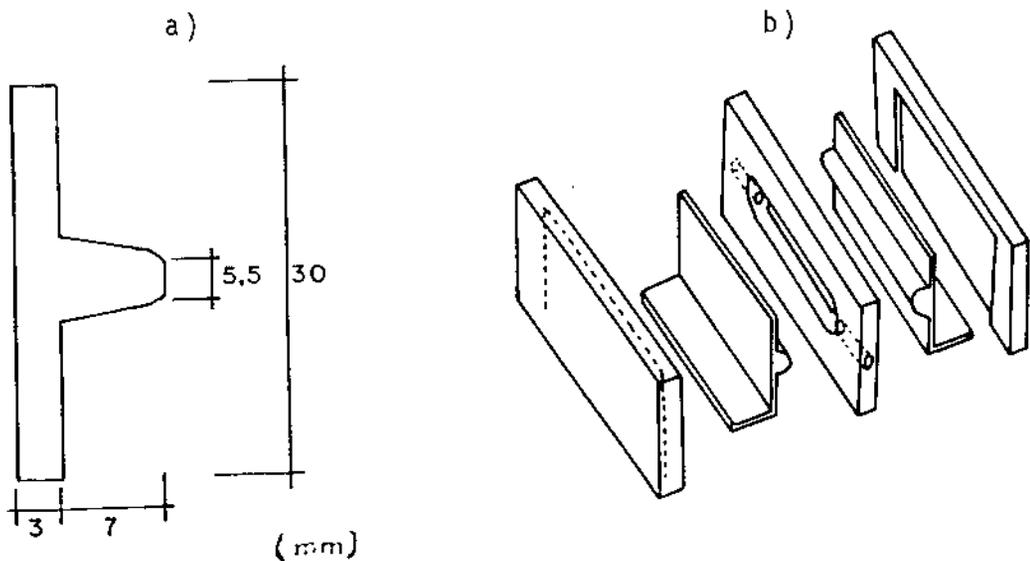


Fig. I.5 : a) Desenho da secção transversal dos eletrodos do laser.
b) Disposição dos eletrodos no canal do laser.

A distância entre os eletrodos é de 4 mm, estando apoiados numa base de acrílico que contém as conexões de entrada e saída de nitrogênio. Numa das extremidades longitudinais desta base foi colocada uma janela de quartzo (para a saída do laser) e na outra, uma janela de vidro (reflete ~ 6% do laser). Na figura I.5b podemos ver como é a montagem dos eletrodos no canal.

I.3.3 - Circuito Blumlein

O primeiro sistema de excitação que testamos foi o circuito Blumlein [14]. Este sistema consiste em dois capacitores planos, que funcionam como linha de transmissão, ligados aos eletrodos conforme a figura I.6.

Inicialmente os capacitores são carregados a uma voltagem +V. No momento em que o spark gap se fecha, um dos capacitores começa a se descarregar através do spark gap, sendo equivalente a uma onda -V viajando na linha em direção aos eletrodos. Quando esta onda encontra o circuito aberto, ela é refletida, produzindo uma diferença de potencial igual a 2 V entre os eletrodos. Se este potencial for suficiente para romper o gás, haverá corrente entre os eletrodos, e consequentemente, emissão laser.

Construímos este circuito no laboratório, onde os capacitores são placas de alumínio com dimensões de 15 x 20 cm, separadas por um filme de poliéster com espessura de 0,35 mm (que resiste nominalmente a 300 KV/mm). Para que não houvesse problemas de corona no capacitor (devido à presença de ar entre a placa e o dielétrico), revestimos o filme com

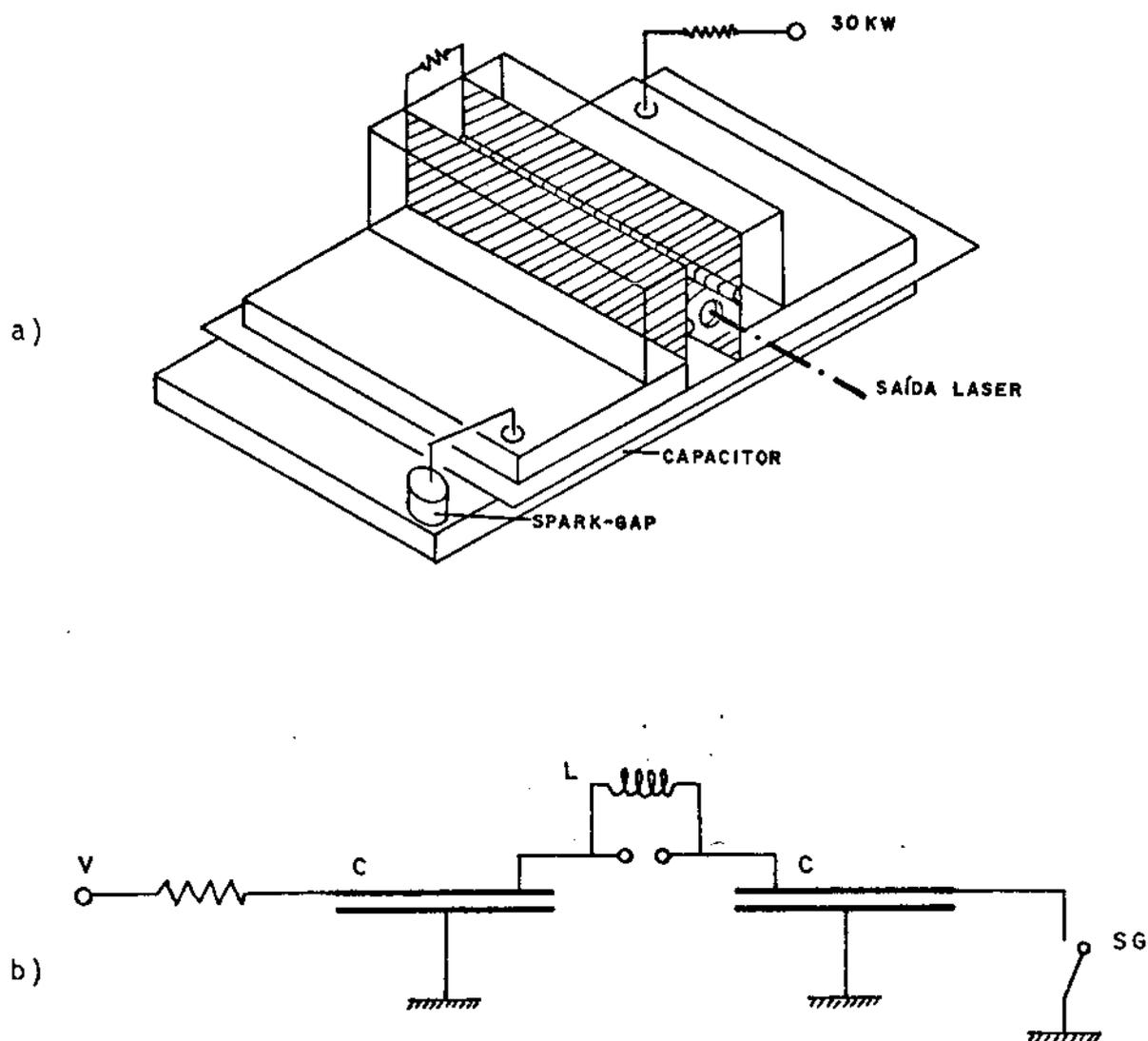


Fig. I.6 - a) Desenho da montagem do circuito Blumlein
b) Circuito equivalente

uma camada de tinta de prata e posteriormente depositamos eletroliticamente uma fina camada de cobre. A capacitância de cada capacitor é de 1,7 nF, e impedância da linha é dada por $Z = 337 \frac{d}{\sqrt{\epsilon \cdot W}} = 0,5 \Omega$, onde d é a espessura do dielétrico, W é o comprimento da linha e ϵ é a constante dielétrica relativa, igual a 2,6. A linha deve ter impedância comparável a

impedância do gás no momento do rompimento para que não haja reflexão da onda.

Na figura I.7 mostramos o circuito do gás com os controles e medidores de pressão no spark gap e no canal do laser.

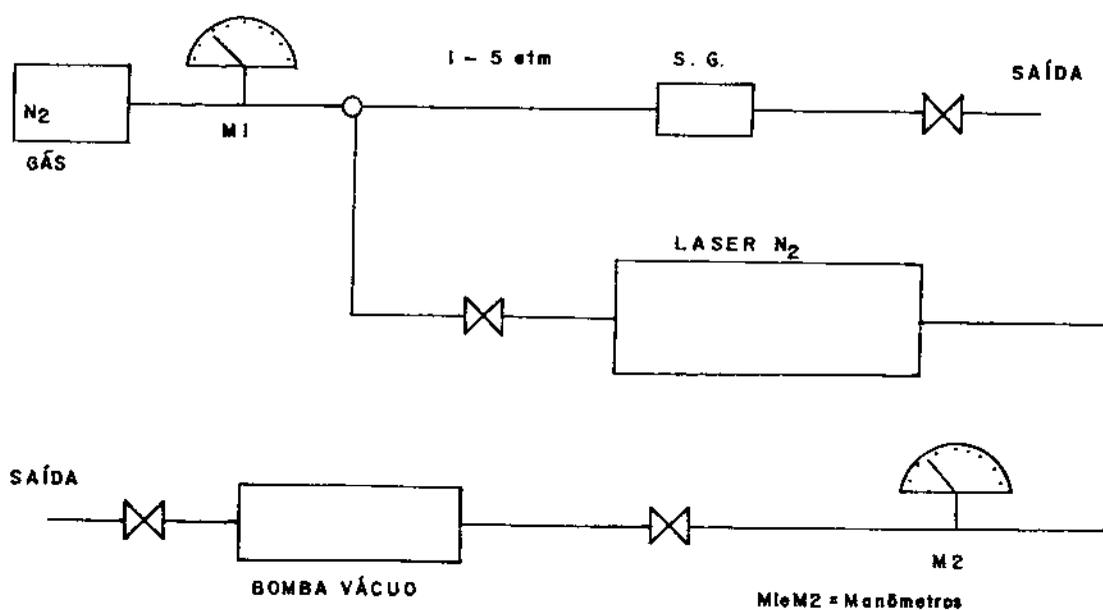


Fig. I.7 - Esquema do percurso do gás no canal do laser e no spark gap.

Obtivemos bons resultados com este sistema, sendo que as condições ótimas de operação foram:

- Pressão no spark gap = 2 atm (a voltagem de ruptura \tilde{e} de ~ 15 KV).
- Pressão no laser = 0,5 a 0,7 atm.

É de se esperar que o pulso temporal do laser te

nha uma largura t_p (à meia altura) aproximadamente igual ao tempo percurso da luz no canal, ou seja $L/c < t_p < 2\frac{L}{c}$. Para $L = 15 \text{ cm}$ e $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$, temos que $0,5 < t_p < 1 \text{ ns}$. A duração medida foi de $1,5 \text{ ns}$, mas este valor está limitado pelos tempos de resposta do detector ($\sim 1 \text{ ns}$ - KORAD KDI) e do osciloscópio ($0,8 \text{ ns}$ - TK 7904/7A19).

Os maiores problemas que este sistema apresentou foram:

- medindo a capacidade do dielétrico de resistir a altas voltagens, verificamos que o valor é menor que as especificações e igual a 85 KV/mm ;

- aparece corona ao longo do capacitor, que prejudica a descarga e danifica o dielétrico.

Na figura I.8 mostramos uma fotografia do laser em funcionamento.

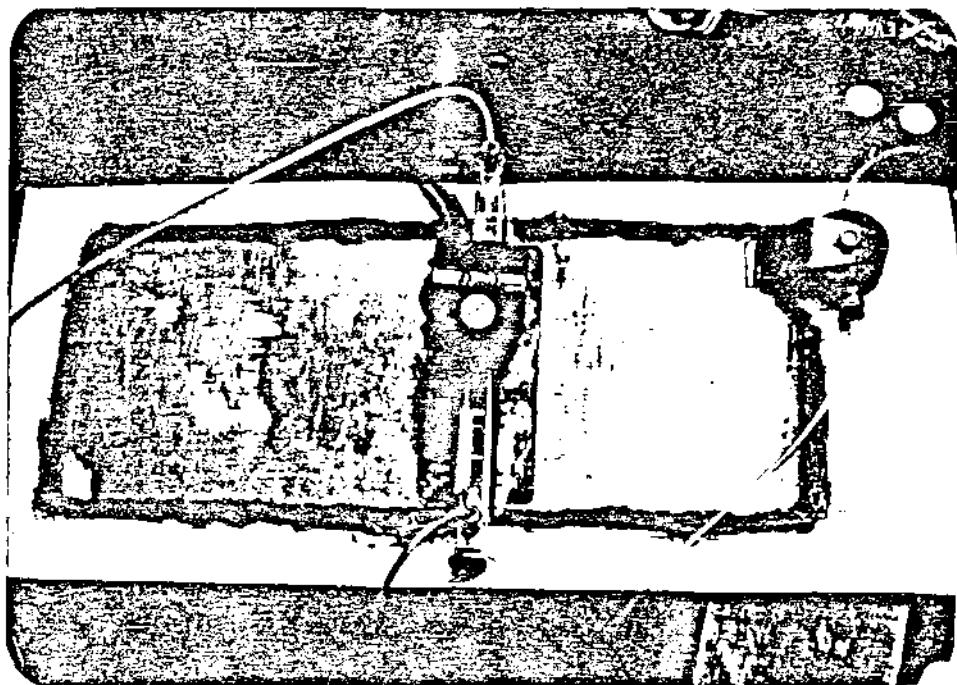


Fig. I.8 - Fotografia do laser de nitrogênio com circuito Blumlein.

Este sistema é muito viável para ser construído num laboratório devido à sua simplicidade, não necessitando de pré-ionização.

I.3.4 - Circuito com Capacitores Discretos

O segundo circuito que montamos utilizou capacitores cerâmicos dispostos conforme a figura I.9.

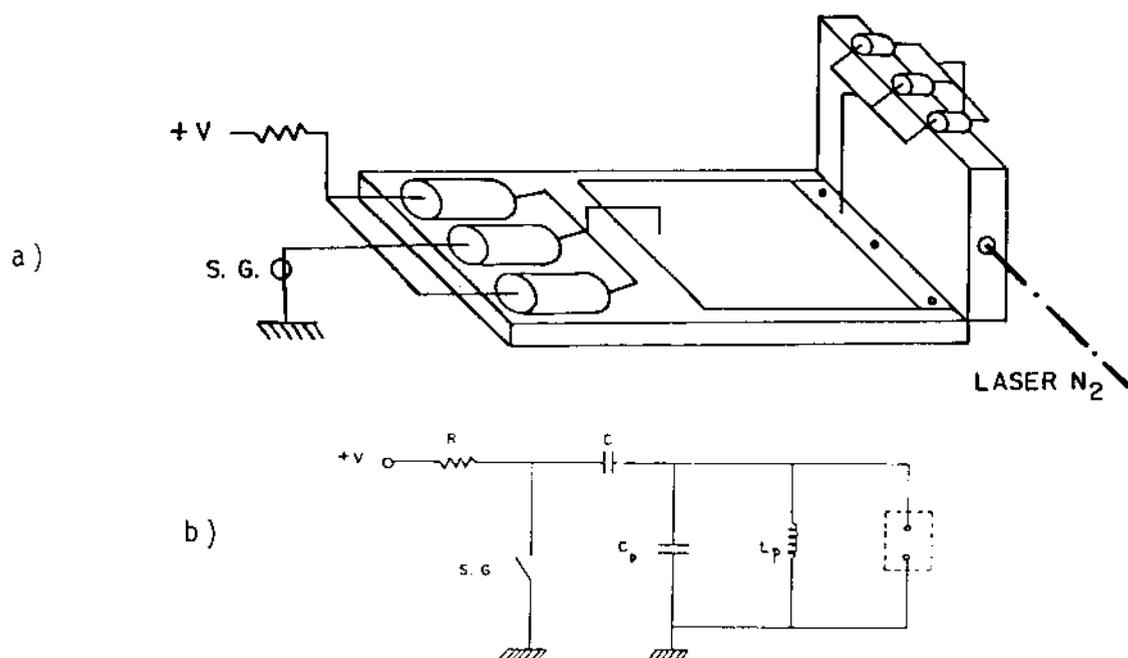


Fig. I.9 - a) Esquema da montagem do laser com capacitores discretos.

b) Circuito equivalente.

De acordo com o circuito, o capacitor C é carregado a uma tensão V_0 através do resistor R e do indutor L_p (ou resistor R_p). No momento em que o spark gap fecha o circuito, o capacitor C_p é carregado conforme o circuito da figura I.10a, onde a voltagem sobe até atingir a tensão de ruptura do gás, formando assim a descarga entre os eletrodos do laser. Resolvendo a equação do circuito, temos que a voltagem

gem em C_p é dada por

$$V(t) = \frac{V_0}{C+C_p} (1 + \cos \omega t)$$

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{LC_{eq}}}$$

C_{eq} = capacitância equivalente da associação em série de C e $C_p = \frac{CC_p}{C+C_p}$

L = indutância do spark gap + indutância dos capitores.

Vemos através desta relação que a frequência de oscilação é um fator importante, pois a condição de ressonância ($V(t)/V_0$ máxima) é dada por $\omega t = \pi$. Na prática, geralmente $C_{eq} \sim nF$, e o tempo $t \sim 1$ a 5 ns, onde desta forma temos que o circuito deve ter baixa indutância ($\sim nH$).

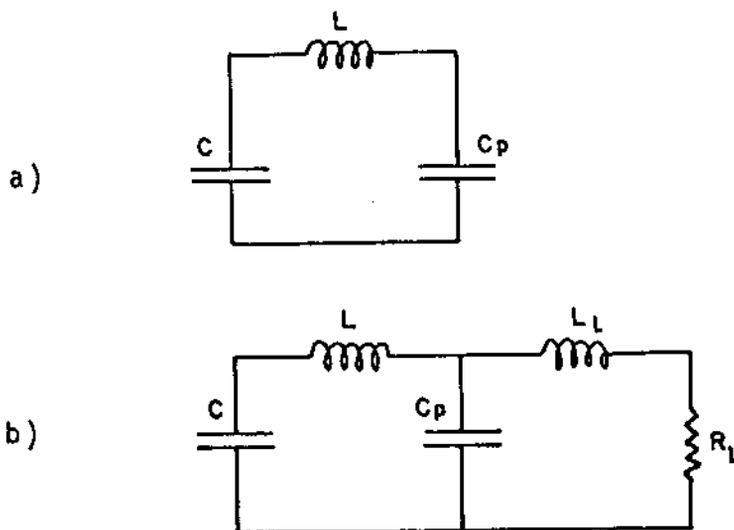


Fig. I.10 - a) Circuito de carga do capacitor C_p
b) Circuito de descarga nos eletrodos do laser

Após a ruptura do canal, o circuito equivalente é o indicado na figura 10b, onde L_ℓ e R_ℓ são a indutância e a resistência do canal do laser. Em nossa montagem, os valores dos componentes do circuito são:

$C = 3$ capacitores de 2,4 nF em paralelo (40 KV DC)

$C_p = 6$ capacitores de 300 pF em paralelo (40 KV DC)

$R_c = 10 \text{ M}\Omega$

$L_p = 56 \text{ }\mu\text{H}$ ou $R_p = 20 \text{ K}\Omega$

Para este modelo, verificamos que a voltagem de operação deve ser bem maior que no caso anterior, e a pressão do laser é um pouco menor. Chegamos a observar emissão laser a pressões até 0,8 atm., mas acima de 0,3 atm., o laser falha muito, ocorrendo formação de arcos. As condições ótimas de operação foram:

Pressão no spark gap - 2,5 a 3,5 atm. (que corresponde a voltagens de ruptura acima de 17 KV)

Pressão no canal do laser - 0,15 a 0,2 atm.

Repetição do laser : até 10 Hz

Medimos a divergência do feixe, cujo resultado foi - 4,4 m radianos, e a seção transversal do feixe é - 0,25 cm². A potência de saída (através da janela de quartzo) é da ordem de 75 KW.

Este tipo de sistema possui alguns detalhes práticos que devem ser observados, como por exemplo:

- as ligações devem ser feitas com placas planas de cobre e não com fios, para diminuir a indutância.

- todas as bordas devem ser arredondadas e cober-

tas com tinta (p.e. Gliptol) para evitar corona.

Na figura I.11 podemos ver uma fotografia da nossa montagem. As dimensões são 35 cm de comprimento e 20 cm de largura.

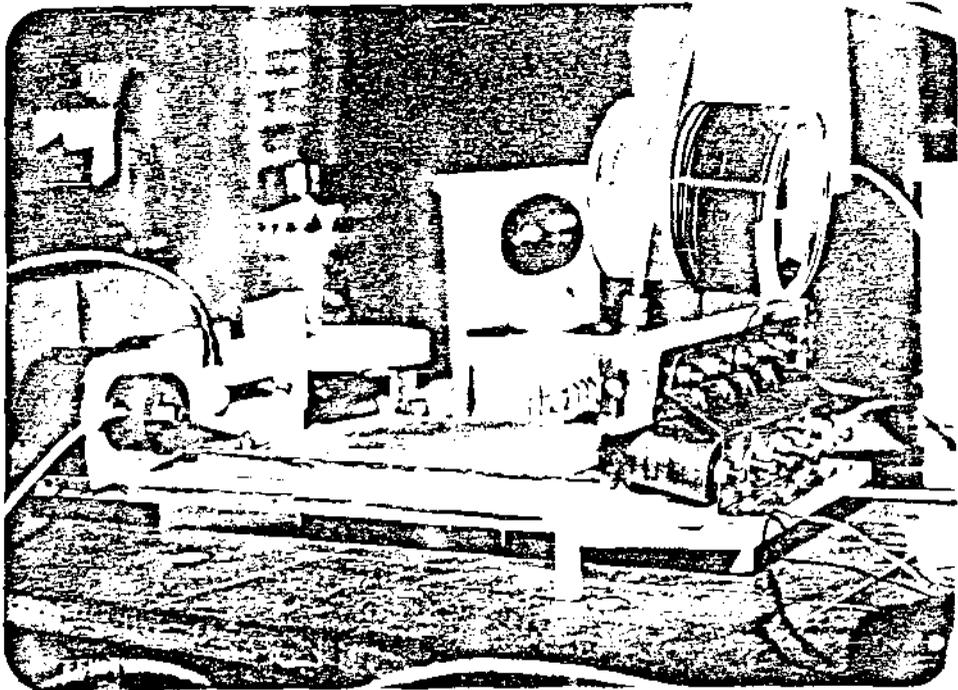


Fig. I.11 - Fotografia do laser com circuito que utiliza capacitores discretos.

Testamos este mesmo circuito com eletrodos de 7,5 cm de comprimento e observamos que o laser falha muito e há formação de arcos na descarga. Como tentativa para melhorar o sistema, substituímos o capacitor C_p por uma linha de transmissão feita com uma placa de circuito impresso de 2 mm de espessura, mas ainda assim o laser não funcionou, havendo também problemas de corona no dielétrico. Acreditamos, portanto,

que este tipo de circuito funciona melhor com eletrodos mais longos.

De uma maneira geral, vimos que o circuito Blumlein é mais eficiente; porém, a maior vantagem da utilização de parâmetros discretos é a facilidade de montagem do circuito e sua compacidade, pois as linhas de transmissão geralmente são longas.

BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO I

- 1 - Heard, H - "Ultraviolet Gas Laser at Room Temperature",
Nature 200, 667 (1963).
- 2 - Gerry, E - "Pulsed Molecular Nitrogen Laser Theory" -
Appl. Phys. Lett, 7, 6, 1965.
- 3 - Leonard, D - "Saturation of the Molecular Nitrogen Second
Positive Laser Transition" - Appl. Phys. Lett, 7, 4, 1965.
- 4 - Mathias, L e Parker, J - "Stimulated Emission in the Band
Spectrum of Nitrogen" - Appl. Phys. Lett, 3, 16, 1963.
- 5 - Stong, C - "The Amateur Scientist - An Unusual Kind of
Gas Laser that puts out Pulser in the Ultraviolet"-
Scientific American, 230, 122 (1974).
- 6 - Basting, D, Schäfer, F e Steyer, B - " A Simple, high
Power Nitrogen Laser" - Opto Eletronics, 4, 43, 1972.
- 7 - Geller, M, Altman. D e De temple, T - "Some Considerations
in the design of a High Power, Pulsed N₂ Laser" - Appl.
Opt., 7, nº 11, 2232, 1968.
- 8 - Von Bergmann, Hasson, V - " Miniaturazed Atmospheric
Pressure Nitrogen Lasers"- J. Phys - Sci. Instrum., 10,
602, 1977.
- 9 - Hasson, V, von Bergmann - "Ultraminiature high power gas
discharge Lasers" - Rev. Sci. Instrum., 50, 59, 1979.
- 10 - Herden, W - "Compact high power subnanosecond nitrogen
and open air Lasers at 760 torr." - Phys. Lett. 54A, 96,
1975.
- 11 - Von Bergmann, Hasson, V - "Gain, Fluorescence and Energy

- Extraction Characteristic of Photostabilished Atmospheric Pressure UV Nitrogen Lasers" - J. Phys. D - Appl. Phys. 11, 2341, 1978.
- 12 - Verdeyen, J - "Laser Electronics"- Prentice Hall. Inc. Englewood Cliffs, N. Jersey, 1981.
- 13 - Bennett, W - "Inversion Mechanisms in Gas Lasers" - Appl. Opt. Suppl. 2 - Chemical Lasers, 3, 1965.
- 14 - Shipman, J. - "Traveling Wave Excitation of High Power Gas Lasers" - Appl. Phys. Lett, 10, 5, 1967.
- 15 - Hasson, von Bergmann, Preussler, D. - "Effective glow Discharge Excitation of N₂ Lasers at Gas Pressure Ranging from 0 to 5 bar"- Appl. Phys. Lett, 28, 17, 1975.
- 16 - Von Bergmann, Hasson. V, Preussler, D - "Pulsed Corona Excitation of High Power UV N₂ Lasers at Pressures of 0 to 3 bar" - Appl. Phys. Lett, 27, 553, 1975.
- 17 - Hasson, V., von Bergmann - "High Pressure Glow Discharges for Nanosecond Excitation of Gas Lasers and low inductance Switching Applications" - J. Phys. E - Sci. Instrum., 9, 73, 1976.
- 18 - Hasson, V, von Bergmann - "Spatial Control of Pulsed High Pressure pre-ionization stabilized glow discharges"- J. Phys. E Sci. Instrum, 13, 632, 1980.
- 19 - Wang. C. P. - "Simple fast discharge device for high - power Pulsed lasers" - Rev. Sci Instrum., 47, n9 1, 1976.
- 20 - Polloni, R - "Design of a Reliable, high power, nitrogen laser" - Opt. and Quant. Elect. 8, 565, 1976.
- 21 - Schwab, A. Hollwnger, F - "Compact high power N₂ Laser:

- Circuit Theory and Design" - IEEE Journal of Quant. Elect. QE 12, 3, 183, 1976.
- 22 - Judd, O e Wada, J - "Investigations of a UV Preionized Electrical Discharge and CO₂ Lasers" - IEEE Journal of Quant, Elect. QE 10, 1, 12, 1974.
- 23 - Kuffel, E e Abdullab, M - "High - Voltage Engenniring", Pergamon - Press, Oxford, 1978.
- 24 - Alston, L - "High Voltage Technology", Oxford Univ., London, 1968.
- 25 - Hursh, M, Oskam, H - "Gaseons Electronics - Electrical Discharges"- Vol. I, A Press. 1978.
- 26 - von Bergmann, Hasson, V, Brink, J - "Travelling Wave Corona Excitation of High Power UV - Nitrogen Lasers at Gas Pressure ranging from 0 to 3 bar" - Journal of Appl. Phys. 47, n^o 10, 4532, 1976.
- 27 - Coisson, R, Rancan, E - "Como farsi ad azoto a pressione atmosferica com 30.000 lire" - Giorn. di Fis. Vol XIX, n^o 1, 36, 1978.
- 28 - Goddard, B - "A Simple High Power Large-efficiency N₂ Ultraviolet Laser" - IEEE - QE 10, n^o 2, 147, 1974.

CAPÍTULO II

LASERS DE CORANTE

II.1 - Introdução

Os lasers de corante representam hoje um dos mais potentes instrumentos para a espectroscopia, especialmente na área de óptica não-linear. A principal característica destes lasers, que difere dos outros, é a possibilidade de sintonia contínua do comprimento de onda num intervalo largo ($\sim 500 \text{ \AA}$), e de forma muito simples. Combinando esta sintonia contínua com a alta intensidade, boa direcionalidade e linhas espectrais estreitas, teremos um conjunto de vantagens sobre as lâmpadas e monocromadores usados em espectroscopia. Encontramos também aplicações destes lasers no estudo de fenômenos de espalhamento onde o comprimento de onda tem dependência crítica. Recentemente, com o desenvolvimento de lasers de corante com pulsos ultracurtos (mode-locking) temos visto várias aplicações na observação de transientes, relaxação e cinética das reações químicas. Os lasers de corante também possuem aplicações em Biologia, Medicina, Holografia, Comunicações, entre outros [4].

Os primeiros estudos experimentais para se conseguir lasers orgânicos foram realizadas por Stockman, em 1964, utilizando perileno como meio ativo, mas não foram obtidos resultados positivos. Porém, dois anos mais tarde, Sorokin e Lankard [1] conseguiram obter emissão estimulada em compostos orgânicos pela primeira vez, com cloro-alumínio-ftalocina

nina. Seguiram-se os trabalhos de Volze, Schäfer e Schmidt [2] onde vimos a primeira evidência da possibilidade de sintonia do comprimento de onda através da variação da concentração do corante. Em 1967, com o trabalho de Soffer e Mc Farland [3], verificamos um importante passo no desenvolvimento destes lasers, com a utilização de rede de difração na cavidade, acarretando num estreitamento considerável da largura de linha (de 60 a 0,6 Å) e sintonia contínua em 450 Å. A partir destes primeiros trabalhos observamos um interesse crescente no desenvolvimento destes lasers através do aprimoramento de sistemas de bombeamento, modificações no desenho da cavidade, estudo e síntese de novos corantes.

Atualmente vemos centenas de lasers de corante que cobrem todo o espectro da luz visível e pequena faixa do ultravioleta e infravermelho. Encontramos hoje lasers de corante desde com pulsos ultra curtos até contínuos (CW). Com bombeamento feito com lasers de alta potência, pode-se obter lasers de corante com potência de pico de alguns megawatts. Através de elementos de redução da largura de linha (p.e. lentes, etalons...), temos visto lasers contínuos de corante com largura da ordem de $M\text{H}_z$. A eficiência de conversão destes lasers, dada pela razão entre a energia de saída e a energia do bombeamento é da ordem de 1,5% com bombeamento com flash, mas pode chegar até valores um pouco maiores que 40% com bombeamento com lasers.

Neste capítulo, vamos discutir a respeito de corantes e sistemas de lasers. Primeiramente mostraremos principais grupos de corantes utilizados para lasers. A seguir, estudaremos com detalhes as propriedades físicas dos corantes, in

cluindo as medidas de absorção e emissão de fluorescência de vários corantes feitas no laboratório. Na última parte discutiremos os lasers de corante, iniciando com as equações de taxa e a seguir mostraremos os sistemas bombeados com lasers de nitrogênio montados no laboratório e os resultados obtidos.

II.2 - Propriedades Gerais dos Corantes

Os corantes utilizados para lasers são compostos orgânicos, ou seja, hidrocarbonetos e seus derivados. Os compostos orgânicos se classificam em: saturado e não saturado, onde este último é caracterizado por conter no mínimo uma ligação dupla ou tripla. Nos compostos não saturados existem ligações σ e π . As ligações σ são formadas por elétrons σ que possuem uma função de onda com simetria rotacional em relação à direção da ligação. As ligações duplas, além da ligação σ , possuem os chamados elétrons π , que se caracterizam por terem uma função de onda com um nodo no núcleo e simetria rotacional ao longo da linha entre o núcleo e a normal ao plano formado pelos orbitais dos elétrons σ . Quando temos duas ligações duplas separadas por uma ligação simples (como no butadieno na figura II.1), denominamos ligação dupla conjugada. Os corantes para lasers geralmente possuem várias destas ligações conjugadas. A importância destas ligações duplas ou triplas se deve ao fato de que os compostos sem estas ligações absorvem em comprimentos de onda pequenos ($\lambda < 1800 \text{ \AA}$) que corresponde a uma energia maior que a energia de dissociação da maioria das ligações químicas, resultando na decomposição fotoquímica da molécula. Esta é a razão pelo qual os corantes bons para lasers possuem banda de absorção em comprimentos de onda maiores que 2000 \AA . Em limites de absorção em comprimentos de onda perto do infravermelho existe o problema da estabilidade térmica dos corantes. Sabemos que quando a banda de absorção ultrapassa $1 \mu\text{m}$ do infravermelho, surgirão problemas como reações entre o corante e as moléculas do solvente ou com impurezas, acarretando sua de

terioração.

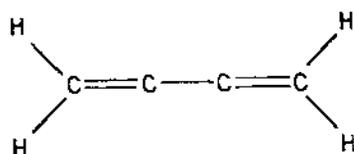


Fig. II.1 - Esquema da molécula de Butadieno mostrando a ligação conjugada.

Os corantes podem ser de natureza iônica ou não-iônica, cujas características estão relacionadas abaixo:

	IÔNICO	NÃO IÔNICO
Ponto de fusão	alto	baixo
Pressão de vapor	baixa	alto
Solvente	polar (álcoois)	não polar (benzeno, clorofórmio)
Exemplos	cianinas	butadieno, pireno

Alguns corantes podem existir na forma iônica ou neutra, dependendo do pH da solução (p.e. a fluorescina).

Os corantes, ao absorverem a luz, relaxam novamente para o estado fundamental através da emissão de fluorescência e outros processos não radiativos. Veremos na secção II.5 que esta emissão ocorre em comprimentos de onda maiores que a banda de absorção do corante. Definiremos aqui uma relação muito utilizada no estudo dos corantes que é a eficiência quântica da fluorescência, Q :

$$Q = \frac{k_F}{k_F + k_{CI}}$$

onde

k_F é a probabilidade de emissão de fluorescência

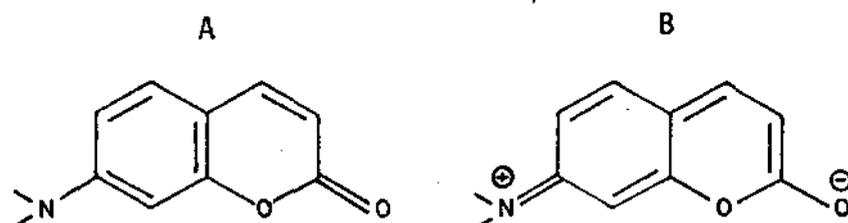
k_{CI} é a probabilidade de transição não radiativa.

II.3 - Exemplos de Corantes

Nesta secção, vamos mostrar os grupos de corantes mais utilizados para lasers. Estes grupos são: xantenos, coumarinas, oxazinas, cianinas, entre outros.

II.3.1 - Coumarinas

A forma geral mesomérica das coumarinas é a seguinte:

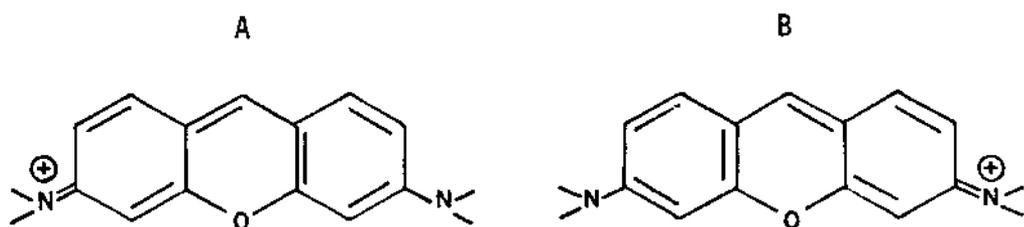


No estado fundamental, a distribuição dos elétrons π da molécula estão em geral na forma A. A forma B cresce em relação a A à medida que aumentamos a polaridade do solvente. A consequência de aumentarmos a razão B/A é a ocorrência de deslocamento do máximo de absorção para comprimentos de ondas maiores. Temos, por exemplo, no caso da coumarina 102, um deslocamento de 350 \AA quando trocamos o solvente NMP (N-metil-pirolidinone, $\lambda_{\text{abs}} = 3830 \text{ \AA}$) para HFIP (hexafluoroisopropanol, $\lambda_{\text{abs}} = 4180 \text{ \AA}$).

A região de absorção destes corantes é entre o azul e o verde, e próximo ao ultravioleta (3200 a 4500 \AA). A eficiência quântica de fluorescência das coumarinas é da ordem de 70%, apresentando um grande deslocamento entre os máximos de emissão e absorção (da ordem de 1000 \AA).

II.3.2 - Xantenos

A forma geral deste grupo de corantes é a seguinte:



As formas A e B aparecem na mesma proporção.

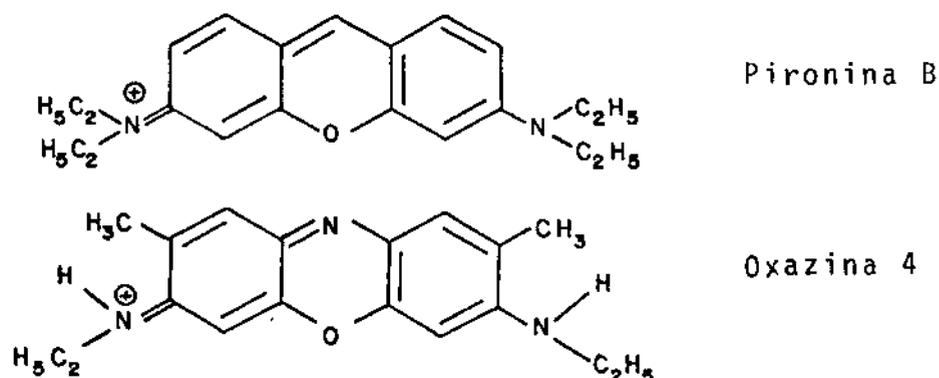
Neste grupo estão as rodaminas e pironinas. A região de absorção dos xantenos está entre 5000 a 7000 Å, portanto, boa parte do espectro visível. Dentre estes corantes estão as conhecidas rodaminas na 6G, rodamina B e fluorescina, que são muito eficientes e muito utilizadas para lasers.

Ao contrário das coumarinas, os xantenos não apresentam grande deslocamento entre os máximos de emissão e absorção, sendo este de ~ 100 Å nas pironinas e ~ 200 Å nas rodaminas. Os solventes mais utilizados são os de baixa viscosidade (p.e. etanol, água), onde apresentam maior eficiência. Os xantenos são um dos corantes com maior eficiência quântica, que muitas vezes ultrapassa 90%.

II.3.3 - Oxazinas

A oxazina é sintetizada a partir da pironina (xanteno) através da substituição do grupo central = CH - por = N - . Teremos que isto acarretará um deslocamento da banda de absorção de ~ 1000 Å para o vermelho (até ~ 6400 Å) permitindo emissão laser próxima ao infravermelho. No desenho a

baixo mostramos uma comparação entre a pironina B e oxazina 4.

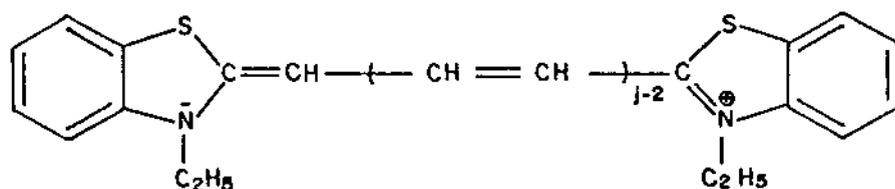


Como nos xantemos, a molécula é plana e rívida, mas fotoquimicamente as oxazinas são mais estáveis. O deslocamento entre os picos de emissão e absorção é da ordem de 300 Å.

A oxazina mais conhecida é a violeta-crezil (oxazina 9) que absorve em 6000 Å.

II.3.4 - Cianinas

A forma geral da molécula de cianina esta mostrada a seguir:



As cianinas absorvem em comprimentos de onda perto do fim da faixa do visível (vermelho) e conseqüentemente emitem no vermelho e infravermelho próximo. Costuma-se denominar a cianina de polimetino, quando a molécula possui três ou mais ligações conjugadas; por exemplo, o corante com três ligações conjugadas é um trimetino ou carbociana, com quatro é um tetrametino ou dicarbocianina, e assim por diante.

Dentre as cianinas está conhecido DODCI (dietiloxadicarbocianina iodide) que é o corante utilizado como absorvedor saturável para "mode-locking". Discutiremos com mais detalhes o DODCI no próximo capítulo.

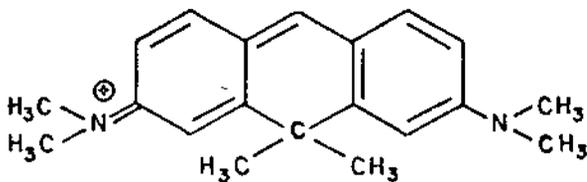
11.3.5 - Outros Corantes

Além dos corantes citados anteriormente, existem muitas outras classes de corantes sintetizados para determinados fins, como por exemplo:

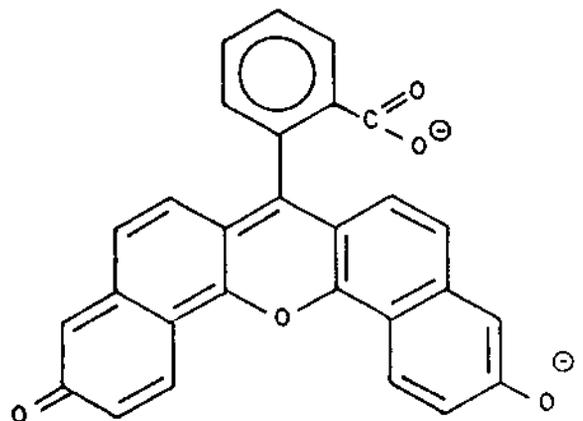
a) corantes com pontes de carbono: diferentes dos xantenos, que possuem pontes de oxigênio, estes apresentam pontes de carbono. Como consequência estes absorvem em comprimentos de onda maiores e possuem eficiência quântica um pouco menor que os xantenos.

b) naftofluorescina - é também uma classe que se parece com os xantenos, mas que é derivada do α - naftol (não do fenol, que é o caso dos xantenos). Novamente ocorrerá um deslocamento de pico de absorção para comprimentos de onda maiores.

No desenho abaixo podemos ver dois exemplos destes corantes: a carbopironina (pontes de carbono) e a naftofluorescina.



Carbopironina 149



Naftofluorescina 126

II.4 - Propriedades Físicas dos Corantes

Para que possamos entender como é o processo de emissão do laser, devemos analisar as propriedades físicas dos corantes, onde estão contidos os mecanismos de relaxação e absorção de luz. Iniciaremos esta secção com uma discussão sobre a absorção de luz pelo corante, e em seguida analisaremos o diagrama dos níveis de energia de uma molécula, mostrando todos os processos de absorção e relaxação que contribuem ou não para a emissão laser.

II.4.1 - Absorção de Luz

Para analisarmos como se efetua a absorção de luz pelo corante, vamos considerar um modelo simplificado da mecânica quântica que trata de moléculas planas [7]. Imaginemos que a molécula é uma linha imersa numa nuvem de eletrons π livres, como a cianina na figura .I.2a. O potencial eletrostático que o elétron sente está mostrado na figura II.2b, mas podemos simplificá-lo por um potencial constante (figura II.2c), onde L é o comprimento da molécula. Este potencial simplificado serve bem para estimar o primeiro estado excitado S_1 mas não se espera valores razoáveis para os outros estados (S_2, \dots).

Os níveis de energia para este potencial simplificado, que é um poço quadrado infinito, são resultados bem conhecidos da mecânica quântica e tem valores $E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$, onde h é a constante de Planck, m é a massa da molécula e n é o número quântico que dá o número de antinodos da auto-função

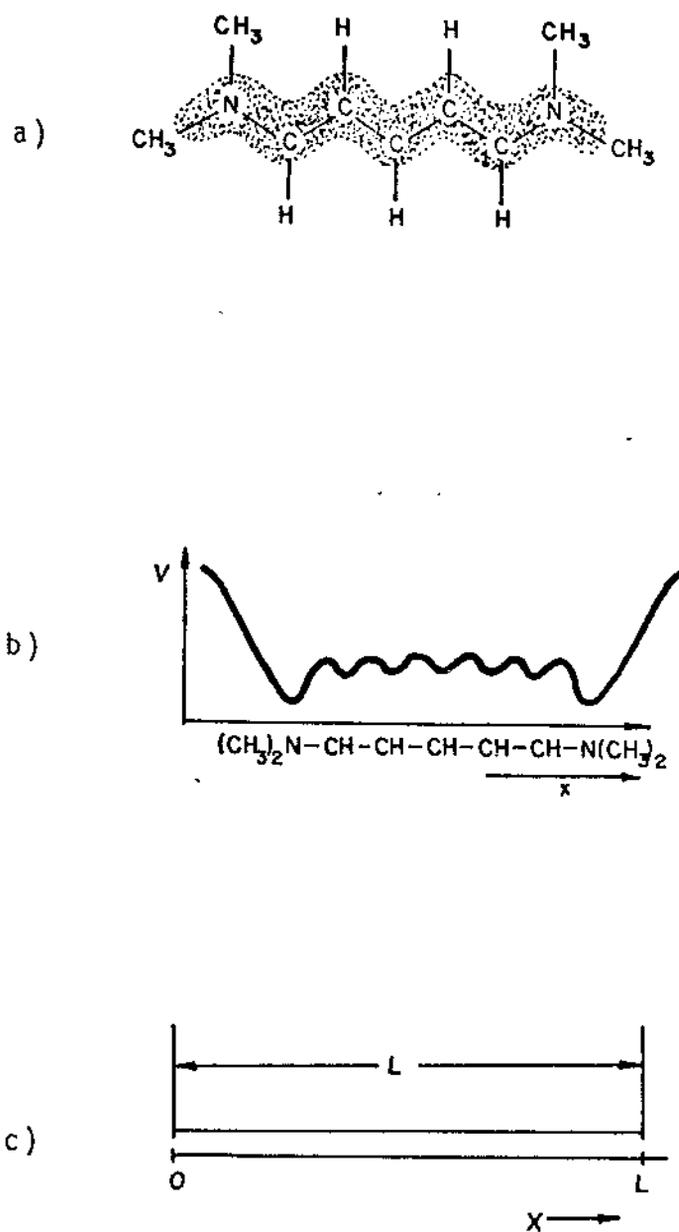


Fig. II.2 - a) Esquema da molécula de cianina, mostrando o número de elétrons π livres.
 b) Energia, potencial de elétrons π .
 c) Potencial simplificado.

ao longo da cadeia. De acordo com o princípio de Pauli, se tivermos N elétrons no estado fundamental, estes ocuparão os $N/2$ primeiros estados excitados. A absorção de um fóton de comprimento de onda λ corresponderá a um valor mínimo de energia se o elétron que estiver no último estado ocupado passar para o primeiro estado desocupado. Temos portanto que:

$$\Delta E_{\text{MIN}} = \frac{h^2(N+1)}{8mL^2} \quad \text{que corresponde a} \quad \lambda_{\text{MAX}} = \frac{8mc}{h} \frac{L^2}{N+1}$$

Em primeira aproximação, temos que a posição da banda de absorção pode ser determinada pelo comprimento da molécula e pelo número de elétrons π .

Este modelo simples proporciona resultados muito satisfatórios no cálculo do comprimento de onda de absorção de muitos corantes, especialmente no caso das cianinas. Quando as interações entre os elétrons forem consideráveis, existe a aproximação que inclui a correlação entre os elétrons no modelo do elétron livre.

Ao contrário dos espectros atômicos, os espectros de absorção dos corantes apresentam bandas largas, contínuas, cobrindo centenas de ângstrons. Isto acontece porque existem muitos átomos (~ 50 em uma molécula) que vibram, dando origem a muitos estados vibracionais em cada nível de energia. Sabemos também que para cada estado vibracional existem estados rotacionais que formam por fim um conjunto de estados muito próximos, ou seja, um quase contínuo. Existem técnicas experimentais que têm por finalidade analisar a estrutura do espectro de absorção; uma delas consiste em esfriar o corante, provocando contenção no movimento das moléculas. As temperaturas utilizadas

são em geral da ordem de 70 K [8].

Definiremos agora um elemento importante para o equacionamento das transições: a secção de choque da absorção $\sigma^0(\lambda)$ que segue a relação:

$$I(\ell, \lambda) = I(0, \lambda) e^{-\sigma^0(\lambda) N \cdot \ell}$$

onde

$I(0, \lambda)$ - intensidade incidente na amostra;

$I(\ell, \lambda)$ - intensidade da luz para um determinado comprimento ℓ ;

N - concentração molecular (nº de moléculas por unidade de volume);

ℓ - comprimento da célula que contém o corante.

II.4.2 - Processos de Emissão e Absorção de Luz pelo Corante

Uma vez que incidimos luz sobre o corante existem vários processos de absorção e relaxação que podem ser analisados através do diagrama dos níveis de energia de uma molécula do corante. Para entendermos como surgem os diversos níveis possíveis, vamos fazer uma análise simples para o caso de dois elétrons.

Como já vimos anteriormente, cada nível só pode ser ocupado por dois elétrons, sendo que estes devem ter spins antiparalelos ($\vec{S} = 0$). Se os elétrons se encontram em dois níveis diferentes os spins poderão ser arranjados de forma paralela resultando $\vec{S} = 1$. O estado com spin $\vec{S} = 0$ é denominado singlete e $\vec{S} = 1$ é o triplete. No caso dos dois elétrons,

podemos escrever as funções de onda, incluindo os spins, da seguinte forma:

$$\text{Estado Singlete } \psi_S = \{\psi_m(1)\psi_n(2) + \psi_n(1)\psi_m(2)\} \{\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)\}$$

$$\text{Estado triplete } \left\{ \begin{array}{l} \psi_{T,+1} = \{\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)\} \{\alpha(1)\alpha(2)\} \\ \psi_{T,0} = \{\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)\} \{\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)\} \\ \psi_{T,-1} = \{\psi_m(1)\psi_n(2) - \psi_n(1)\psi_m(2)\} \{\beta(1)\beta(2)\} \end{array} \right.$$

os subíndices 1 e 2 referem-se ao elétrons 1 e 2

α é a função de spin para spin 1/2

β é a função de spin para spin -1/2

A função de onda ψ_S é simétrica e ψ_T é antissimétrica. Consideremos que os elétrons estão num potencial do tipo:

$$V = \frac{e^2}{D \cdot r}$$

e

$$r = [(S_1 + S_2)^2 + d^2]^{1/2}$$

onde

D é a constante dielétrica do meio;

r é a distância entre os dois elétrons;

S_1 e S_2 são as coordenadas dos elétrons 1 e 2 que se encontram respectivamente acima e abaixo da cadeia;

d está marcado na figura II.3a.

Podemos ver, de acordo com a figura II.3b que este potencial possui uma linha de amplitude máxima para $S_1 = S_2$.

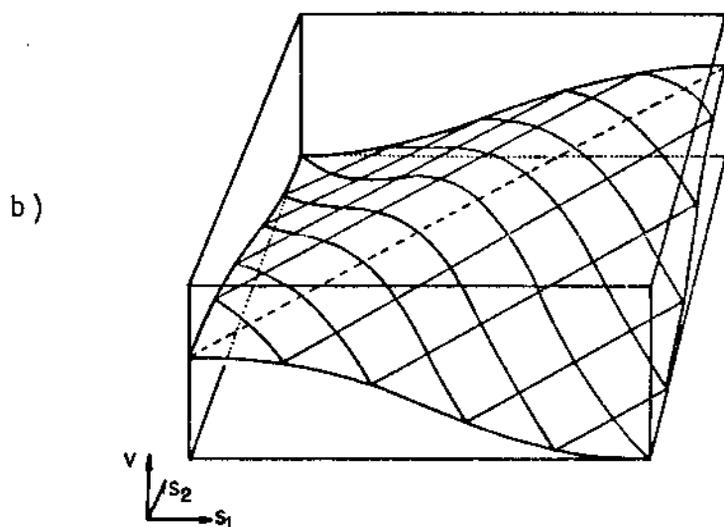
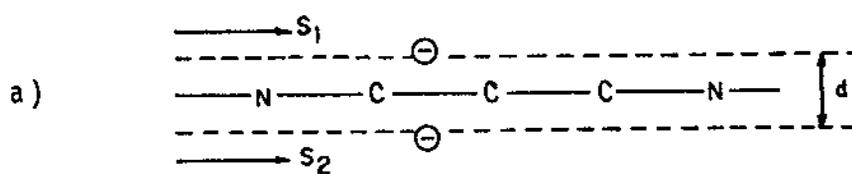


Fig. II.3 - a) Sistema de coordenadas para o sistema de dois elétrons.

b) Energia potencial do sistema.

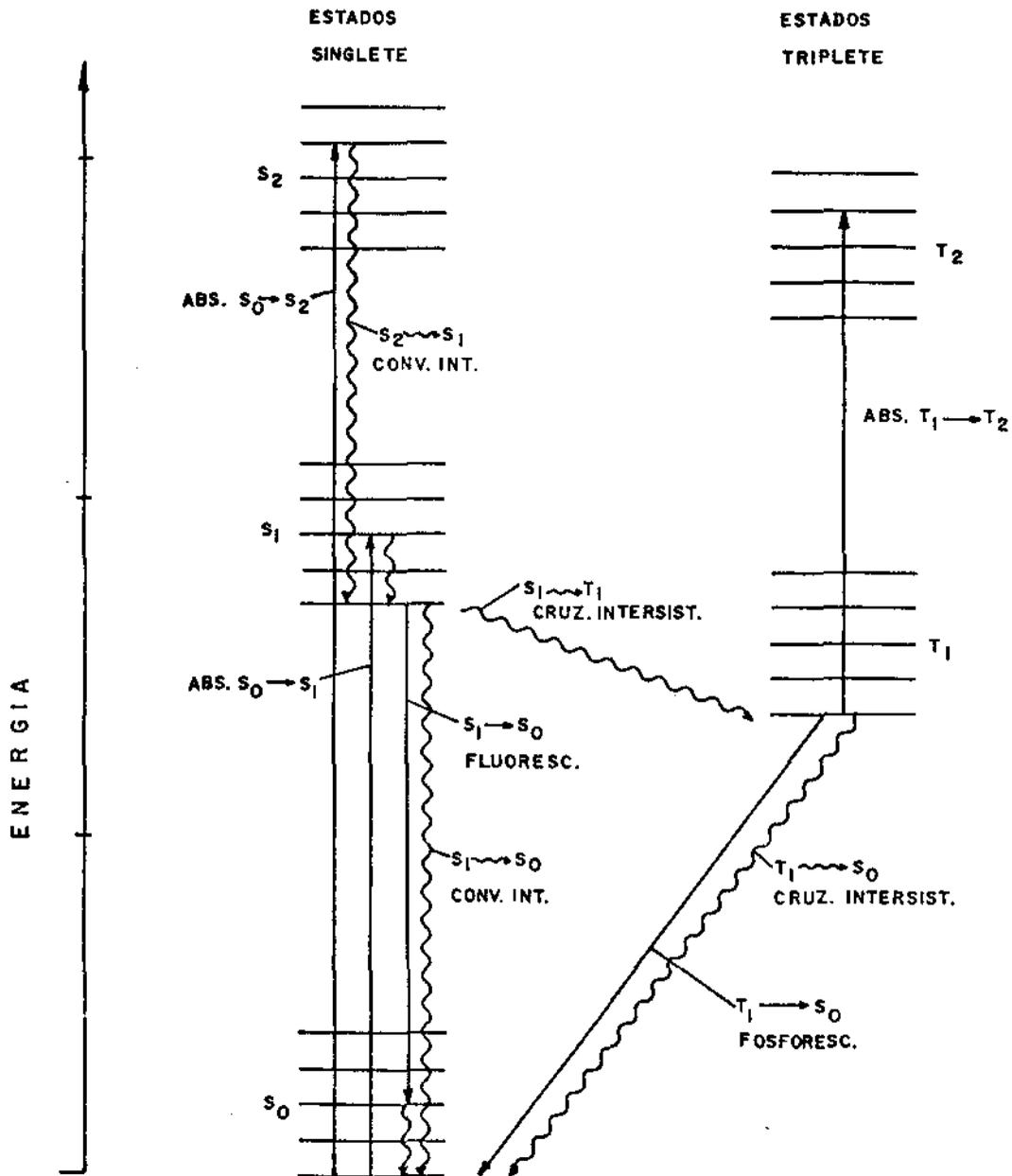


Fig. II.4 - Diagrama dos níveis de energia de uma molécula de corante

Tempos de vida característicos:

fluorescência - 10^{-8} - 10^{-9} s

fosforescência - 10^{+4} - 10^{-3} s

Conversão interna - $S_2 \rightarrow S_0$: 10^{-11} - 10^{-12} s; $S_1 \rightarrow S_0$: 10^{-8} - 10^{-10} s

cruzamento intersistema - $S_1 \rightarrow T_1$: 10^{-8} - 10^{-13} s; $T_1 \rightarrow S_0$: 10^{-4} - 10^{-6} s

Como o fator espacial da função ψ_S é simétrico em relação aos eixos, teremos que na linha $S_1 = S_2$, haverá antinodos, e para a função ψ_T (antissimétrica) haverá nodos. Teremos, portanto, que a energia potencial média dos elétrons no estado singlete será maior que no estado triplete correspondente. Se continuarmos o cálculo desta mesma forma para N elétrons, construiremos o diagrama de energia da figura II.4.

A transição que envolve uma diferença de energia mínima é $S_0 \rightarrow S_1$, uma vez que a transição $S_0 \rightarrow T_1$ é muito difícil de ser observada por ser proibida devido ao spin. Através do diagrama podemos ver que a emissão de fluorescência é resultado da transição $S_1 \rightarrow S_0$. Como somente a fluorescência é aproveitada para o laser, todos os outros processos de absorção ($S_0 \rightarrow S_2, S_1 \rightarrow S_2, T_1 \rightarrow T_2, \dots$) e emissão não radiativa ($S_1 \rightarrow S_0, S_n \rightarrow S_1, \dots$) representarão perdas para a eficiência da fluorescência. As perdas por emissão não radiativa são denominadas conversão interna quando envolvem transições entre os estados singletes e cruzamento intersistema quando as transições são entre estados singlete e triplete. A emissão radiativa $T_1 \rightarrow S_0$ é denominada fosforescência mas é dificilmente observada. Considerando todos estes processos, podemos escrever a equação do coeficiente de ganho do laser $g(\lambda)$ da seguinte forma:

$$g(\lambda) = \sigma_e(\lambda)N_1 - \sigma^o(\lambda)N_0 - \sigma^l(\lambda)N_1 - \sigma^T(\lambda)N_T, \quad (1)$$

onde

$\sigma_e(\lambda)$ é a secção de choque da transição $S_1 \rightarrow S_0$
(fluorescência)

$\sigma^1(\lambda)$ é a secção de choque da transição $S_1 \rightarrow S_n$
(absorção)

$\sigma^T(\lambda)$ é a secção de choque da transição $T_1 \rightarrow T_n$
(absorção)

$\sigma^0(\lambda)$ é a secção de choque da transição $S_0 \rightarrow S_1$
(responsável pela população do nível S_1)

Vamos enumerar agora cada um destes processos de emissão e absorção para podermos analisá-los com detalhes.

a) Emissão de fluorescência

Como já vimos, a emissão de fluorescência ocorre na transição radiativa $S_1 \rightarrow S_0$. Como o nível S_0 também possui vários estados vibracionais e rotacionais que formam um conjunto quase contínuo de estados, esperaremos que o espectro de emissão de fluorescência apresente características semelhantes ao de absorção: largo e contínuo. Quando excitamos a molécula para o estado S_1 , existem vários estados vibracionais e rotacionais possíveis de ocupação. Estes estados são denominados estados de Franck-Condon. Como o tempo de vida S_1 é suficientemente longo para que as moléculas voltem ao equilíbrio, a emissão de fluorescência ocorrerá no nível vibracional mais baixo de S_1 . Consequentemente haverá uma diferença de energia entre absorção e emissão que acarretará um deslocamento do espectro de emissão, para comprimentos de onda maiores, denominado deslocamento de Stokes. Como os modos de vibração do estado excitado são praticamente os mesmos do estado fundamental, teremos que os espectros apresentarão a chamada simetria

de espelho .

Obtivemos os espectros de absorção a emissão dos corantes: coumarina 2 e 102, sódio fluorescina, α NPO, oxazina 170 (veja na figura II.6). Para o espectro de absorção utilizamos o espectrômetro McPherson (absorvência de 0.1 a 3, resolução $\pm 1\%$ do fundo de escala); para o espectro de emissão de fluorescência, montamos o fluorímetro esquematizado na figura II.5. A fluorescência incide no espectrômetro onde estão acoplados na saída a fotomultiplicadora com um integrador boxcar e o registrador.

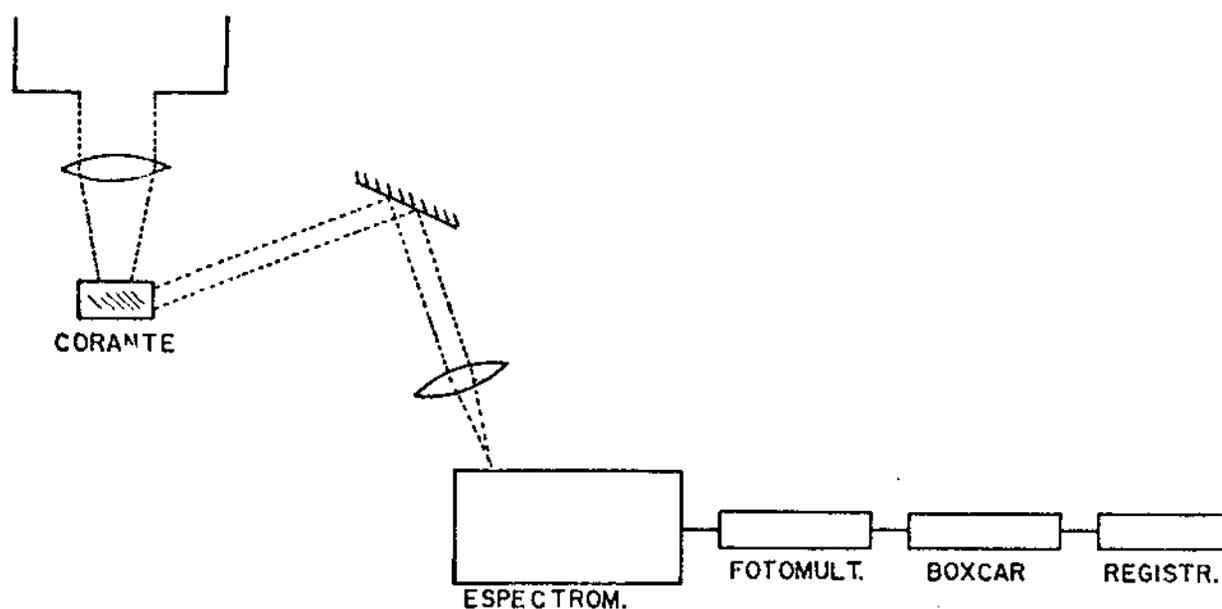
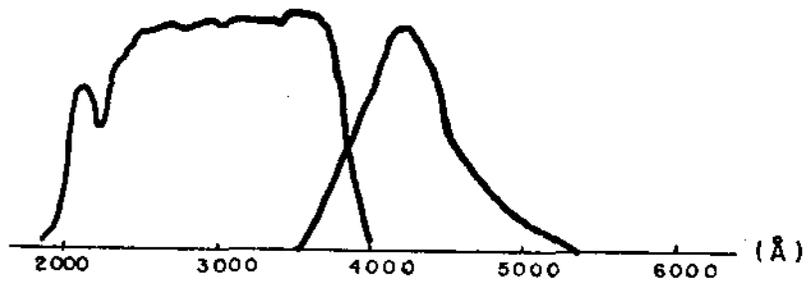


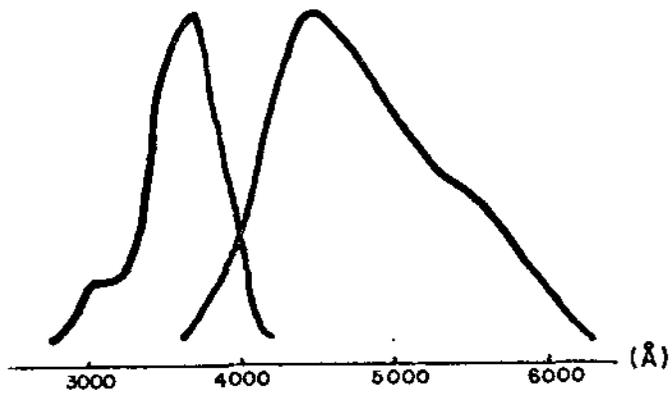
Fig. II.5 - Esquema experimental para obtenção do espectro da fluorescência.

Para os espectros de absorção utilizamos uma célula de quartzo com espessura de 3 mm; para os de emissão, uma

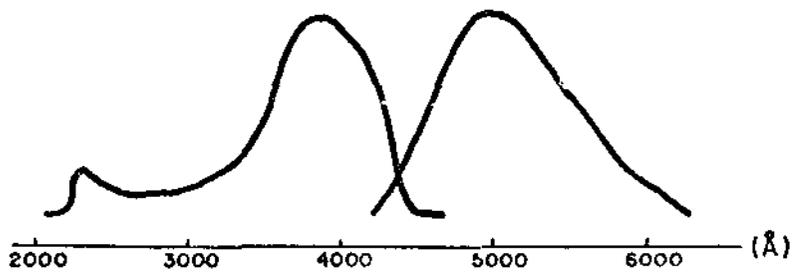
a)



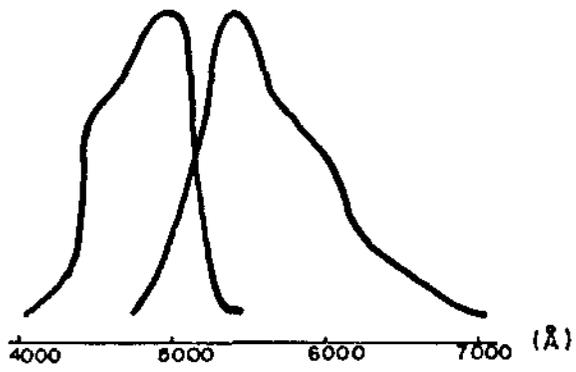
b)



c)



d)



continua

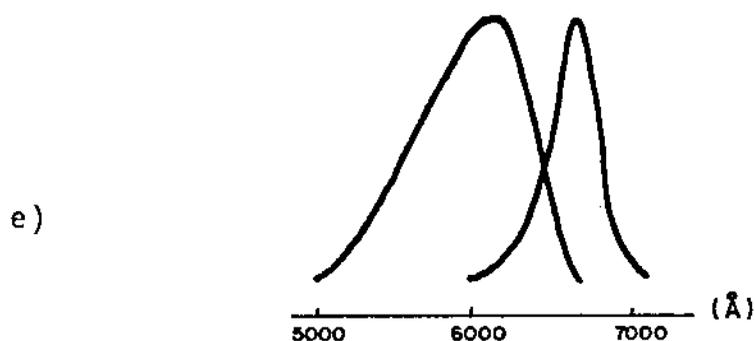


Fig. II.6 - Espectros de absorção e emissão de fluorescência dos corantes:

- a) α NPO
- b) coumarina 2
- c) coumarina 102
- d) sódio fluorescência
- e) oxazina 170

Obs.: Os espectros de absorção estão em escala logarítmica e os de emissão de fluorescência em escala linear. Todos são normalizados. No espectro de absorção do α NPO estão superpostos os espectros do solvente e do quartzo (janela).

célula de 1 mm de espessura. Os solventes utilizados foram: para as coumarinas e oxazina uma mistura 1/1 de CH_3OH e água; para o α NPO somente CH_3OH e para a fluorescina, somente água. As concentrações dos corantes para os espectros de absorção foram da ordem de $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ e para os de emissão 10^{-3} M .

A secção de choque da emissão é definida como: [9]

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4 E(\lambda)}{8\pi c n^2} \quad (2)$$

onde

$E(\lambda)$ é a função da forma de linha da fluorescência, normalizada em relação à eficiência quântica da fluorescência.

n é o índice de refração

τ é o tempo de vida da fluorescência

O tempo de vida da fluorescência τ inclui relaxações radiativas e não radiativas, e em corantes tem valores da ordem de alguns nanosegundos. Este tempo pode ser medido utilizando detectores rápidos.

b) Absorção no estado fundamental

Esta absorção possui secção de choque $\sigma^0(\lambda)$ da equação do ganho (1) e representa a transição $S_0 \rightarrow S_1$ através da reabsorção de um fóton emitido da fluorescência. Isto acontece devido à existência de uma região onde os espectros de absorção e emissão se superpõem (veja na figura II.6). Para corantes à temperatura ambiente, a probabilidade desta absorção é pequena, e apesar de afetar a distribuição espectral do ganho (deslocando preferencialmente para o vermelho), os fótons absorvidos não necessariamente representam perda no laser, uma vez que eles estão contribuindo na inversão de população.

c) Absorção para outros estados singlete excitados

Quando a molécula se encontra no estado singlete S_1 , pode ocorrer absorção de fótons levando-a para outros estados excitados S_n , reduzindo o ganho do laser por um fator $\alpha^1(\lambda)N_1$. Como este fator cresce proporcionalmente em relação a N_1 , temos que a perda será mais pronunciada em corantes que

possuem alto limiar para inversão de população. A secção de choque $\sigma^1(\lambda)$, é em geral, maior que $\sigma^0(\lambda)$; por exemplo, para a rodamina 6G e sódio fluorescina bombeados com laser de N_2 , a razão $\frac{\sigma^1(\lambda)}{\sigma^0(\lambda)} \sim 2$.

Outro problema causado por esta absorção diz respeito à relaxação das moléculas excitadas ($S_n \rightarrow S_1$) que ocorre sob forma não radiativa; isto implica na transferência de calor à solução e conseqüente deteriorização do corante.

d) Cruzamento intersistema e absorção no estado triplete

A passagem do estado singlete S_1 para o estado triplete ocorre de forma não radiativa e se denomina cruzamento intersistema. Este nível T_1 , tem um tempo de vida muito longo ($\sim \mu s$), podendo ocorrer três processos de depopulação:

- transição $T_1 \rightarrow S_0$ radiativa, conhecida como fosforescência;
- absorção para outros estado tripletes ($T_1 \rightarrow T_n$) com secção de choque $\sigma^T(\lambda)$;
- relaxação não radiativa $T_1 \rightarrow S_0$.

Podemos analisar a influência do aumento da população no estado triplete na ação laser considerando a seguinte equação de taxa:

$$\frac{dN_T}{dt} = N_1 K_{ST} - \frac{N_T}{\tau_T}$$

onde

K_{ST} = taxa de cruzamento intersistema $S_1 \rightarrow T_1$;

τ_T = tempo de vida do estado triplete T_1 ;

N_T = densidade de população do estado T_1 ;

N_1 = densidade de população do estado S_1 .

No caso de bombeamento com laser pulsado teremos que $t \ll \tau_T$ onde podemos resolver a equação de taxa onde teremos $\frac{N_T(\lambda)}{N_1(\lambda)} = K_{ST} \cdot t/2$. Agora, voltando à equação do ganho (1) e desprezando os termos σ^0 e σ^1 , temos que $g(\lambda) = 0$ quando $N_T = \frac{\sigma_e(\lambda)}{\sigma_T(\lambda)} N_1$. Igualando esta equação com o resultado da equação de taxa temos $t_M = \frac{2}{K_{ST}} \frac{\sigma_e(\lambda)}{\sigma_T(\lambda)}$. Este tempo t_M representa o limite superior para que a ação laser seja possível ($g(\lambda) > 0$). Para um corante típico, o valor de $K_{ST} \sim 10^7 \text{ seg}^{-1}$ e considerando $\frac{\sigma_e}{\sigma_T} \sim 10$, teremos que $t_M \sim 1 \mu\text{s}$. Este resultado implica que, no caso de bombeamento com lasers de pulso curto ($< 100 \text{ ns}$), podemos desprezar os efeitos do estado triplete.

No caso de lasers contínuos ou com pulsos temporais longos, teremos $t \gg \tau_T$. A equação de taxa neste caso pode ser resolvida na situação estacionária ($\frac{dN_T}{dt} = 0$), cujo resultado é $\frac{N_T}{N_1} = K_{ST} \tau_T$. Novamente utilizando a equação do ganho, para $g(\lambda) > 0$, necessitaremos impor um limite inferior igual a $\tau_T < \frac{\sigma_e}{\sigma_T K_{ST}}$. Portanto, para que possamos obter um laser, devemos procurar meios de diminuir τ_T ou K_{ST} . O tempo de vida τ_T é relativamente fácil de ser controlado através da mistura de agentes que reduzem a população no triplete, como por exemplo o oxigênio molecular. Já a taxa de população K_{ST} depende fortemente da estrutura do corante.

e) Conversão interna

Existe um processo de relaxação entre os estados $S_1 \rightarrow S_0$ sob a forma não radiativa que se chama conversão interna (esta nomenclatura é válida também para transições $S_n \rightarrow S_0, S_n \rightarrow S_1$), que é ocasionada principalmente devido à mobilidade da estrutura da molécula. É principalmente por este motivo que as moléculas rígidas têm eficiência de fluorescência alta. A temperatura terá, portanto, influência nestas vibrações; por exemplo: a rodamina B tem $Q \sim 40\%$ à temperatura ambiente, mas pode ser aumentada para valores próximos a 100% a temperaturas mais baixas. Outra causa do aumento da conversão interna é devido a problemas com as vibrações do hidrogênio (massa pequena); isto é geralmente resolvido substituindo-o por deutério.

f) Outras perdas na eficiência do corante

Além dos processos já citados, que constituem as perdas mais comuns, existem outras que estão relacionadas com a interação entre as moléculas do corante e o solvente, como por exemplo: transferência de energia, transferência de carga, agregação de moléculas, reações no estado excitado, entre outros.

II.5 - Lasers de Corante

Nesta secção vamos discutir o equacionamento dos lasers de corante e a seguir mostraremos as configurações mais comuns para lasers de corante pulsado, incluindo modelos montados no nosso laboratório, com os resultados obtidos.

II.5.1 - Equações de Taxa e Características Gerais dos Lasers de Corante

O processo de obtermos emissão estimulada a partir da excitação de corantes é basicamente o mesmo que em outros lasers, ou seja, inserindo uma célula de corante (meio ativo) numa cavidade formada por dois espelhos.

Para estudar teoricamente alguns aspectos dos lasers de corante costuma-se usar as equações de taxa, que foram adaptadas para este tipo de laser em 1967 por Sorokin et al [10]. Através de métodos numéricos pode-se resolver estas equações.

As equações de taxa para a densidade de população nos estados singlete S_1 e triplete T_1 são:

$$\frac{\partial N_1(x,t)}{\partial t} = W(x,t)N_0(x,t) - \frac{N_1(x,t)}{\tau} - N_1(x,t) \int \sigma_e(\lambda) I(x,\lambda,t) d\lambda + N_0(x,t) \int \sigma^0(\lambda) I(x,t,\lambda) d\lambda \quad (2)$$

$$\frac{\partial N_T(x,t)}{\partial t} = K_{ST} N_1(x,t) - \frac{N_T(x,t)}{\tau_T} \quad (3)$$

onde

W é a taxa de bombeamento, que no caso de bombeamento monocromático temos $W = \sigma_p(\lambda_p) I_p(x, t)$ sendo $I_p =$ número de fótons bombeados/cm².s;

τ é o tempo de vida da fluorescência;

$I(x, \lambda, t) = I^+(x, \lambda, t) + I^-(x, \lambda, t)$ é a intensidade espectral de fótons nas duas direções de propagação na cavidade.

Na equação (2) foram desprezados os termos envolvendo σ^I e σ^T . A densidade total de moléculas é constante e igual a $N = N_0 + N_I + N_T$.

A equação de taxa para a intensidade espectral de fótons no meio ativo é dada por:

$$\frac{N}{c} \frac{\partial I^\pm(x, t, \lambda)}{\partial t} \pm \frac{\partial I^\pm(x, t, \lambda)}{\partial x} = I^\pm(x, t, \lambda) g(x, t, \lambda) + b^\pm(x) \frac{N_I(x, t) E(\lambda)}{\tau} \quad (4)$$

onde

$b^\pm(x)$ é um fator geométrico que dá a fração de emissão espontânea que vai para o volume ativo;

$E(\lambda)$ e $g(x, t, \lambda)$ são respectivamente a forma de linha da fluorescência e o ganho, definidos na secção anterior.

No caso de bombeamento transversal (conforme a figura II.7) a intensidade do bombeamento $I_p(x, t)$ é constante em relação a x e as condições de contorno serão:

$$I^+(0, t, \lambda) = R_1 I^-(0, t, \lambda)$$

$$I^-(\ell, t, \lambda) = R_2 I^+(\ell, t, \lambda)$$

R_1 e R_2 são as refletividades dos dois espelhos da cavidade.

ℓ é o comprimento da cavidade.

A intensidade espectral de saída será dada por:

$$I_S(t, \lambda) = (1-R_1)I^-(0, t, \lambda) + (1-R_2)I^+(\ell, t, \lambda) \quad (5)$$

Com estas condições de contorno, pode-se resolver numericamente as equações de taxa para um dado sistema para obter $I^\pm(x, t, \lambda)$.

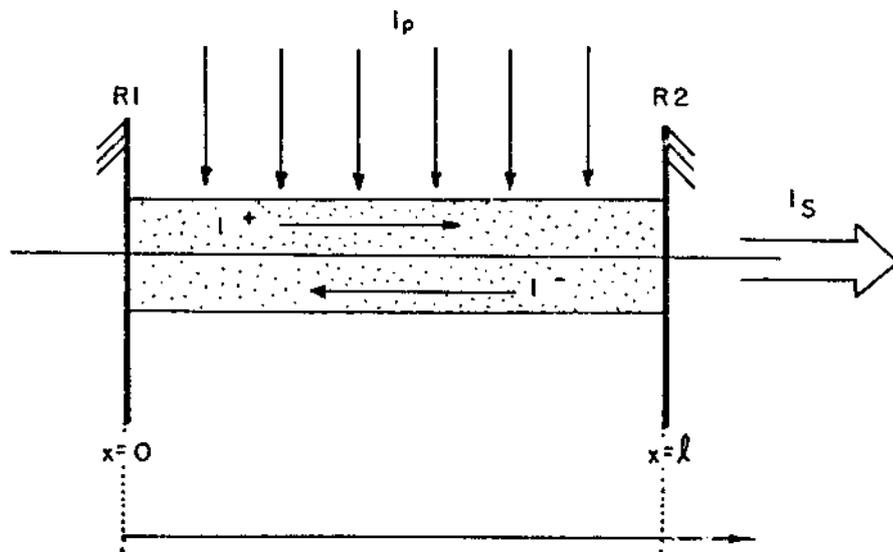


Fig. II.7 - Esquema da cavidade do laser de corante com bombeamento transversal.

Vamos analisar agora os lasers de corante pulsados. A solução analítica exata é um problema intratável, portanto, costuma-se aproximar o fluxo de fótons e as populações moleculares por um valor médio ao longo da cavidade, e o resultado é que conseguimos reduzir as equações parciais em equações ordinárias. Desprezando os termos de emissão espontânea (para um laser bem acima do limiar esta consideração é válida) e também a absorção nos estados excitados e a população no triplete ($N_T = 0$), teremos que as equações de taxa (2) e (4) serão:

$$\frac{\partial \bar{N}_1(t)}{\partial t} = W(t) \bar{N}_0(t) - \frac{\bar{N}_1(t)}{\tau} - \int \bar{g}(t, \lambda) \bar{I}(t, \lambda) q(t, \lambda) d\lambda$$

$$\frac{n}{c} \frac{\partial \bar{I}(t, \lambda)}{\partial t} = q(t, \lambda) \bar{I}(t, \lambda) \bar{g}(t, \lambda) - \frac{I_S(t, \lambda)}{\ell}$$

onde

$q(t, \lambda)$ é a função de correlação definida como

$$\frac{\frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} I(x, t, \lambda) g(x, t, \lambda) dx}{\bar{I}(t, \lambda) \bar{g}(t, \lambda)}$$

as médias seguem a relação:

$$N_1(t) = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} N_1(x, t) dx$$

As equações podem ser resolvidas analiticamente se consideramos dois casos extremos [15, 16]:

- 1) $q(t, \lambda) = 1$ esta condição é válida se o ganho g for espacialmente uniforme, como no caso de taxas de bombeamento baixas.

2) $q(t, \lambda) = \frac{1}{(-\ln(R_1 R_2))B/2}$ esta condição é válida para o caso de altas taxas de bombeamento (sistema saturado).

$$B = \frac{(R_1 + R_2)(1 - R_1 R_2) - 2R_1 R_2 \ln(R_1 R_2)}{2(\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2})^2 (1 - \sqrt{R_1 R_2})^2}$$

O resultado encontrado utilizando a aproximação de estado quasi-estacionário será:

$$I_S(t, \lambda) = \begin{cases} -\bar{I}(t, \lambda) \frac{1}{2} (\ln R_1 R_2) & \text{para o caso 1} \\ \frac{\bar{I}(t, \lambda)}{B} & \text{para o caso 2} \end{cases}$$

Estes resultados estão de acordo com a solução numérica nestes dois limites, mas não valem para bombeamentos intermediários.

O modelo de cavidade que analisamos até agora (fig. II.7) não contém nenhum elemento selecionador do comprimento de onda, por isto estes lasers são denominados de auto-sintonia. Porém, como a possibilidade de sintonizar o comprimento de onda é um recurso muito potente destes lasers, costuma-se inserir na cavidade redes de difração ou prismas, conforme veremos no ítem II.5.2. Um outro parâmetro importante que pode ser melhorado é a largura espectral do laser, conforme vamos analisar a seguir.

A linha do laser apresenta característica homogênea, com muitos modos. Para um laser de corante com largura de linha de $0,03 \text{ \AA}$ e uma cavidade de 15 cm, o número de modos será igual a $3 \cdot 10^4$. Sabemos que em lasers existe a compe

tição de modos que faz com que o sistema oscile em um ou alguns modos preferenciais; mas o tempo que leva para essa supressão em corantes é da ordem de alguns segundos. Portanto, no caso de lasers pulsados não há tempo de se chegar à condição de modo único ou poucos modos [17].

A largura espectral $\delta\lambda$ depende principalmente da largura de linha passiva do ressonador e do número de passos da luz no mesmo. Este $\delta\lambda$ é determinado pela dispersão angular da rede de difração e pela divergência do feixe incidente; e no caso do uso de etalons, este $\delta\lambda$ é determinado pelo comprimento das bandas de transmissão. Em lasers pulsados geralmente são utilizados prismas e redes de difração. A dispersão angular da rede de difração na configuração Littrow é dada por:

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{2\operatorname{tg}\beta}{\lambda}, \quad \text{onde } \beta \text{ é o ângulo de incidência na rede;}$$

$$\lambda \text{ é o comprimento de onda.}$$

A largura de linha passiva para um feixe incidente com divergência $\delta\theta$ será:

$$\delta\lambda = \frac{\delta\theta}{d\beta/d\lambda}$$

Sabemos que para melhorar a resolução da rede de difração devemos iluminar um número grande de fendas. Como o feixe do laser geralmente tem pequena área transversal, costuma-se expandi-lo antes de chegar na rede de difração. Se este fator de expansão for igual a M , teremos que a dispersão angular será dada por $M \frac{d\beta}{d\lambda}$, reduzindo assim a largura de linha

por este mesmo fator. Este é um recurso muito utilizado nos sistemas de lasers de corante.

II.5.2 - Configurações de Lasers de Corante Pulsados, Bombeados com Laser de Nitrogênio

A configuração mais simples de laser de corante consiste numa cavidade formada por uma célula com paredes de vidro paralelas, bombeada transversalmente pelo laser de nitrogênio focalizado por uma lente cilíndrica. A reflexão do vidro (~ 4%) realimenta o meio ativo emitindo fluorescência estimulada. Este sistema possui duas desvantagens: a linha espectral é muito larga e não é possível sintonizar o comprimento de onda. Fizemos medidas deste sistema utilizando sódio-fluorescina ($10^{-3}M$) numa célula de 1 cm e obtivemos uma largura de linha de 40 \AA em torno do comprimento de onda de 5370 \AA .

Em 1967, Soffer e McFarland [3] propuseram a substituição de um dos espelhos por uma rede de difração refletora na configuração Littrow, como na figura II.8.

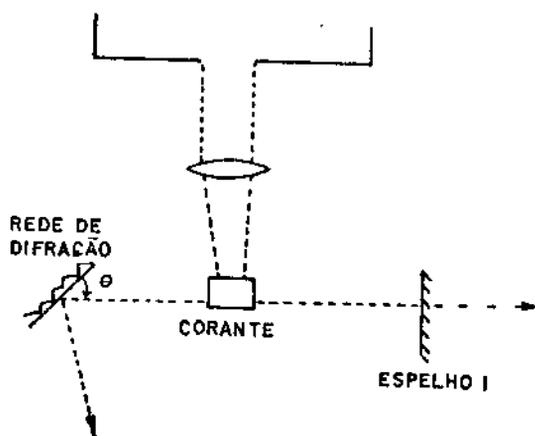


Fig. II.8 - Esquema do laser de corante com uma rede de difração na configuração LITTROW

A rede de difração foi montada de forma que a primeira ordem de dispersão retorne à cavidade; assim variando o ângulo θ de incidência, podemos seleccionar um determinado comprimento de onda, dentro da banda de emissão, para realimentar a cavidade. Montamos este sistema no laboratório utilizando o corante sódio-fluorescina cujas características estão relacionadas abaixo:

- espelho 1 tem refletividade de 44%;
- rede de difração com 1600 linhas por mm;
- célula de quartzo com 1 cm de espessura, acoplada a uma bomba para circulação do corante;
- bombeamento com laser de nitrogênio (200 KW, 8 ns)

Os resultados obtidos com este sistema foram:

- sintonia: 5250 a 5750 Å
- Largura de linha ~ 10 Å
- Largura temporal de pulso: 3,5 ns (KORAD KPT)
- Potência de pico ~ 5,5 KW (Scientech 361).

O espectro de emissão e a forma temporal do pulso estão na figura II.9. O espectro de emissão foi obtido com a montagem da figura II.5, e a forma temporal foi desenhada do osciloscópio.

Como vimos na secção anterior, a resolução da rede de difração aumenta se iluminarmos um número maior de fendas. Existem várias maneiras de expandir o feixe,

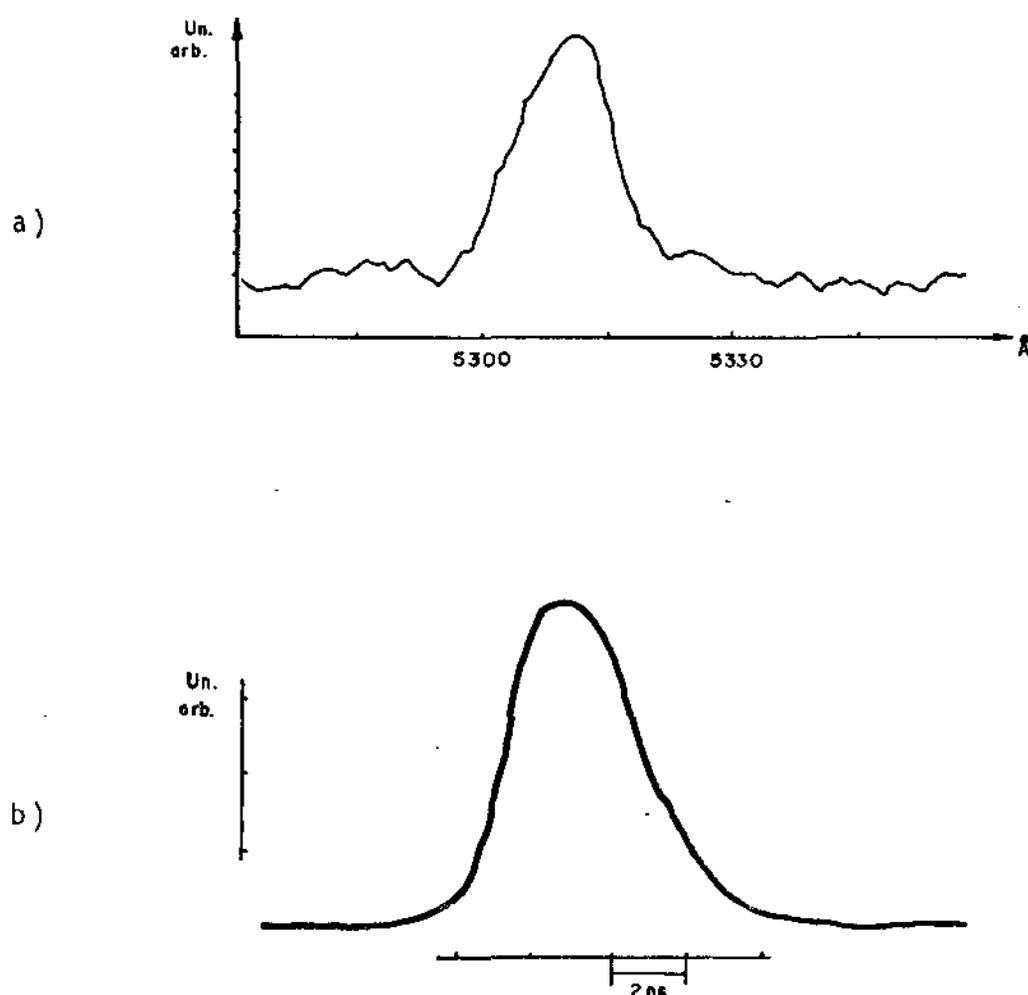


Fig.II.9 - a) Espectro de emissão do laser de sódio-fluorescência com a montagem da Fig. II.8.

b) Forma temporal do pulso

sendo a mais conhecidas as configurações ilustradas na figura II.10 : uso de telescópio (modelo de Hänsch [11]), prismas ou incidência em ângulo rasante.

Com o uso de telescópio, consegue-se boa redução na largura da linha ($\delta\lambda = 0.03 \text{ \AA}$ na ref. 11), mas este sistema possui sérias desvantagens: o alinhamento é muito crítico, há necessidade de longos ressonadores e manutenção constante da

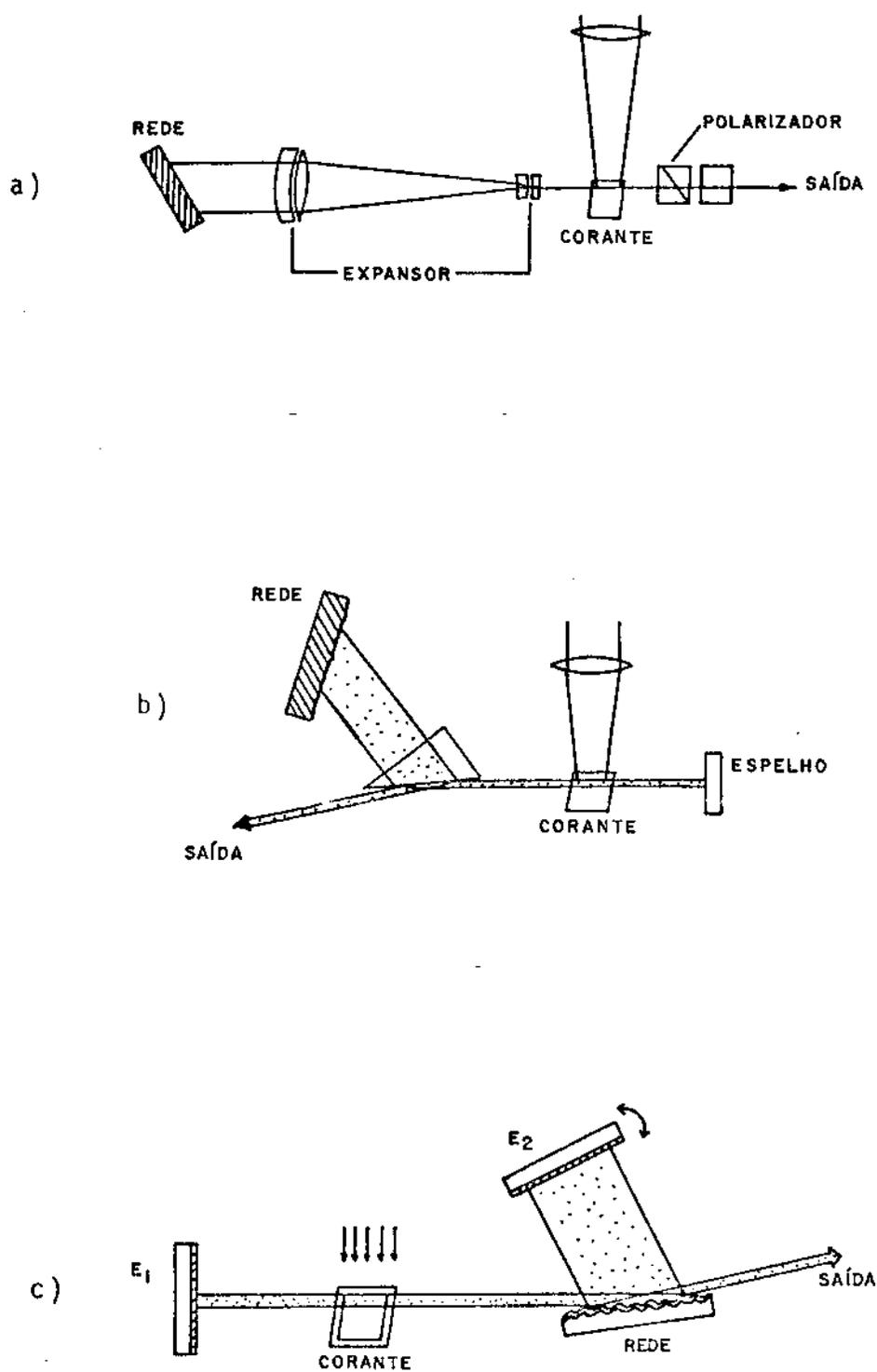


Fig. II.10 - Configurações de lasers de corante com os expansores de feixe: a) telescópio; b) prismas; c) ângulo rasante.

orientação do telescópio.

A cavidade composta com prisma (figura II.10b) apresenta problemas devido às altas perdas por reflexão. Para um feixe incidente polarizado com seu vetor elétrico no plano de incidência, a refletividade da face do prisma em relação ao ângulo de incidência é dada por:

$$R = \frac{\operatorname{tg}^2(\theta_1 - \theta_2)}{\operatorname{tg}^2(\theta_1 + \theta_2)}$$

Os ângulos θ_1 e θ_2 estão marcados na figura II.11. Também nesta figura podemos ver a dependência da reflexão e magnificação com o ângulo de incidência no caso de um ou vários prismas.

De acordo com a fórmula de R, temos que conforme aumentamos θ_1 , a reflexão também aumenta; por outro lado, se o ângulo θ_1 for pequeno, a magnificação do feixe será pequena (a magnificação $M = \frac{\cos\theta_2 \cos\theta_4}{\cos\theta_1 \cos\theta_3}$). Para resolver isto, costuma-se usar vários prismas, cuja magnificação será dada pelo produto das magnificações de cada um; desta forma não há necessidade de incidir a luz com um ângulo θ_1 muito grande. De acordo com a literatura, consegue-se estreitas linhas com este sistema ($\sim 0.01 \text{ \AA}$ para 2 prismas, por exemplo) com eficiência maior que 10% [12].

O terceiro modelo (figura II-10c) consiste em alinhar o feixe de forma que a incidência na rede de difração seja em ângulo rasante, acoplado ao espelho 2 para realimentação. A magnificação do feixe é dada por $M = \frac{\cos\beta}{\cos\alpha}$ onde α é o ângulo de incidência em relação à normal da rede ($\sim 90^\circ$) e β é o ângulo de difração ($\sim 0^\circ$). O espelho 2 pode ser substituído por uma rede de difração; assim o estreitamento espectral se

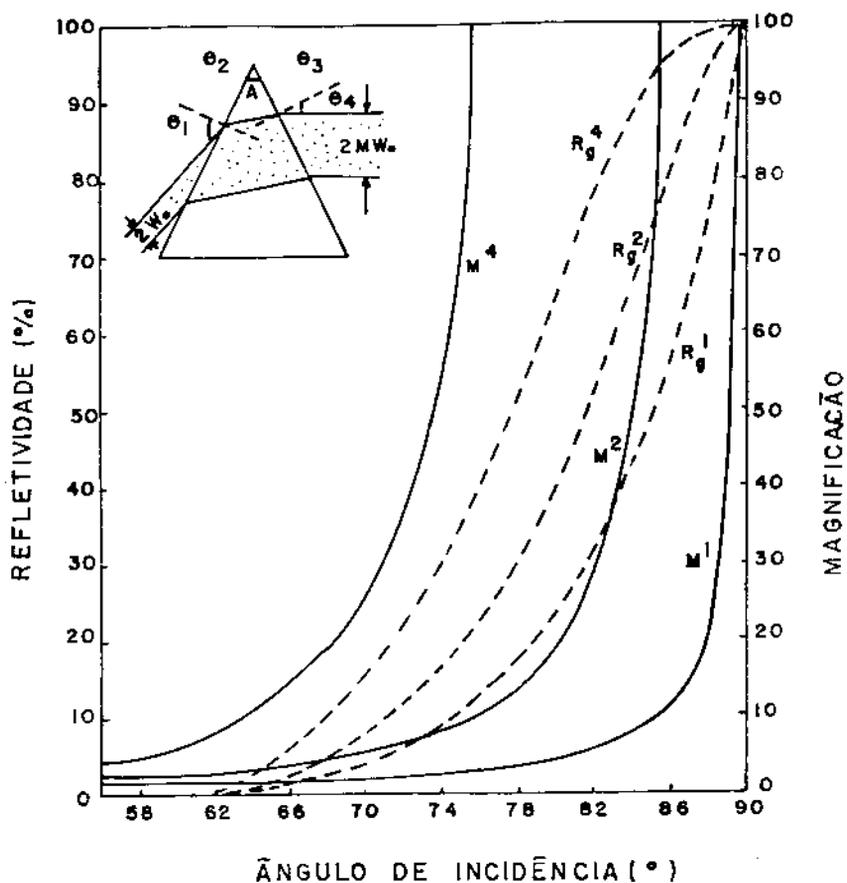


Fig. II.11 - Curvas da refletividade e magnificação X ângulo incidência para o caso de 1, 2 ou 4 prismas.[9]

rã maior. A maior vantagem deste sistema é a ausência de elementos expansores de feixe, tornando-o simples e barato, e alinhamento relativamente fácil. A principal desvantagem é a baixa eficiência da maioria das redes de difração existentes em ângulos de incidência rasantes, implicando no decréscimo da eficiência do laser. Montamos este sistema no laboratório, utilizando o mesmo sistema de bombeamento e circulação do corante citado anteriormente. Os espelhos 1 e 2 são 100% refletivos e a rede de difração possui 1200 linhas por milímetro. O corante

utilizado foi a rodamina 6G ($5 \cdot 10^{-4} \text{M}$). Podemos sintonizá-lo entre 5600 a 6100 Å, a largura da linha $\bar{\Delta} \leq 0,6 \text{ Å}$, potência de pico $\sim 1 \text{ KW}$ e a largura temporal do pulso \bar{t} de 3,5 ns. Na figura II.12 mostramos o espectro do laser e a forma temporal do pulso, obtidos na mesma forma que os anteriores.

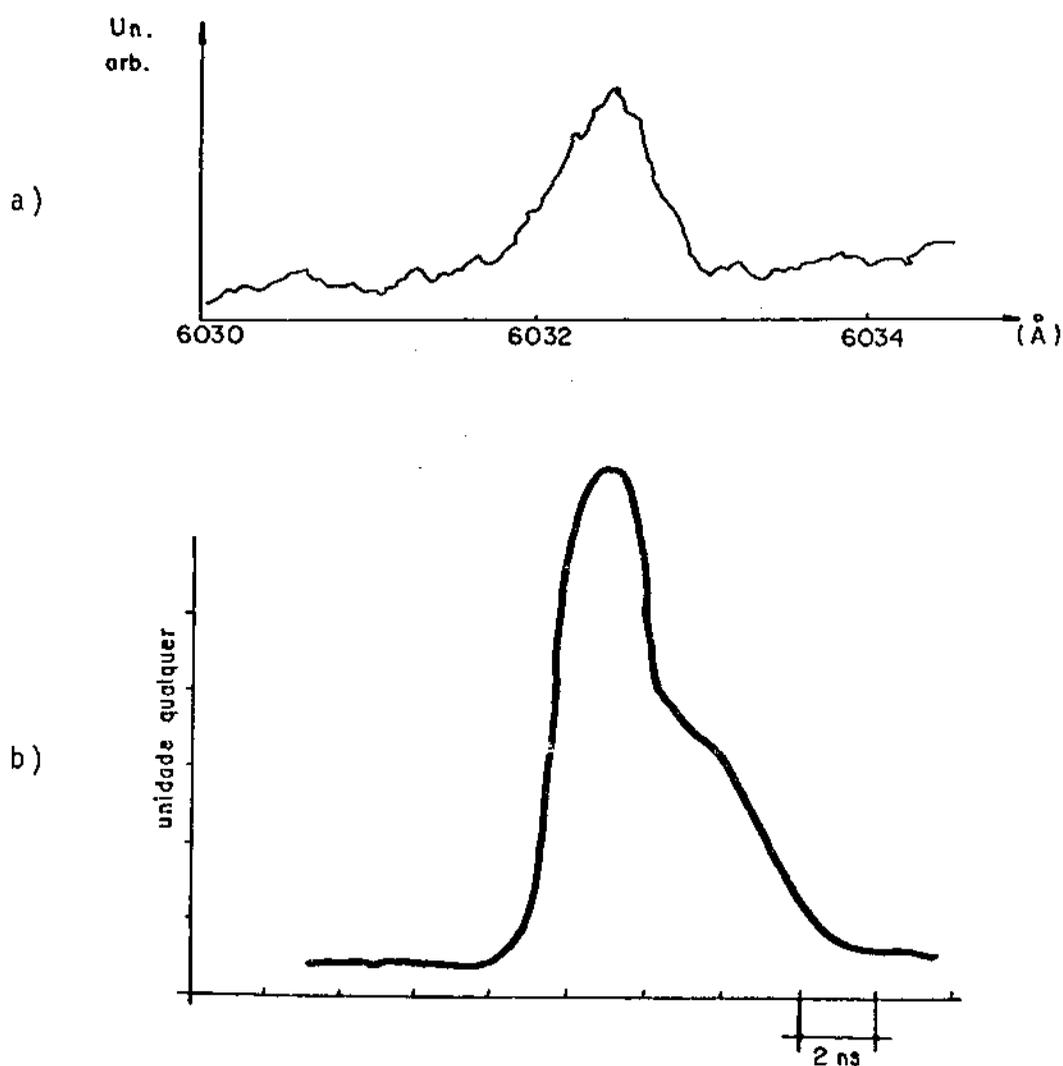


Fig. II.12 - a) Espectro de emissão do laser de Rodamina 6G com a montagem da figura II.10c.
b) Forma temporal do pulso.

Além destes elementos expansores costuma-se usar etalons, lentes de focalização, entre outros, onde se consegue reduções na largura de linha apreciáveis ($\sim 10^{-5} \text{ Å}$).

Um outro parâmetro do laser que pode ser melhorado é o ganho, dado pela eficiência de conversão do bombeamento para o laser. Para isto são utilizados sistemas amplificadores. O primeiro trabalho deste tipo se deve a Bass e Deutsch, em 1967 [18] com laser de rubi.

Montamos um modelo simples de amplificador que consiste numa segunda célula de corante colocada fora da cavidade e que é bombeada pelo laser de nitrogênio ao mesmo tempo que o laser de corante está incidindo nela [13]. Deste forma, as moléculas excitadas pelo bombeamento emitirão radiação estimulada devido à presença do laser de corante, amplificando-o. Na figura II.13 mostramos o esquema da montagem.

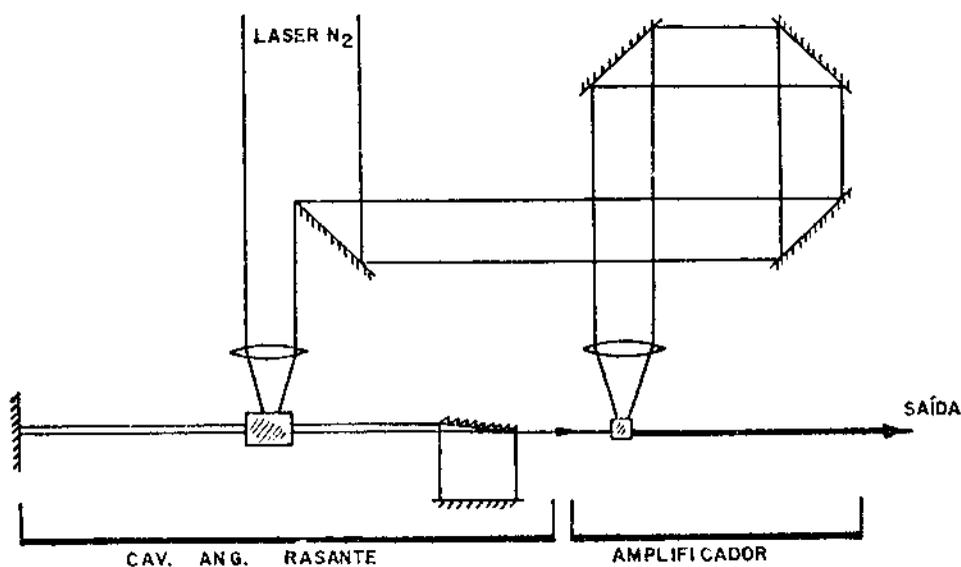


Fig. II.13 - Esquema da montagem do laser de rodamina 590 com amplificador.

Utilizamos a rodamina 590 ($5 \cdot 10^{-3} M$) para montar o laser de corante na configuração da rede de difração em ângulo rasante. O feixe do laser de nitrogênio foi dividido de forma que $\sim 1/3$ bombeia a cavidade, e $2/3$ o amplificador. A amplificação da potência entre o laser antes do amplificador e depois foi de $\sim 9-15$ vezes. A potência de pico foi de $\sim 4,5$ KW (det. EGG SF160). O corante no amplificador foi rodamina 590 ($10^{-3} M$) que resultou numa sintonia de 5730 a 6080 Å. Substituindo este corante por rodamina 610 ($10^{-3} M$) pudemos sintonizar no vermelho até ~ 6200 Å. Medimos a largura temporal do pulso (det. optelectronics, 40 ps) cujo resultado foi 2,3 ns, conforme o desenho da figura II.14. A largura de linha é $\leq 0,5$ Å limitada pela resolução do instrumento.

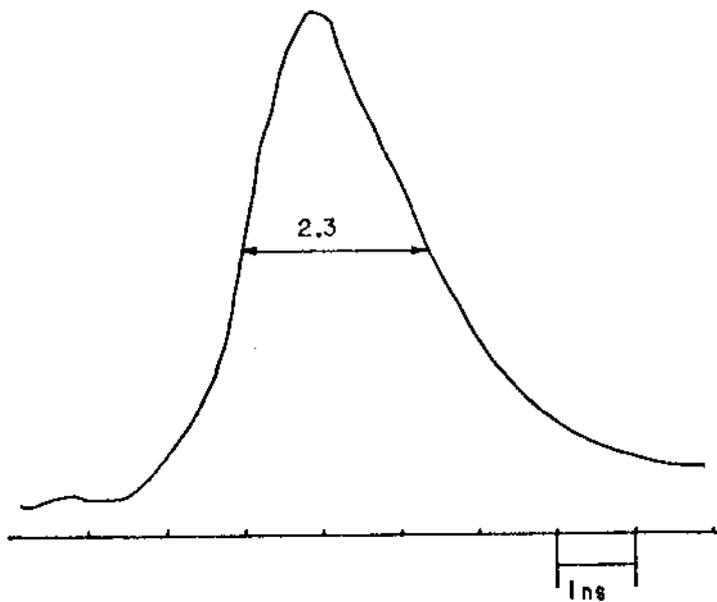


Fig. II.14 - Forma temporal do pulso do laser da Fig. II.12.

Com este sistema pudemos combinar dois parâmetros importantes para a experiência proposta (Cap.III): largura de linha relativamente estreita e alta potência de saída.

BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO II

- 1 - Sorokin, P e Lankard, J - "Stimulated Emission Observed from an Organic Dye Chloro-aluminum Phthalocyanine" - IBM J. Res. Develop., 10, 162, 1966.
- 2 - Schäfer, F e Schmidt, W, Volze, J - "Organic Dye Solution Laser" - Appl. Phys. Lett. 9, 306, 1966.
- 3 - Soffer, B e Mc Farland, B - "Continuously tunable narrow-band organic dye Lasers" - Appl. Phys. Lett. 10, 266, 1967.
- 4 - Schäfer, F - "Principles of dye Laser Operation"; Drexhage, K - "Structure and properties of Lasers Dyes"; Hansch, J - "Applications of dye Lasers" do livro "Topics in Applied Physics Vol.1 - Dye Lasers", editado por Schäfer. Springer, Verlag, Berlin, 1973.
- 5 - Dienes, A - "Dye Lasers" do livro "Physics of Quant. Electronics Vol. 2 - Laser Appl. to Opt. and Spectroscopy" editado por Jacobs et al, Addison - Wesley Publ. Comp. Inc., Mass, 1975.
- 6 - Demtröder, W - "Laser Spectroscopy" Springer Verlag, Berlin, 1981.
- 7 - Kuhn, H - "Progress in the Chemistry of Organic Natural Products", Vol. 16, ed. por Zechmeister - Springer Verlag, Berlin, 1958.
- 8 - Hansser, K, Kuhn, R, Kuhn, E - "Lichtabsorption und doppelbindung VI. Über die Fluorescenz der diphenylpolyene" - Z. Physik Chemie, B29, 417, 1935
- 9 - Nair, L - "Dye Lasers" - Prog. Quant. Electr., 7, 153, 1982.

- 10 - Sorokin, P et al - "Laser Pumped Stimulated Emission from Organic Dyes - Experimental Studies and Analytical Comparisions" - IBM J. Res. Develop. 11, 130, 1967.
- 11 - Hänsch. T - "Repetitively Pulsed Tunable Dye Laser for high resolution Spectroscopy" - Appl. Opt. 11, 895, 1972.
- 12 - Duarte, F, Piper, J - "Dispersion Theory of Multiple-prism beam expanders for pulsed dye lasers" - Opt. Commun 35, 100, 1980.
- 13 - Veith, G e Schmidt, A - "An inexpensive TEA N₂ Lasers as a pump for a dye lasers amplifier System" - J. Phys. E - Sci. Instrum, 11, 833, 1978.
- 14 - Birks, J - "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley, London, 1970.
- 15 - Moreno, J, - "A Theoretical Approach to Saturation effects in Lasers", J. Appl. Phys. 48, 4152, 1977.
- 16 - Reuven, Y, Baer, M - "Volume - averaged rate equations for planar and disk - cavity lasers" - Opt. Commun, 32, 320,1980.
- 17 - Brunner, W, Paul, H - "Time behavior of spectral properties of dye lasers" - Opt. and Quant, Electr. 14, 453, 1982.
- 18 - Bass, M, Deutsch, T - "Broad-band light amplification in Organic Dyes" - Appl. Phys. Lett, 11, 89, 1967i

CAPÍTULO III

MISTURA DE DUAS ONDAS NUM ABSORVEDOR SATURÁVEL

III.1 - Introdução

Há muito tempo foi reconhecida que a susceptibilidade óptica é uma função não linear da intensidade de luz. Com o aparecimento dos lasers, observamos um amplo desenvolvimento nesta importante área da Física. Particularmente, os lasers de corante são muito utilizados em diversos experimentos.

Apesar de ser relativamente novo, observamos grandes avanços neste campo, devido aos inúmeros fenômenos como: autofocalização, biestabilidade, geração de harmônicos, espalhamento estimulado e absorção de dois fótons, sôlitons, absorção não-linear, entre outros.

Nós estudamos os corantes em nosso laboratório, e neste capítulo vamos descrever um experimento que consiste na observação de rede de população transiente através da mistura de duas ondas num absorvedor saturável. Para entendermos melhor o problema, vamos mostrar inicialmente seu equacionamento teórico [2], introduzindo os conceitos de absorção e polarização não-lineares. A seguir daremos alguns dados sobre o corante DODCI que foi o absorvedor que utilizamos para as medidas; e por último, descreveremos o experimento e apresentaremos os resultados experimentais.

III.2 - Absorção Saturável

O fenômeno de saturação tem sido amplamente estudado dentro da óptica não-linear, especialmente para o desenvolvimento da espectroscopia não-linear. Nesta parte, vamos mostrar as equações que descrevem a absorção não-linear em corantes, através das equações de taxa, onde aparecerá a definição de parâmetros de saturação.

Para obtermos a expressão do coeficiente de absorção não linear α_{NL} , vamos voltar às equações de taxa da seção II.5.1, onde desprezamos a população no estado triplete (caso de nosso laser que tem pulso curto) e a taxa de emissão estimulada. Assim temos:

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = WN_0 - \frac{N_1}{\tau}$$

onde τ é o tempo de vida do estado singlete, incluindo todas as relaxações possíveis.

$W = \sigma F$ é a taxa de absorção, sendo σ a seção de choque e F o fluxo de fótons.

Como estamos considerando um sistema de dois níveis, a população no estado fundamental irá variar de forma oposta:

$$\frac{\partial N_0}{\partial t} = -WN_0 + \frac{N_1}{\tau}$$

Podemos resolver as equações facilmente considerando o caso estacionário que é válido em regimes onde o tempo

de duração do pulso do laser é muito maior que o τ . Desta forma, $\frac{\partial N_1}{\partial t} \approx 0$. Sabendo que a população total é constante e igual a $N = N_0 + N_1$, temos:

$$N_1 = \frac{W\tau N}{1+W\tau} \quad (6)$$

$$N_0 = \frac{N}{1+W\tau} \quad (7)$$

O coeficiente de absorção α_{NL} é proporcional à densidade de população no estado fundamental, com constante de proporcionalidade igual à secção de choque σ . Temos então que:

$$\alpha_{NL} = \frac{\sigma N}{1+W\tau} = \frac{\alpha_0}{1+W\tau}$$

α_0 é o coeficiente de absorção linear.

O fator $W\tau$ é denominado parâmetro de saturação S . Uma definição muito útil é a intensidade de saturação I_S que se relaciona com S da seguinte forma:

$$I_S = \frac{I}{S} = \frac{I}{W\tau} = \frac{\hbar\omega}{\tau\sigma} \quad (8)$$

onde na taxa $W = F\sigma$ o fluxo de fótons foi substituído pelo valor $F = \frac{I}{\hbar\omega}$, sendo I a intensidade.

Uma outra forma de escrevermos o coeficiente de absorção não-linear será:

$$\alpha_{NL} = \frac{\alpha_0}{1+I/I_S} \quad (9)$$

Desta forma é fácil observar que este coeficiente depende da intensidade incidente, de acordo com a figura III.1.

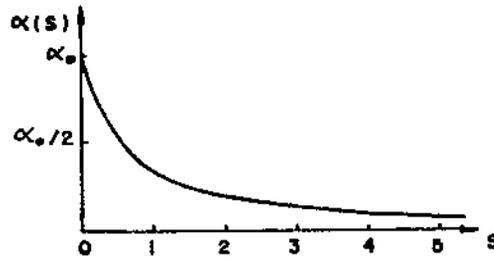


Fig: III.1 - Curva que mostra a dependência de absorção com a intensidade incidente (equação 9).

III.3 - Mistura de Duas Ondas num Corante Absorvedor Saturado

Quando incidimos luz sobre um corante com intensidade suficiente para que haja saturação de absorção, o meio ficará mais transparente (veja a figura III.1). Vamos analisar o que acontece quando fazemos incidir duas ondas que se interferem no corante. Para o cálculo teórico, vamos considerar que os únicos estados com população apreciável são os estados fundamental e o primeiro estado excitado do corante. Neste caso, a equação da polarização, desprezando os efeitos do solvente, é dada por [2] :

$$\tilde{P} = \epsilon_0 [\chi_0(\omega)N_0 + \chi_1(\omega)N_1] \tilde{E}$$

onde

$\chi_0(\omega)$ e $\chi_1(\omega)$ são as polarizabilidades complexas da molécula nos estados 0 e 1 respectivamente.

Utilizando as expressões (6) e (7) para N_0 e N_1 da secção anterior, temos:

$$\tilde{P} = \epsilon_0 (\chi_0(\omega) + \chi_1(\omega)S) \frac{N}{S+1} \tilde{E} \quad (10)$$

Esta expressão pode ser separada em partes linear ($S \rightarrow 0$) e não-linear:

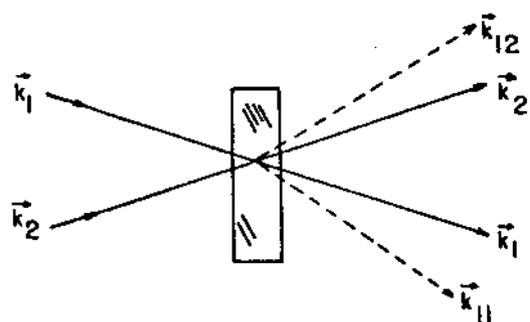
$$\tilde{P} = \tilde{P}_L + \tilde{P}_{NL}$$

onde

$$\tilde{P} = \epsilon_0 \chi_0(\omega) N \tilde{E}$$

$$\tilde{P}_{NL} = \epsilon_0 (\chi_1(\omega) - \chi_0(\omega)) \frac{NS}{S+1} \tilde{E}$$

De acordo com o problema proposto, o campo elétrico \vec{E} será uma mistura de dois campos incidentes com vetores de onda \vec{k}_1 e \vec{k}_2 conforme a figura abaixo.



A expressão para \vec{E} é:

$$\vec{E} = E_1 e^{i\eta\vec{k}_1 \cdot \vec{r}} + E_2 e^{-i\eta\vec{k}_2 \cdot \vec{r}} + i\phi$$

onde

E_1 e E_2 são as amplitudes (reais) das duas ondas.

η é o índice de refração do meio (solvente)

ϕ é a fase

Verificamos que a mistura destes campos de alta intensidade criará uma polarização não-linear transiente no meio induzindo o espalhamento das ondas em outras direções, conforme se vê na figura acima. Para fazermos uma análise quantitativa do fenômeno, apresentaremos uma teoria não perturbativa de mistura de ondas utilizando uma técnica de expansão Fourier.

Para este campo elétrico \vec{E} , o parâmetro de saturação S é:

$$S = \frac{\tilde{E}^2}{E_S^2} = \frac{E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2 \cos(\Delta\vec{k} \cdot \vec{r} + \phi)}{E_S^2}$$

onde

$$\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$$

$$E_S^2 = I_S = \text{intensidade de satura\~{c}ao}$$

Presumindo que os caminhos \u00f3pticos s\u00e3o ajustados tal que a fase $\phi = 0$, podemos escrever a polariza\u00e7\u00e3o n\u00e3o-linear da seguinte forma:

$$\tilde{P}_{NL} = \epsilon_0(\chi_1(\omega) - \chi_0(\omega)) \cdot \frac{S_0}{1+S_0} \frac{[1 + \gamma \cos \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}]}{1 + a \cos \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}} \tilde{N}\vec{E} \quad (11)$$

onde

$$S_0 = \frac{E_1^2 + E_2^2}{E_S^2}$$

$$\gamma = \frac{2E_1E_2}{S_0 E_S^2}$$

$$a = \frac{\gamma S_0}{1+S_0}$$

Expandindo em s\u00e9rie de Fourier o termo $\frac{1 + \gamma \cos \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}}{1 + a \cos \Delta\vec{k} \cdot \vec{r}}$, podemos reescrever a polariza\u00e7\u00e3o n\u00e3o linear da seguinte forma:

$$\tilde{P}_{NL} = \sum_n (\tilde{P}_{n1} + \tilde{P}_{n2})$$

onde

$$\tilde{P}_{n1,2} = \epsilon_0(\chi_1(\omega) - \chi_0(\omega)) \frac{NS_0}{1+S_0} \cdot (A_n E_{1,2} + A_{n+1} E_{2,1}) e^{-i(\beta_{n1,2} \cdot \vec{r})\eta}$$

$$A_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \left(\frac{1 + \gamma \cos \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}}{1 + a \cos \Delta \vec{k} \cdot \vec{r}} \right) \cos n \Delta \vec{k} \cdot \vec{r} d(\Delta \vec{k} \cdot \vec{r})$$

$$= \frac{2(a-\gamma)}{a^{n+1} \sqrt{1-a^2}} (\sqrt{1-a^2}-1)^n + \frac{2\gamma \delta_{no}}{a}$$

onde

$$\vec{\beta}_{n1,2} = \vec{k}_{1,2} + n \Delta \vec{k}$$

A parte oscilante da equação de $\tilde{P}_{n1,2}$ acima representa ondas que se propagam na direção $\vec{\beta}_{n1,2}$, que difere da direção das ondas incidentes $\vec{k}_{1,2}$. Estas ondas têm amplitude E_n que obedece a equação de propagação:

$$2i n \vec{k}_{n1,2} \cdot \vec{\nabla} E_{n1,2} = - \frac{\omega^2}{\epsilon_0 c^2} \tilde{P}_{n1,2} \cdot e^{i n \vec{k}_{n1,2} \cdot \vec{r}} \quad (12)$$

Integrando esta equação, desprezando a atenuação do meio, temos:

$$I_{n1,2} = |E_n|^2 = I_S \left[\frac{\omega(\chi_1 - \chi_0)N}{2nc} \right]^2 f_{n1,2} \ell^2 \text{sinc}^2(\pi \ell / \ell_n)$$

onde

$$f_{n1,2} = \left(\frac{S_0}{1+S_0} \right)^2 \left[\frac{A_n E_{1,2} + A_{n+1} E_{2,1}}{E_S} \right]^2 \quad (13)$$

$$\ell_n = \frac{2\lambda}{n^2(n^2+n)} \quad \text{é denominado comprimento de coerência.}$$

ℓ é a espessura da célula

$$\text{sinc}^2 \left(\frac{\pi \cdot \ell}{\ell_n} \right) = \frac{\text{sen}^2(\pi \cdot \ell / \ell_n)}{(\pi \cdot \ell / \ell_n)^2}$$

O fator $f_{n1,2}$ descreve a dependência da intensidade da onda gerada em relação à onda incidente e a função $\text{sinc}^2(\pi \cdot \ell / \ell_n)$ aparece porque a polarização $\vec{P}_{n1,2}$ está defasada em relação à onda difratada, pois o $|\vec{\beta}_n| \neq |\vec{k}_{n1,2}|$. Se $\ell \ll \ell_n$, teremos interferência construtiva, e se $\ell \gg \ell_n$, destrutiva.

No caso dos campos incidentes terem a mesma amplitude $E_1 = E_2$, teremos que a função f_n da equação (13) será dada por:

$$f_{n1,2} = \frac{2}{S_0^{2n+1}} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1+2S_0}}\right)^2 (1+S_0 - \sqrt{1+2S_0})^{2n} \quad (14)$$

Esta curva possui um valor máximo em $S_0 = 5$ para $n = 1$ (1ª ordem) e $S_0 = 13$ para $n = 2$ (2ª ordem). Na última seção deste capítulo mostraremos a curva $f_{n1,2}$ para um parâmetro de saturação $S_0 = 1$, juntamente com os nossos dados experimentais.

III.4 - O Absorvedor Saturável DODCI

Vamos mostrar nesta secção alguns dados a respeito do DODCI, que foi o absorvedor saturável que utilizamos para o experimento de mistura de duas ondas (será descrito na secção III.5).

O 3,3'- dietiloxadicarbocianina iodide, normalmente abreviado para DODCI é um absorvedor muito utilizado no acoplamento de modos para geração de pulsos ultracurtos ("mode-locking"). Este corante pertence à família dos polimetinos (cianinas) cuja fórmula química é $C_{23}H_{23}IN_2O_2$, com massa molecular igual a 486,35 g/mol. O esquema da molécula se encontra na figura III.2.

O DODCI absorve na região entre 5200 a 6100 Å, sendo que o comprimento de onda onde a absorção é máxima é 5820 Å. Na figura III.3 mostramos o espectro de absorção, obtido da mesma forma citada na secção II.4. A concentração do corante foi $5 \cdot 10^{-4} M$ em etanol e a espessura da célula $\ell = 40 \mu m$.

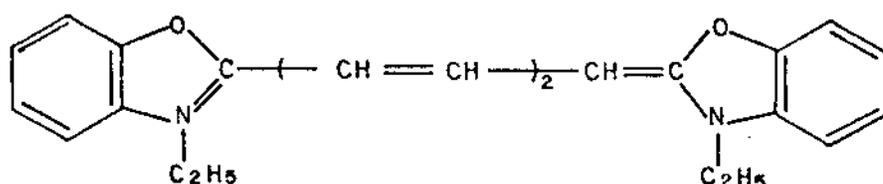


Fig. III.2 - Esquema da molécula de DODCI

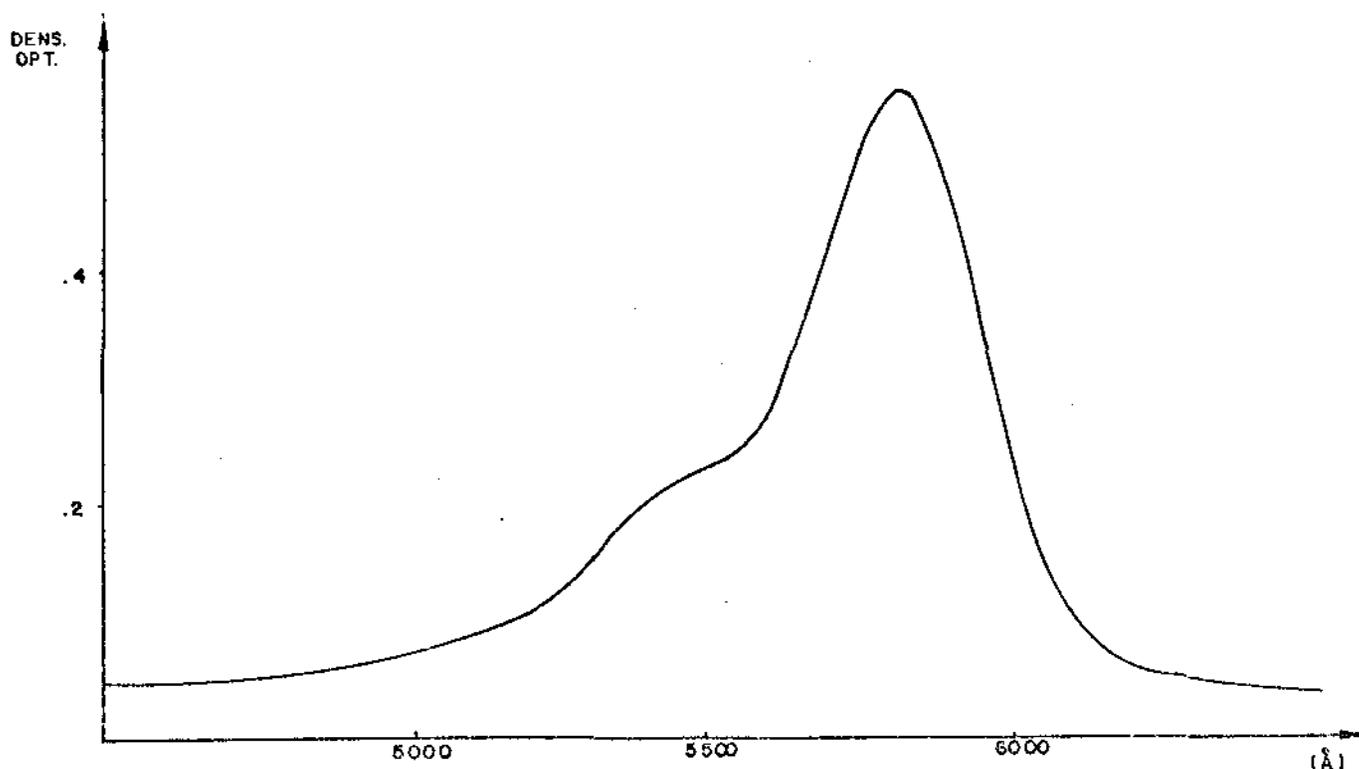


Fig. III.3 - Espectro de absorção do DODCI

Podemos determinar a secção de choque da absorção $\sigma(\lambda)$ para o comprimento de onda onde a absorção é máxima ($\lambda_{ab} = 5820 \text{ \AA}$) da seguinte forma:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\alpha(\lambda)}{N}$$

onde

$\alpha(\lambda)$ é o coeficiente de absorção que pode ser extraído do espectro ($\alpha(\lambda) = \frac{\ln[I(\lambda)]}{\ell}$)

N é a densidade de moléculas (cm^{-3}).

Utilizando os dados de transmissão $T(5820 \text{ \AA}) = 30\%$ e a concentração e espessura da célula dadas, temos que

$$\sigma (5820 \text{ \AA}) = 8,3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Obtivemos os espectros de emissão de fluorescência e fluorescência estimulada do DODCI que se encontram na fig. III.4 a e b. A célula de DODCI (1 mm de espessura) é bombeada pelo laser de Rod. 590 (conf. fig. II.13) sintonizado em 5750 \AA . No espectro III.4b a fluorescência foi realimentada através da reflexão das paredes da célula (~ 4%). Para este espectro utilizamos um analisador multicanal (0,2 \AA por canal) e para o III.4a, a montagem da fig. II.5.

O tempo de vida τ de estado excitado singlete pode ser medido diretamente utilizando pulsos com duração de alguns picosegundos para excitar a amostra e um outro pulso de prova com atraso variável [6]. O resultado obtido em etanol (que foi o solvente que utilizamos) é de $1,2 \pm 0,1$ ns. Este tempo pode ser alterado dependendo do solvente escolhido, principalmente devido à variação da taxa de conversão interna que depende principalmente da viscosidade do solvente. Portanto, o valor de τ cresce com o aumento da viscosidade. Em muitas experiências, onde o valor de τ é muito crítico, este recurso simples é muito utilizado, uma vez que podemos variar o τ por um fator ≤ 10 [4].

Utilizando o valor $\tau = 1,2$ ns, podemos calcular a intensidade de saturação I_S no DODCI para $\lambda = 5820 \text{ \AA}$. De acordo com a equação (8) da secção III.2 temos I_S é igual a:

$$I_S = \frac{h\omega}{\sigma\tau} = 3 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$$

onde

$$\omega = \frac{c}{2\pi\lambda}$$

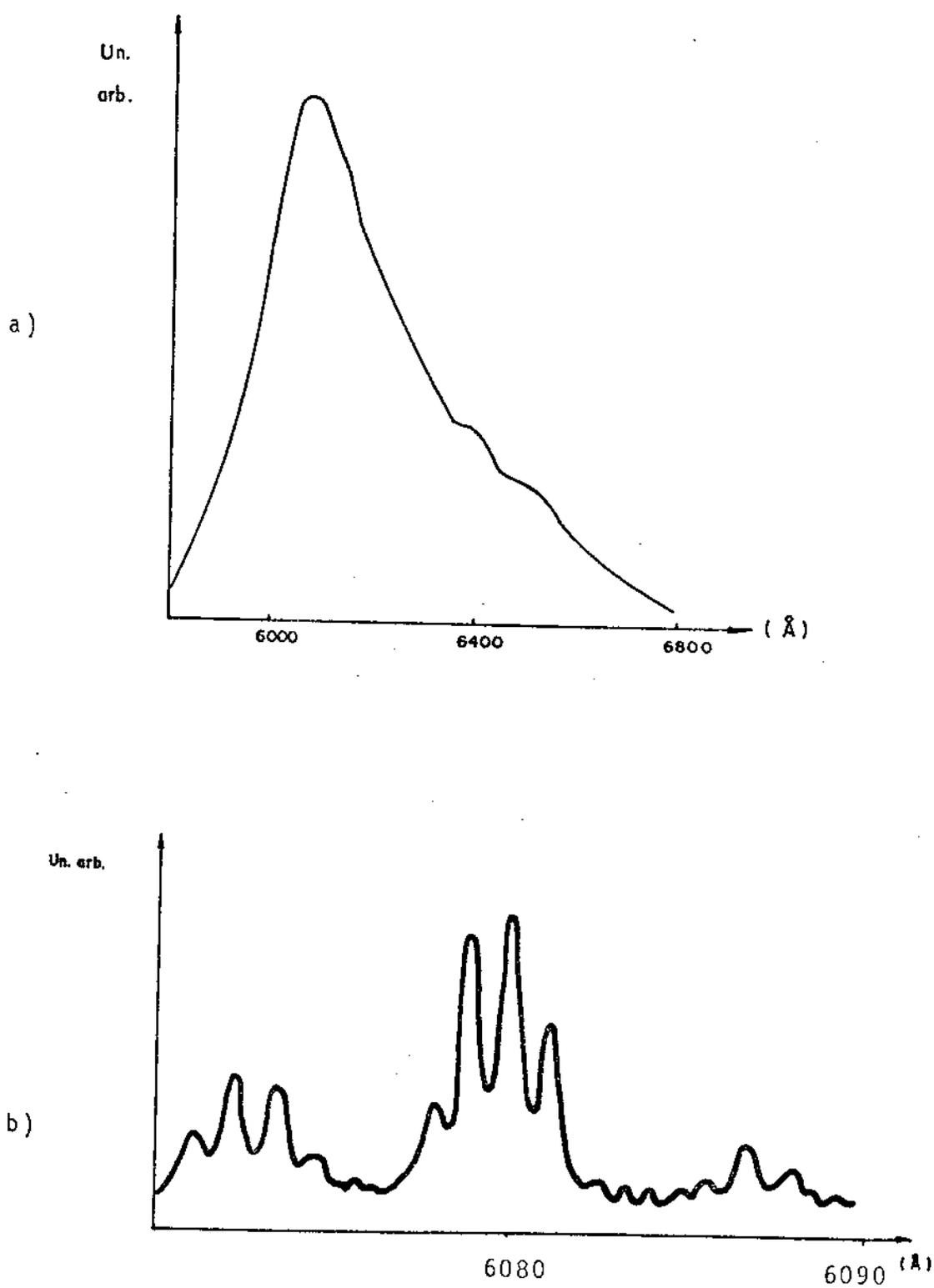


Fig. III.4 - a) Espectro de emissão de fluorescência DODCI.

b) Espectro de emissão de fluorescência estimulada do DODCI.

Estes dados sobre o DODCI serão úteis para o experimento que vamos relatar a seguir (secção III.5), pois com eles podemos estimar a potência necessária para saturar o corante, a concentração e espessura da célula, entre outros.

III.5 - Descrição e Montagem do Experimento da Rede de População no DODCI.

Como vimos na secção III.3, a experiência que mostra a rede de população transiente num corante está baseada na mistura de duas ondas num absorvedor saturado. Para conseguirmos isto experimentalmente, utilizamos o laser de corante citado na secção II.5 do capítulo II (figura II.13). O feixe foi dividido em duas partes com intensidades iguais; o caminho percorrido pelo laser segue o esquema da figura III.5.

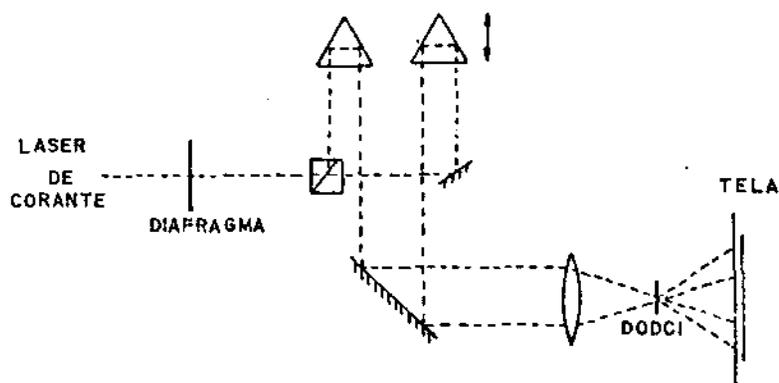


Fig. III.5 - Esquema experimental para obter interferência de duas ondas no corante.

Os prismas da Fig. III.5 se movem milimetricamente para que tenhamos controle do caminho óptico dos dois feixes, pois a diferença de caminho deve ser igual ou menor que o comprimento de coerência longitudinal ($\Delta S = \frac{\lambda^2}{2\pi\Delta\lambda}$) [7] do

laser para que haja interferência. A lente de focalização L tem distância focal de 100 ou 300 mm e as células possuem espessuras entre 50 e 300 μm . Estas células foram montadas com duas lâminas separadas por plásticos com diversas espessuras. Para o sistema de detecção, montamos um detector silício EGG SFD160 que possui resposta espectral aproximadamente plana no visível ($33\mu\text{s}$) e responsividade $\sim 0,3 \text{ A/W}$. Ele foi calibrado contra um detector de potência da Spectra Phys. e obtivemos o resultado de $V/E = (V/W)_{\text{cal}} \cdot 1/33\mu\text{s} = 757 \text{ V}/\mu\text{J}$

A concentração do DODCI é um parâmetro importante para a visibilidade das ondas geradas. Tentamos várias, e os melhores resultados estiveram na faixa de 1 a $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, para a célula de 120 μm . Verificamos que em concentrações mais altas, a absorção é muito grande e ocorre também emissão estimulada do DODCI (em 6100 \AA). Desta forma o tratamento do problema não será o mesmo que temos considerado na parte teórica (secção III.3).

Apresentaremos a seguir os resultados experimentais que obtivemos com esta montagem.

Vimos acima que o aparecimento da onda difratada depende da coerência entre os dois feixes incidentes na célula. Como os dois termos foram provenientes do mesmo laser, a diferença de caminho entre eles pode nos dar informações a respeito do comprimento de coerência do laser. No gráfico abaixo temos as medidas da intensidade da onda gerada (1ª ordem) em relação à diferença de caminho óptico dos feixes (Figura III.6). A largura à meia altura da curva é de 2,5 mm, valor este que podemos considerar como sendo o comprimento de coerência longitudinal do laser ΔS . Com isto podemos estimar a largura

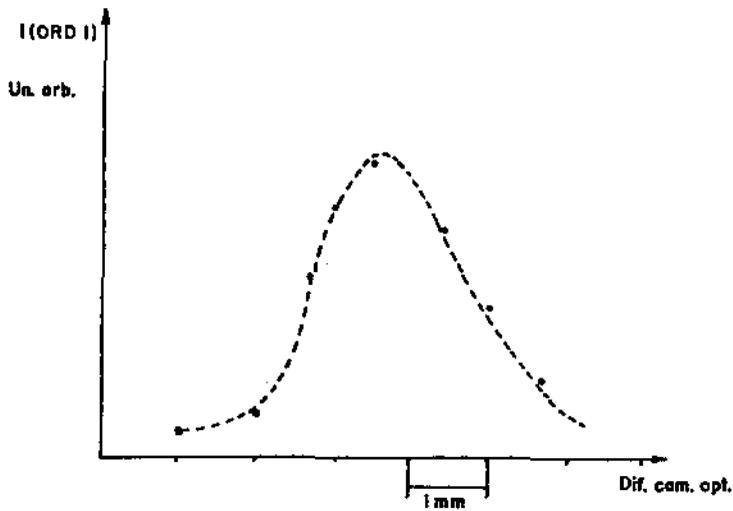


Fig. III.6 - Curva da intensidade da onda gerada \times diferença de caminho óptico dos feixes incidentes ($\lambda = 6000 \text{ \AA}$)

de linha do laser através da relação citada anteriormente:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2\pi\Delta S}$$

Para o comprimento de onda $\lambda = 6000 \text{ \AA}$; teremos que a largura de linha $\bar{e} \Delta\lambda \sim 0,2 \text{ \AA}$.

De acordo com a equação (13) da secção III.3, vemos que a intensidade das ondas geradas cresce quadraticamente em relação à espessura da célula ℓ . Este resultado só é válido se desprezarmos a atenuação da célula. Em casos práticos, podemos controlar a atenuação através da concentração do corante ou a espessura ℓ . Para averiguar esta dependência, fizemos medidas da transmissão não linear do feixe e da intensidade da

onda gerada para células de várias espessuras com uma concentração fixa de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. As espessuras variaram de 50 a 215 μm , e os resultados estão na figura III.7.

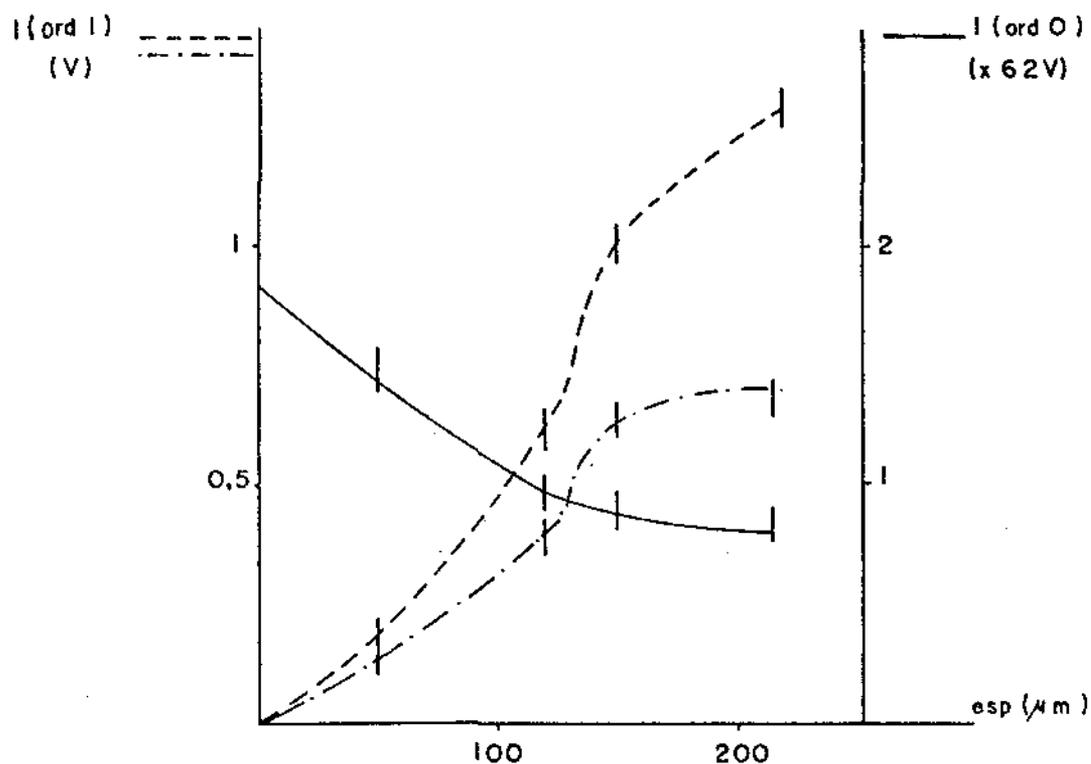


Fig. III.7 ----- Intensidade da onda gerada x espessura.
 — Transmissão saturada da onda incidente x espessura (em escala 24 vezes).
 - - - - Produto da (atenuação da célula)⁻¹ pela intensidade da 1ª ordem x espessura.

Comparando as curvas com atenuação e sem atenuação, podemos ver que para espessuras até $\sim 90 \mu\text{m}$ a atenuação não ultrapassa 25%, mas para valores maiores que $90 \mu\text{m}$, a atenuação passa a ser considerável.

A equação (14) da secção III.3 mostrou uma função $f_{n1,2}$ que depende essencialmente da intensidade incidente

na célula (através do parâmetro de saturação $S = I/I_S$). Tiramos vários dados experimentais para obter o gráfico das intensidades das ondas geradas (1ª e 2ª ordens) em relação à intensidade incidente. Para obter estes dados, colocamos um filtro variável de densidade neutra na saída do laser de corante, acoplado a um motor, permitindo que a intensidade variasse continuamente. Depois do filtro, uma pequena fração do feixe foi dividida e dirigida a um detector de referência. O sinal da onda gerada e o de referência foram para dois amplificadores box car para tirar uma média dos sinais, e daí para os eixos x e y do registrador. Os pontos obtidos neste gráfico foram armazenados no computador. Os valores teóricos da equação (14) foram calculados pelo computador para vários parâmetros de saturação S máximos. Ajustamos este parâmetro S até que combinasse com os dados experimentais. Na figura III.8 apresentamos os resultados obtidos para o comprimento de onda incidente de 6000 \AA . Não conseguimos obter intensidades muito altas, pois devido ao grande número de componentes ópticos necessários para o alinhamento houve grande perda da intensidade do laser. O uso de lentes mais fortes de focalização é inviável, pois torna o alinhamento mais difícil (foco muito pequeno dificulta a superposição dos dois feixes) e também o ângulo θ de incidência fica muito grande (lembrar que o período espacial da rede é inversamente proporcional a θ).

O parâmetro de saturação máximo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi $S = 1$. Podemos comparar este resultado com as estimativas de intensidade máxima incidente na célula. Para isto vamos considerar um feixe gaussiano e as medidas experimentais.

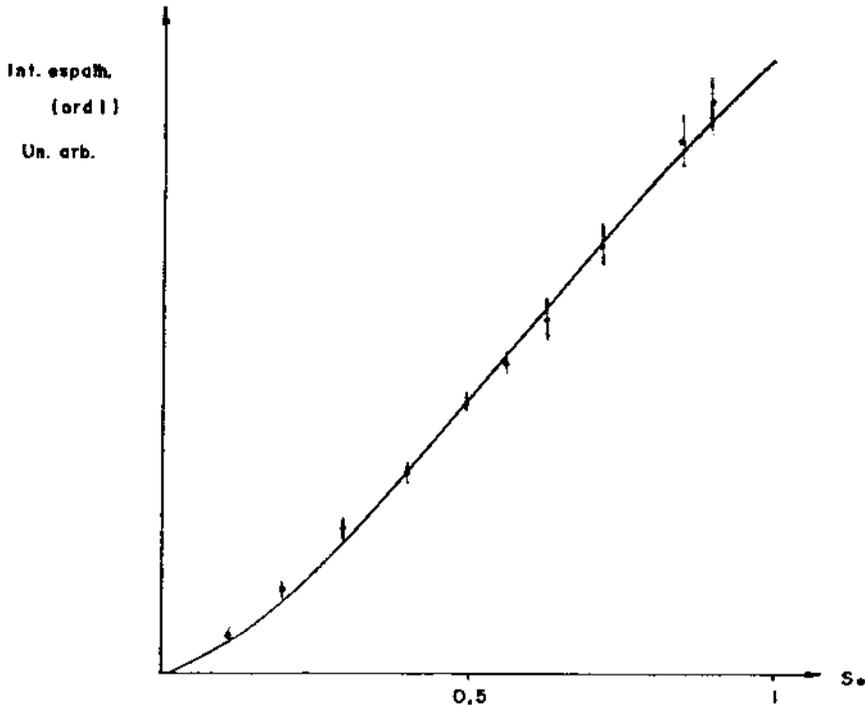


Fig. III.8 - Gráfico da intensidade da onda gerada (1ª ordem) x intensidade incidente.
 espessura da célula : $50 \mu\text{m}_0$
 comprimento de onda : 6000 \AA
 concentração do DODCI : $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
 solução em etanol.

A área transversal do feixe na região focal é dada por:

$$A = \pi \omega_0^2$$

onde ω_0 é o raio do feixe, que segundo os resultados do feixe gaussiano [8] é dada por

$$\omega_0 = \frac{\lambda f}{\pi \omega}$$

λ é o comprimento de onda do laser

f é a distância focal

ω é o raio do feixe incidente na lente.

O valor de $f = 10$ cm e $\omega = 0,05$ cm, portanto $\omega_0 \approx 38$ μm . A área transversal é igual a $A = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2$. A energia máxima incidente na célula é $E = 100$ nJ. Sabendo que a duração do pulso é 2,3 ns (veja figura II.14) temos que a intensidade na região focal tem o valor:

$$I = \frac{E}{t \cdot A} = 0,97 \text{ MW/cm}^2 \quad (15)$$

Podemos calcular a intensidade de saturação no DODCI para o comprimento de onda $\lambda = 6000 \text{ \AA}$, utilizando os dados do coeficiente de absorção linear ($\sim 50\%$) e concentração do corante ($5 \cdot 10^{-4} \text{M}$). Com isto temos que $I_S = 0,85 \text{ MW/cm}^2$. Utilizando o resultado dado por (15), o parâmetro de saturação será:

$$S = \frac{I}{I_S} = 1,14$$

Notamos que este valor é um pouco maior que o parâmetro máximo S que melhor se ajustou aos dados experimentais ($S = 1$). Este resultado é bem satisfatório uma vez que várias suposições foram feitas, como:

- regime estacionário: na realidade, não estamos neste regime, pois o tempo do pulso é ~ 2 vezes maior que o tempo de vida do estado singleto;

- atenuação da célula: como vimos, a atenuação não-linear mínima (na região de máxima intensidade incidente) é

- 15%;

- cálculo da intensidade: este cálculo pode ter erros devido à incerteza na área transversal do feixe no corante.

Temos também outras observações a respeito do experimento, como:

- em determinadas condições, conseguimos observar até quatro ordens espalhadas, visíveis no anteparo;

- quando ocorre emissão estimulada do DODCI (alta intensidade, com o laser sintonizado abaixo de 5900 \AA), observamos que também ocorre espalhamento nesta emissão em várias ordens;

- aparentemente, a linha espectral da onda espalhada é mais estreita que a da onda incidente.

Devemos salientar que estas observações estão sendo investigadas e pretendemos posteriormente recolher mais dados e interpretações destes fenômenos.

BIBLIOGRAFIA E REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO III

- 1 - Demtröder, W - "Laser Spectroscopy", Springer Verlag, Berlin, 1981.
- 2 - Fragnito, H - "Mistura de ondas ressonante em absorvedores saturáveis" - Tese de Doutorado - Unicamp, 1984.
- 3 - Birks, J- "Photophysics of Aromatic Molecules", Wiley, London, 1970.
- 4 - Sibbett, W. Taylor, J, Welford, D - " Substituent and Environmental Effects on the Picosecond Lifetimes of the Polymethine Cyanine Dyes" - IEEE Jour. of Quant. Electr. QE 17, 4, 500, 1981
- 5 - Gires, F." 9C6 - Experimental Studies of Saturable Optical Absorption" - "IEEE Jour. of Quant. Elect. QE.2. 9, 624, 1966.
- 6 - Shank, C. Ippen, E - "Anisotropic absorption saturation with picoseconds pulses" - App. Phys. Lett, 26 nº 2, 62, 1975.
- 7 - Garbuny, M - "Optical Physics" - Academic Press, New York, 1965.
- 8 - Kogelnick, H - "On the propagation of gaussian beams of light through lenslike media". Appl. Opt. 4, 1562, 1965.