

"EVOLUÇÃO TEMPORAL DA OSCILAÇÃO EM
LASERS DE CORANTE PULSADOS"

por : José Manuel Martín Riós

Orientador : Prof.Dr. Hugo Luis Fragnito

*Este exemplar corresponde a
redação final da Tese defendida
pelo aluno J. M. Martín Riós
e aprovada pela Comissão
Julgadora*

*Al. Keil
9/8/88*

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

novembro/87

A meus pais,
pela dedicação e paciência..

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer ao apoio e ensinamentos do orientador e amigo Prof. Hugo, e as sugestões e discussões com o Prof. Kiel, sem os quais este trabalho não teria sido possível. Também a Silvânia pela ajuda nos primeiros passos num laboratório, e a Paola pela paciência na ajuda das últimas medidas.

Agradeço ao Prof. Marco Aurélio e ao Prof. Duran, do IQ-UNICAMP, pela utilização de seus laboratórios na obtenção dos espectros das amostras.

Ao CNPq e ao IFGW, pelo suporte financeiro.

Finalmente, aos meus irmãos, amigos e colegas da sala 216, pelo apoio e estímulo em todos os momentos.

RESUMO

Nos lasers de corante bombeados com pulsos de nanosegundos existe um retardo, τ , entre o pulso laser emitido e o pulso de excitação, que depende sensivelmente do comprimento de onda, λ , no qual o corante é forçado a oscilar.

Esta característica do tempo de crescimento da oscilação em lasers de corante pulsados, deve ser levada em consideração nos experimentos nos quais se deseja mudar λ mantendo um sincronismo preciso entre o pulso laser e um outro evento. Tipicamente a magnitude deste efeito é de alguns nanosegundos para cada dezena de nanômetros varrida na sintonia.

Neste trabalho estudaremos a dependência λ - τ em diversos corantes bombeados por um laser de nitrogênio, sendo este o primeiro trabalho sistemático do assunto. Foram realizadas medidas para caracterizar propriamente o efeito, estabelecendo possíveis dependências com a concentração do corante, com as perdas da cavidade, e com outros parâmetros que podem ser relevantes. Esta tarefa foi complementada com simulações numéricas e ajuste de curvas com os dados experimentais no computador, a partir de modelos teóricos desenvolvidos para nosso tipo de sistema. Os resultados destas simulações são bem promissores, e posso destacar a evidência de que a absorção do estado singlete excitado tem um papel importante no desempenho do laser.

ABSTRACT

Pulsed dye lasers pumped in the nanosecond regime exhibit a delay, τ , between the onset of the laser pulse and the excitation pulse, which varies considerably with the wavelength, λ , at which the dye laser is forced to oscillate. This characteristic of pulsed dye lasers must be taken into account if one has to maintain synchronism while tuning the dye laser. Typically the change in delay is a few nanoseconds for each 10 nm of tuning range. In this work, we study the dependence λ - τ in various dyes pumped by an N_2 laser; this probably being the first systematic investigation of the subject. We carefully characterized the effect, establishing possible dependences on the dye concentration, on cavity losses and others parameters that appear relevant. We complemented this work with numerical simulations and computer curve fittings of experimental data using theoretical models developed for this type of system. The results of the simulation are quite promising and I would emphasize our evidence that absorption by the higher singlet S_1 has an important role in the functioning of the laser.

ÍNDICE

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DOS CORANTES PARA LASERS	6
2.1	Absorção de Luz	6
2.2	Níveis de Energia	12
2.3	Tempo de Vida e Eficiência Quântica	19
2.4	Conversão Interna $S_1 \rightarrow S_0$	20
2.5	Cruzamento Intersistemas	23
2.6	Dimerização e Polimerização	25
3.	EXPERIMENTO	27
3.1	Amostras	27
3.2	Montagem Experimental	32
3.3	Procedimento	38
4.	EQUAÇÕES DE TAXAS	50
4.1	Sistema de Quatro Níveis	50
4.2	Lasers de Corante Pulsados	57
4.3	Análise do Limiar de Oscilação	62
4.4	Análise da Varredura de Frequências	66

5.	SIMULAÇÕES	69
5.1	Sistema de Equações	69
5.2	Parâmetros do Modelo	72
5.3	Resultados Numéricos	77
5.4	Conclusões	93
APÊNDICE A	95
APÊNDICE B	100
REFERÊNCIAS	107

O interesse pelo laser de corante advém de suas características de sintonia contínua do comprimento de onda num intervalo grande (~ 50 nm). Juntamente com outras características comuns aos vários tipos de lasers, como a alta intensidade, a boa direcionalidade e linhas espectrais estreitas, este conjunto de caracteres transformam este laser num dos mais potentes instrumentos para a espectroscopia, especialmente na área de óptica não-linear, o que levou a um rápido desenvolvimento de suas aplicações logo após a sua descoberta [1,11].

Neste trabalho vamos focar em especial os lasers de corantes bombeados no regime de nanosegundos, ou, mais especificamente bombeados com laser de N_2 (~ 10 nseg). Este sistema de laser de corante bombeado com um laser de N_2 , tem sido um dos mais úteis desde que Hansch demonstrou que a utilização intracavidade de um expensor de feixe permite um grande aumento na resolução sem prejudicar a sintonibilidade [12,13]. Este sistema tem muita aplicação em problemas de espectroscopia linear e não-linear, espectroscopia resolvida no tempo, estudos de processos de relaxação, grades de população e recentemente em ecos de fótons "incoerentes". Mais adiante vou descrever as várias configurações utilizadas para este trabalho.

A motivação para esta tese surgiu no decorrer de certas experiências em nosso laboratório, nas quais utilizamos lasers de corantes bombeados por um laser de N_2 . Notamos que o tempo de retardo τ que sempre existe entre os pulsos de bombeio e do laser de corante, depende do comprimento de onda λ no qual o laser é sintonizado. Esta dependência de τ com λ é uma questão importante a ser levada em considera-

ção nos experimentos que requerem de um sincronismo preciso entre um pulso de λ variável e um outro evento.

Não tínhamos entretanto referências diretas a este fenômeno na literatura, mas sim algumas observações antigas de Bass e Steinfeld [14] e alguns outros trabalhos que as tentaram explicar [15-20]. Bass e Steinfeld, trabalhando com um laser de criptocianina sem elementos de sintonia na cavidade, observaram que o máximo da intensidade do espectro laser se desloca para o vermelho com o tempo, apresentando assim uma dinâmica de evolução espectro-temporal.

Vários corantes foram pesquisados posteriormente e encontrou-se que em alguns a direção do deslocamento é oposta à da criptocianina, e em outros a frequência de oscilação do laser se desloca numa direção e depois na outra, e em outros corantes não se desloca [15-20].

Convém salientar aqui que todos estes trabalhos referem-se a lasers sem elemento de dispersão na cavidade, onde o laser oscila primeiro em uma frequência e depois em outras. Este tipo de evolução espectro-temporal não é exatamente a mesma que a evolução do tempo de crescimento da oscilação laser em nosso sistema, mas é bem plausível que os dois tenham uma explicação comum.

Bass e Steinfeld atribuíram o efeito por eles descoberto, a uma possível acumulação de moléculas num dado subnível vibracional do estado fundamental, o que forçaria a emissão em outras frequências onde pudessem ser achados subníveis terminais vazios. Esta explicação, porém, foi deixada de lado [11,19] pois implicava numa relaxação vibracional excessivamente lenta, e que também para o estado excitado já havia sido descartada [21]. P.Schafer em sua clássica revisão [11, pag. 48] menciona que "...os resultados obtidos não são fáceis de interpretar...Provavelmente parte desta varredura possa ser traçada pela ab-

sorção triplete-triplete, a qual aumenta com o tempo conforme a densidade populacional cresce no nível triplete. Outra parte pode ser atribuída a grades de fase induzidas termicamente, e distúrbios similares na qualidade óptica da cavidade ressonante. Ainda outro fator contribuinte pode ser a relativamente lenta difusão rotacional das moléculas grandes dos corantes, em solventes como o DMSO (dimethylsulfoxide) ou Glicerol.

A esta lista de contribuições factíveis, poderíamos adicionar ainda efeitos devidos a formação de fotoisômeros e a presença de dímeros.

Por outro lado, é provável que nenhuma destas contribuições seja necessária, isto é, a explicação da dependência de σ com λ poderia estar contida simplesmente nas equações de taxas que descrevem o crescimento do pulso laser, ainda desprezando a população do estado triplete e os outros fenômenos mencionados acima. Um primeiro passo neste sentido foi dado por Weber e Bass [22,23].

O tempo que leva a radiação na cavidade até atingir o limiar da oscilação é uma função das secções eficazes de absorção (tanto no estado fundamental como no excitado) e de emissão, que por sua vez são funções de λ . Sorokin [24] por exemplo, obteve um bom ajuste entre a forma do pulso laser observado experimentalmente e a calculada resolvendo numericamente as equações de taxas para moléculas apenas nos estados singletes. A partir destas equações também, Meyer e Flamant [25] deduziram expressões analíticas que permitem descrever a evolução espectral do laser sem referência explícita às populações moleculares e/ou à forma temporal da excitação. Recentemente Tocho e colaboradores [26] efetuaram medidas cuidadosas da evolução espectral de lasers de corante sem sintonia e acharam um bom acôrdo com a fórmula analítica

de Meyer e Flamant.

Este trabalho consta de um estudo sistemático de uma série de corantes, variando-se uma série de parâmetros que influem na operação de um laser de corante. Dentre o enorme número de corantes disponíveis escolhemos as Coumarinas 440 e 460, juntamente com as Rodaminas 560, 590, 610 e 640, dando-nos condições de estudar o efeito λ - σ de 424 a 488 nm e de 546 a 678 nm respectivamente. Acredito que esta série de experiências são as mais compreensivas já feitas e assim permitem a melhor elucidação dos diferentes aspectos do efeito λ - σ .

A interpretação dos resultados experimentais foi bastante complicada e o assunto não está completamente fechado. Porém, através de modelos teóricos e simulações numéricas exaustivas, a compreensão do efeito λ - σ progrediu consideravelmente. Saliento os seguintes resultados dos estudos teóricos:

a) a importância de medidas confiáveis da secção de choque de absorção do estado singlete fundamental para os comprimentos de onda de operação do laser no extremo vermelho, fora da banda principal de absorção, pois nesta região a absorção tem valores muito baixos de difícil obtenção.

b) a importância, também da secção de choque de absorção molecular para o estado singlete excitado, a qual geralmente é desprezada, e que em corantes como as Rodaminas assume valores consideráveis.

c) a caracterização de alguns parâmetros do laser de corante, cuja manipulação permitirá uma melhor definição de possíveis regimes de operação, como por exemplo a utilização das oscilações de relaxação próximas ao threshold para a obtenção de pulsos curtos.

O trabalho desenvolvido será apresentado da seguinte maneira: No capítulo 2 temos a nível introdutório algumas propriedades espec-

troscópicas básicas dos corantes utilizados para lasers, onde discutimos a absorção da luz pelas moléculas, seus níveis de energia, e alguns parâmetros como o tempo de vida da molécula excitada, a sua eficiência quântica, secções de choques e taxas de transições radiativas e não radiativas. Já no capítulo 3 descrevo a parte experimental, com as características das amostras utilizadas nas medidas, a montagem experimental escolhida, o procedimento adotado e os resultados obtidos. No capítulo 4 faço um estudo dos sistemas de equações de taxas propostos para a caracterização do laser de corante, apresentando as simplificações possíveis de serem efetuadas para a obtenção de alguns resultados analíticos, ou simplesmente para tornar mais viável sua resolução numérica. Por último no capítulo 5 apresento o resultado das simulações numéricas efetuadas no computador, fazendo uma comparação com os resultados experimentais e discutindo os resultados obtidos neste estudo.

2. PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DOS CORANTES PARA LASERS [11,29].

2.1 Absorção de Luz.

Os compostos orgânicos são constituídos por moléculas formadas por hidrocarbonos e seus derivados, e se subdividem em saturados e não saturados. Os compostos não saturados caracterizam-se pela presença de ao menos uma ligação dupla ($C=C$), ou tripla ($C\equiv C$), em sua estrutura química, ligações estas que muito influenciam as suas propriedades espectroscópicas.

Nos compostos orgânicos saturados todas as ligações são feitas por elétrons σ , ligações estas que se caracterizam por uma simetria de rotação da função de onda em torno do eixo que une os dois átomos ligados. A absorção de luz para os compostos saturados, que não possuem as ligações múltiplas, ocorre em comprimentos de onda abaixo de 160 nm (nanômetros) normalmente. Entretanto, para estes comprimentos de onda a energia do fóton equivale a mais de 180 Kcal/mol, energia esta superior à maioria das energias das ligações químicas da molécula, o que provoca a fotodecomposição tornando tais compostos não atrativos como meios ativos para lasers.

Nos compostos orgânicos não saturados, além das ligações σ aparecem as ligações duplas ou triplas, que são feitas através de elétrons π . Estes elétrons caracterizam-se por uma função de onda que se anula no plano molecular definido pelas ligações σ , apresentando assim uma simetria especular como está representado na figura 2.1.

As ligações π são formadas pela sobreposição dos orbitais dos elétrons π , a qual é máxima quando os eixos de simetria dos orbitais

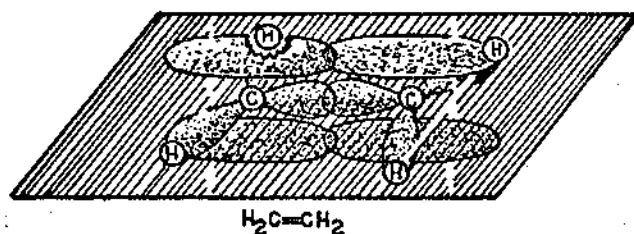
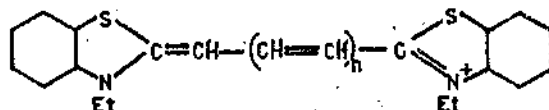


FIGURA 2.1

Ligações e orbitais na molécula de etileno.

estão paralelos. Deste modo a energia da ligação é máxima tornando mínima a energia da molécula, o que resulta num esqueleto molecular plano e altamente rígido. Quando temos duas ligações duplas separadas por uma ligação simples, como nas cianinas do tipo,



ou como nos polienos genéricos, $R-(CH=CH)_n-R$, chamamos a estas duas ligações duplas de conjugadas. Compostos que possuem estas ligações duplas conjugadas, também absorvem luz em comprimentos de onda acima de 200 nm. Todos os corantes no próprio sentido da palavra, significando compostos que possuem uma forte absorção na parte visível do espectro, possuem ligações duplas conjugadas.

Seja qual for a parte do espectro em que os compostos contendo ligações duplas conjugadas possuem sua principal banda de absorção, infra-vermelho próximo, visível ou ultra-violeta próximo, o mecanismo básico responsável pela absorção da luz é o mesmo para todos.

Implicitamente já estabelecemos o limite de comprimento de onda mínimo para funcionamento de um laser de corante. O deslocamento de Stokes, "red-shift", entre as bandas de emissão e absorção para corantes orgânicos é de cerca de 30 nm. Um corante com apenas uma ligação dupla conjugada teria sua absorção por volta de 220 nm, e então obteríamos como mínimo comprimento de onda de emissão laser, algo em torno de 250 nm. Poderíamos utilizar um composto como o etileno, que possui apenas uma ligação dupla e tem uma absorção em torno de 170 nm, o que conseqüentemente permitiria uma emissão laser perto de 200 nm. Ocorre que nestes comprimentos de onda a decomposição fotoquímica das moléculas já começaria a concorrer muito com a emissão laser, devido à alta energia dos fótons.

Do mesmo modo, podemos estabelecer um máximo comprimento de onda de operação com os corantes.

Uma molécula de corante com N elétrons π , onde N é par, no seu estado fundamental tem seus $N/2$ primeiros níveis de energia ocupados por dois elétrons emparelhados em cada um, de acordo com o princípio de Pauli, o que faz deste estado um estado singlete. Como na absorção de um fóton por uma molécula não há troca de spin, o primeiro estado excitado da molécula é um estado singlete também. De acordo com a regra de Hund, um pouco abaixo de cada estado singlete excitado, existe sempre um estado tripleto (dois elétrons não emparelhados) que é metaestável e que pode ser alcançado via transições de dipolo proibidas. Como conseqüência, para que um laser de corante opere num comprimento de onda grande, ou seja, no infra-vermelho, devemos ter um corante com um estado singlete excitado o mais baixo possível. No entanto, junto com isto diminui também a energia do o estado tripleto, o qual pode então ser alcançando mais facilmente por excitação térmica.

O problema está no fato de que no estado tripleto, por apresentar elétrons não emparelhados, a molécula é quimicamente mais reativa, reagindo assim com o solvente, com o oxigênio dissolvido ou com impurezas, criando produtos de decomposição que terminam por eliminar a ação laser. Temos então que para comprimentos de onda no infra-vermelho próximo, perto de 1.5 μm , já se torna difícil de encontrar corantes com boa estabilidade química para utilizarmos como meio ativo.

Um modelo altamente simplificado para tentar entender semi-quantitativamente a absorção de luz pelos corantes, é o modelo de Kuhn [27], baseado na teoria do gás de elétrons-livres. Este modelo se baseia no fato de que as moléculas de corantes apresentam uma estrutura rígida, com os átomos da cadeia conjugada formando um plano comum, fortemente unidos pelas ligações σ . Os elétrons π possuem seu nodo neste plano molecular, e formam uma nuvem acima e abaixo dele, distanciada cerca de 1/2 ligação atômica de seu centro ao plano. Deste modo, desde que todos os átomos e comprimentos das ligações da cadeia conjugada sejam iguais, podemos considerar que o potencial eletrostático é constante para um elétron π movimentando-se no campo do resto da molécula (figura 2.2).

Consideramos então que a cadeia conjugada se estende uma ligação atômica para a direita e para a esquerda dos átomos terminais, e assumindo um modelo unidimensional simplificamos para um poço de potencial quadrado, de largura L dentro do qual o elétron livre está confinado.

A energia E_n do n -ésimo auto-estado do elétron no poço, é dada por $E_n = h^2 n^2 / (8mL^2)$, onde h é a constante de Planck, m a massa do elétron, e n é o número quântico dando o número de antinodos da auto-função ao longo da cadeia conjugada. Sendo assim, para uma molécula

com N elétrons ocupando os primeiros $N/2$ níveis energéticos no estado fundamental, a absorção de um fóton pode levar um elétron a qualquer um dos vários níveis de energia desocupados do estado excitado. Temos então um valor mínimo de energia ΔE_{\min} necessário para que se atinja ao menos o primeiro nível do estado excitado, o que corresponde a um comprimento de onda máximo λ_{\max} onde geralmente encontramos a principal banda de absorção dos corantes. Esta energia é $\Delta E_{\min} = E_{n+1} - E_n$, onde $n = N/2$ é o último nível ocupado e $n+1 = N/2 + 1$ o primeiro desocupado, que corresponde a $\Delta E_{\min} = (h^2/8mL^2)(N+1)$. O comprimento de onda λ_{\max} é dado por $\lambda_{\max} = hc/\Delta E_{\min} = (8mc/h)L^2/(N+1)$, onde c é a velocidade da luz no vácuo.

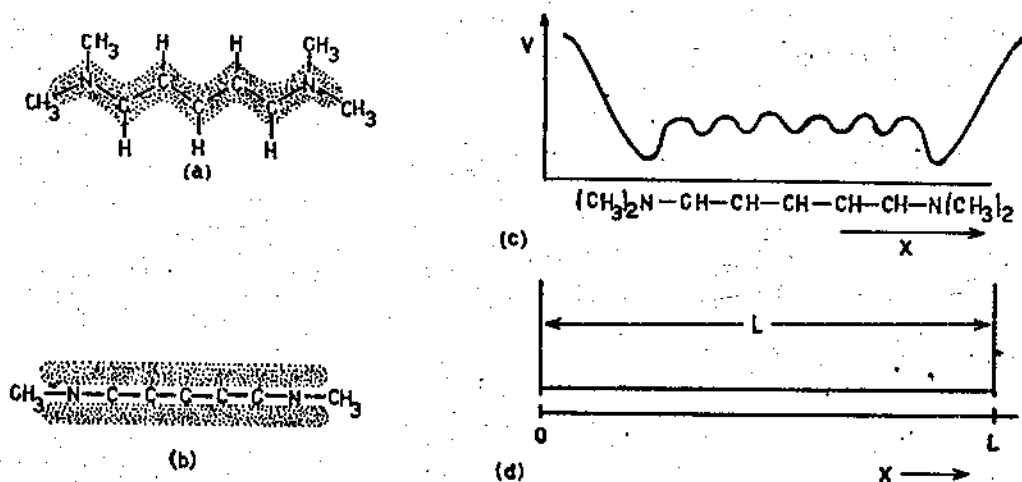


FIGURA 2.2

(a) Vista do alto da nuvem de elétrons π de uma cianina siaples; (b) Vista lateral do mesmo; (c) Energia potencial V para um elétron π movimentando-se ao longo da cadeia em zigue-zague dos átomos de carbono no campo da molécula; (d) Potencial simplificado de energia através de L , o comprimento da nuvem de elétrons π medido ao longo da cadeia conjugada.[11]

Isto mostra que, em primeira aproximação, a posição da banda de absorção principal é determinada apenas pelo comprimento da cadeia

conjugada, L , e pelo número de elétrons π , N .

Alguns artigos como o de L.G.S. Brooker [28], mostram a importância do comprimento das cadeias conjugadas, e das estruturas nas extremidades das cadeias conjugadas na determinação da posição da banda de absorção. Para tanto adicionam-se grupos vinilene ($-\text{CH}=\text{CH}-$) para aumentar o comprimento da cadeia, ou comparam-se corantes de mesmo comprimento e estruturas diferentes nas extremidades. No modelo de Kuhn pode-se levar em conta as diferentes estruturas das extremidades, conhecendo-se a sua eletronegatividade e assim usando-se como parâmetro o quanto a cadeia pode ser estendida além dos últimos átomos, mudando-se L .

Embora a absorção da luz pelos corantes não possa ser deduzida rigorosamente de sua estrutura molecular, devido à complexidade do problema mecânico-quântico, um modelo simples como este de Kuhn mostra-se capaz de explicar muitas observações experimentais, ao menos dentro de certas classes de corantes. Ajustando-se parâmetros do modelo com base em dados empíricos, é possível prever as propriedades de absorção de corantes desconhecidos. Entretanto, para alguns problemas importantes para corantes, como os processos não radiativos, que são mais difíceis de um tratamento mecânico-quântico acurado que a absorção de radiação, o modelo de elétrons livres não é suficiente.

2.2 Níveis de Energia.

Na figura 2.3 temos a representação dos níveis de energia, de uma molécula de corante típica em solução.

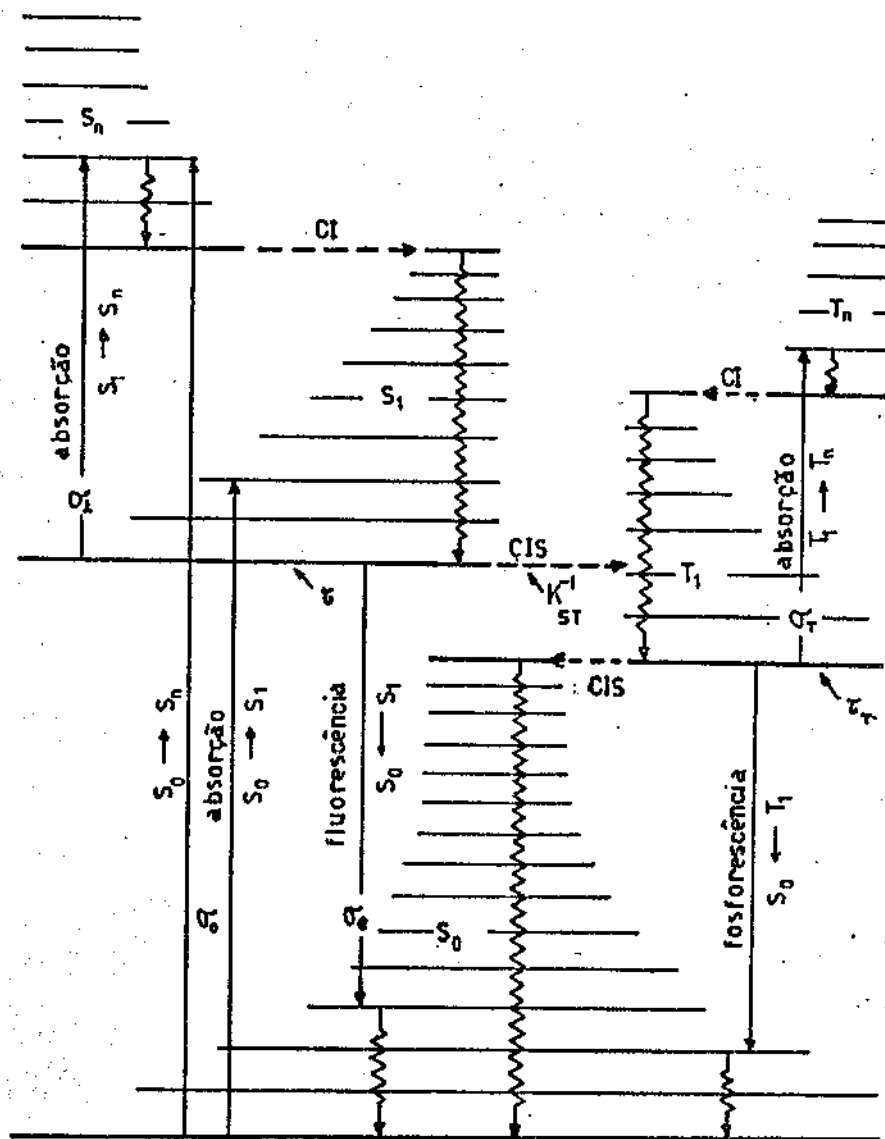


FIGURA 2.3

Diagrama esquemático dos níveis de energia de uma molécula de corante típica. As setas verticais retas indicam processos de absorção óptica e emissão radiativa. A emissão radiativa do estado S_1 é conhecida como fluorescência, e a do estado triplete T_1 como fosforescência. As setas onduladas indicam os processos de relaxação vibracional. Já as setas horizontais indicam processos isenergéticos e não radiativos de conversão interna (CI) entre estados de mesma multiplicidade, e cruzamento intersistemas (CIS) entre estados de multiplicidades diferentes. Para uma molécula de corante em solução, temos um contínuo entre os níveis vibracionais superpostos aos níveis eletrônicos, devido à degenerescência dos níveis rotacionais da molécula, causada pelos sucessivos choques com moléculas do solvente.

As linhas horizontais mais grossas representam os estados eletrônicos singletes, $S_0 \dots S_n$ e os estados tripletes $T_1 \dots T_n$, sendo que assinalamos apenas os cinco mais importantes para a descrição do laser de corante. Como a transição $S_0 \rightarrow S_1$ para os corantes esta no visível, sua separação típica é da ordem de 20000 cm^{-1} . Cada um destes estados eletrônicos tem sobrepôsto um conjunto de níveis vibracionais muito grande, pois estas moléculas tem em tórno de 50 átomos, o que dá origem a cêrca de 150 modos de vibrações normais do esqueleto molecular. A separação típica entre níveis vibracionais de um mesmo modo, é de cêrca de 1500 cm^{-1} . A população dos níveis vibracionais é determinada pela distribuição de Boltzmann, e uma vez que na temperatura ambiente $k_B T/hc = 200 \text{ cm}^{-1}$ (k_B é a constante de Boltzmann), esperaremos então que a maioria das moléculas do estado fundamental esteja no mais baixo nível vibracional de S_0 . Para uma molécula de corante isolada ainda deveríamos têr um conjunto de níveis rotacionais sobrepostos a cada nível vibracional, com uma separação próxima a 15 cm^{-1} . Ocorre que em soluções líquidas, os choques frequentes com as moléculas do solvente ($10^{12} - 10^{13}$ colisões por segundo), levam ao alargamento destes níveis rotacionais, criando um quasi-contínuo entre os níveis vibracionais. Isto dá lugar às bandas de absorção e emissão, largas e sem estruturas, características para os corantes.

Vemos na figura 2.3 que na absorção de radiação podemos ter transições do estado fundamental S_0 para o primeiro estado singlete excitado S_1 , ou para algum dos estados singletes excitados mais altos S_n ($n > 1$). Em geral as transições para estados de energia mais alta S_n ($n > 1$), ocorrem quando a excitação do corante é efetuada por fontes de radiação no ultra-violeta (UV). Ao ser levada para algum estado singlete excitado S_n ou S_1 , a molécula ocupará algum nível vibracional

excitado deste estado singlete, S_n^* ou S_1^* . Em seguida, a molécula se encaminha muito rapidamente para o estado vibracional mais baixo do estado singlete excitado S_1 .

Os processos de desexcitação estão indicados na figura 2.3, sendo que as setas onduladas verticais representam a termalização dos níveis vibracionais conhecida como "relaxação vibracional", enquanto que as setas horizontais com as iniciais CI representam o processo conhecido por "conversão interna". Este último processo é uma transição eletrônica do tipo iso-energética entre estados de mesma multiplicidade, $S_n \rightarrow S_1^*$ e $T_n \rightarrow T_1^*$, que leva a molécula a um estado de alta energia vibracional, a qual será dissipada por relaxação vibracional. Estes processos são muito rápidos, 10^{-12} s., e mais adiante na tabela I colocamos as ordens de grandeza típicas para as várias transições que ocorrem neste conjunto de níveis de energia.

Ao chegar ao mais baixo nível vibracional de S_1 , a molécula excitada encontra um estado com tempo de vida τ da ordem de 10^{-9} s., ou seja, muito maior que o tempo de relaxação vibracional ou de conversão interna. A partir daí a desexcitação da molécula pode ocorrer através de transições radiativas ou não radiativas, sendo que as probabilidades relativas entre estes diferentes processos de desexcitação são governadas pela estrutura molecular do corante e pelas propriedades do solvente utilizado.

A transição radiativa $S_1 \rightarrow S_0^*$ está indicada na figura 2.3 por uma seta vertical reta, tem o nome de fluorescência, e termina geralmente num estado vibrônico excitado de S_0 .

As transições não radiativas a partir de S_1 são novamente a conversão interna e a subsequente relaxação vibracional, sendo que não se sabe com certeza porque a conversão interna $S_1 \rightarrow S_0^*$ é tão lenta

quando comparada com outras, como $S_n \rightarrow S_1^*$ (ver tabela I). Outro tipo de transição não radiativa que aparece em S_1 é o cruzamento intersistemas (CIS), $S_1 \rightarrow T_1^*$, que também aparece como decaimento do primeiro estado triplete, $T_1 \rightarrow S_0^*$. Como vemos é uma transição não radiativa e isoenergética que ocorre entre estados de multiplicidade diferente, e portanto uma transição proibida, o que nos leva a tempos de desexcitação muito grandes quando comparados com o tempo de vida de S_1 .

TABELA I. Ordens de grandeza das taxas de desexcitação [30, pag.52].

Transições Radiativas			
Fluorescência	$S_1 \rightarrow S_0^*$	$1/\tau_r$	$10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$
Fosforescência	$T_1 \rightarrow S_0^*$	$1/\tau_{rT}$	$10^{-3} - 10^2 \text{ s}^{-1}$
Transições não Radiativas			
Conversão Interna	$S_2 \rightarrow S_1^*$	K_{21}^S	$10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$
	$T_2 \rightarrow T_1^*$	K_{21}^T	$10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$
	$S_1 \rightarrow S_0^*$	K_{S0}	$10^8 - 10^{11} \text{ s}^{-1}$
Cruzamento Intersistemas			
	$S_1 \rightarrow T_1^*$	K_{ST}	$10^5 - 10^8 \text{ s}^{-1}$
	$T_1 \rightarrow S_0^*$	K_{T0}	$10^3 - 10^6 \text{ s}^{-1}$
Relaxação Vibracional			
	$S_n^* \rightarrow S_n$	K_V	$10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$
	$T_n^* \rightarrow T_n$		

O estado triplete T_1 apresenta também uma transição radiativa $T_1 \rightarrow S_0^*$, conhecida por fosforescência. Mas este tipo de transição somente é observado a baixas temperaturas, em solventes rígidos.

Temos então que para a maioria dos corantes, o processo de fluorescência é independente do estado eletrônico inicial S_n , ou do estado vibrônico inicial de S_1 para o qual a molécula é excitada. A fluorescência sempre ocorre do mais baixo nível vibracional de S_1 para algum nível vibracional excitado de S_0 , e as poucas transições por fluorescência observadas envolvendo outros níveis, tem sido para o Azuleno e seus derivativos, os quais mostram uma fluorescência do tipo $S_2 \rightarrow S_0^*$, e raríssimos casos $T_2 \rightarrow T_1^*$.

A banda de emissão parece a imagem especular da banda de absorção, posicionada em comprimentos de onda maiores por reflexão no comprimento de onda da transição eletrônica pura $S_1 \rightarrow S_0$. Na figura 2.4 temos a forma típica dos espectros de absorção e fluorescência de um corante orgânico, com essa simetria de espelho. Nesta figura os espectros são definidos em termos das secções de choque de absorção, σ_0 , e emissão, σ_e , respectivamente. A secção de choque de absorção molecular $\sigma_0(\lambda)$, é definida pela relação

$$T = e^{-\sigma_0(\lambda)Nl} \quad (2.1)$$

onde T é a transmitância interna de uma cela de comprimento l , sendo que chamamos de transmitância interna à razão entre a intensidade luminosa incidente na cela e a intensidade luminosa do feixe transmitido. O comprimento da cela l é dado em cm, e N é a concentração da solução em moléculas cm^{-3} .

O coeficiente de extinção decadico molar $\epsilon(\lambda)$, é definido, a partir da relação

$$T = 10^{-\epsilon(\lambda)Ml} \quad (2.2)$$

onde M é a concentração molar dada em moles litro⁻¹, ou Molar, e $\epsilon(\lambda)$ é dado em litros cm⁻¹ mole⁻¹. Em termos de $\epsilon(\lambda)$, podemos escrever $\sigma_0(\lambda) = 3.82 \cdot 10^{-24} \epsilon(\lambda)$, onde $\sigma_0(\lambda)$ é dado em cm².

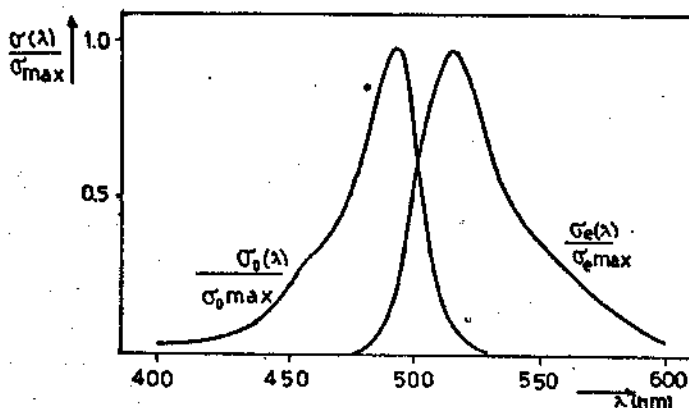


FIGURA 2.4

Espectros de absorção, $\sigma_0(\lambda)/\sigma_{0\max}$, e fluorescência $\sigma_e(\lambda)/\sigma_{e\max}$, para uma molécula típica de corante.

A seção de choque molecular de emissão $\sigma_e(\lambda)$ é dada pela relação usada por Peterson [31, pag.264],

$$\sigma_e(\lambda) = \frac{\lambda^4 E(\lambda)}{8\pi\sigma c\tau^2} \quad (2.3)$$

onde $E(\lambda)$ é a função de forma de linha de fluorescência, normalizada de tal modo que

$$\int E(\lambda) d\lambda = Q_f \leq 1 \quad (2.4)$$

onde Q_f é a eficiência quântica de fluorescência, que é menor que 1 devido às transições não radiativas, n é o índice de refração da solução de corante no comprimento de onda λ , c a velocidade da luz no vácuo e τ o tempo de vida do estado S_1 na ausência de emissão estimulada. $E(\lambda)$ é obtido do espectro de fluorescência de uma solução muito diluída do corante. A eficiência quântica Q_f será definida com precisão na seção 2.3.

2.3 Tempo de vida e Eficiência Quântica.

O tempo de vida radiativo de S_1 , τ_r , é definido como sendo o inverso da taxa de probabilidade de emissão espontânea (i.e., o coeficiente de Einstein A), somado sobre todo espectro de fluorescência. Podemos obter τ_r através da fórmula de Strickler-Berg [32,pag.87],

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{8\pi c \eta_f^3}{\eta_a} \frac{\int E(\nu) \nu^{-4} d\nu}{\int E(\nu) \nu^{-4} d\nu} \int \sigma_0(\nu) \nu^{-4} d\nu, \quad (2.5)$$

onde η_f e η_a são os índices de refração médios da solução na região de fluorescência e absorção, respectivamente, $\nu=1/\lambda$ é o número de onda em cm^{-1} , $\sigma_0(\nu)$ a seção eficaz de absorção.

O tempo de vida de S_1 , τ é menor que o tempo de vida radiativo τ_r , e vem dado pela relação

$$\tau^{-1} = K_{S_0} + K_{ST} + K'_{S_0} + \tau_r^{-1}, \quad (2.6)$$

onde, como já vimos, K_{S_0} é a taxa de transições $S_1 \rightarrow S_0$ por conversão interna e relaxação vibracional, e K_{ST} é a taxa de cruzamento inter-sistemas. Adicionamos um termo, K'_{S_0} , que representa a desexcitação $S_1 \rightarrow S_0$ quando é provocada por alguma substância amortecedora (quencher) da fluorescência, presente na solução com uma certa concentração $[q]$. A taxa K'_{S_0} , de desexcitação não radiativa pode ser expressa como $K'_{S_0} = K_q [q]$, ou seja, dependente da concentração em que o agente amortecedor esta presente na solução, e de uma constante K_q que para muitos agentes amortecedores está relacionada com sua taxa de difusão na solução, uma vez que o amortecimento da fluorescência ocorre a cada

encontro com uma molécula do corante orgânico.

Definimos então a eficiência quântica de fluorescência, Q_f , como sendo a razão entre a taxa de desexcitação radiativa e as taxas de desexcitações não radiativas,

$$Q_f = \frac{1/\tau_r}{K_{S0} + K_{ST} + K'S_0 + \tau_r^{-1}}, \text{ ou seja,}$$

$$Q_f = \tau/\tau_r \quad (2.7)$$

Para corantes orgânicos eficientes como meios ativos para lasers, $Q_f=1$. De modo análogo podemos definir o tempo de vida radiativo de T_1 , τ_{rT} , o tempo de vida da fosforescência, τ_T , e a eficiência quântica de fosforescência, Q_T .

2.4 Conversão Interna $S_1 \rightarrow S_0$.

A taxa de desexcitação não radiativa por conversão interna está intimamente ligada a estrutura molecular do corante e as propriedades do solvente utilizado.

Uma das formas da conversão interna ocorrer, é através da mobilidade estrutural. Na figura 2.5 a seguir, temos alguns corantes orgânicos para exemplificar este fenômeno.

Constata-se, por observação, que a eficiência quântica de fluorescência de corantes com estrutura molecular mais rígida, é maior do que a eficiência de compostos com alguma mobilidade estrutural. A fenolftaleína (fig.2.5a) por exemplo, é uma molécula bastante flexível e praticamente não fluoresce. Por outro lado, a introdução de uma

ponte D formando um anel tricíclico nesta molécula cria um centro cromóforo de grande rigidez, dando lugar ao corante bem conhecido, a fluoresceína (fig.2.5b), cuja eficiência quântica de fluorescência chega a 0.9.

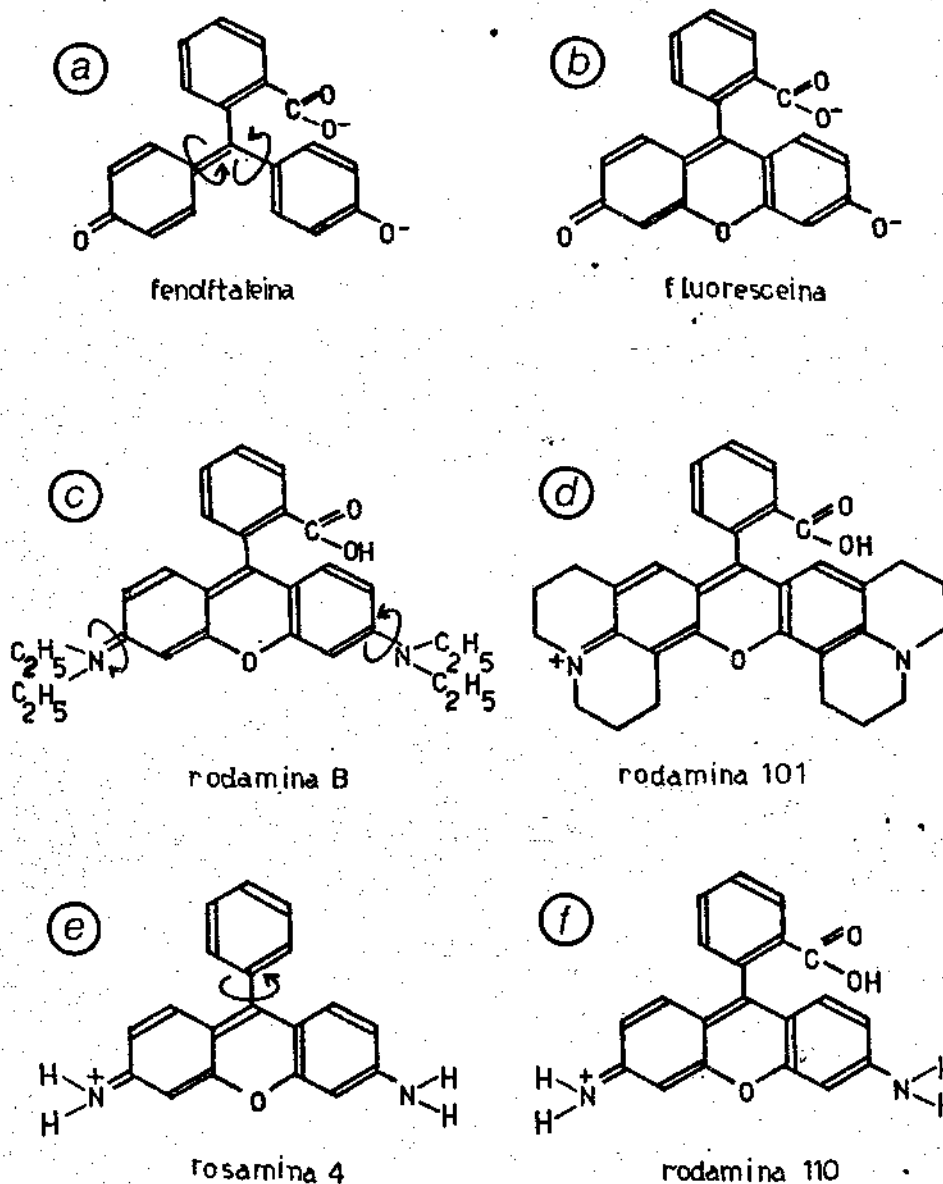


FIGURA 2.5

Corantes orgânicos com 'muita' mobilidade estrutural (a,c,e), e de estrutura 'mais' rígida (b,d,f).

A temperatura pode desempenhar um papel importante na mobilidade estrutural. A rodamina B (fig.2.5c) dissolvida em etanol, pode variar sua eficiência de fluorescência de 0.4 a 25°C para cerca de 1.0 a -196°C, ou para cerca de 0.0 próximo ao ponto de ebulição do etanol. Isto é atribuído à mobilidade dos grupos dietilaminas $[N(C_2H_5)_2]$, a qual aumenta com o aumento da temperatura. Se criamos uma estrutura mais rígida, como na rodamina 101 (fig.2.5d), obtemos um corante cuja eficiência de fluorescência, de cerca de 1.0, não varia apreciavelmente com a temperatura.

Finalmente temos o exemplo da rosamina 4 (fig.2.5e), na qual a mobilidade do radical fenil, pivotando no centro cromóforo xantênico, diminui a eficiência de fluorescência em relação à da rodamina 110 (fig.2.5f), na qual a presença de um grupo carboxila no substituinte carboxifenilo, faz com que este permaneça praticamente perpendicular ao plano do cromóforo xantênico anulando a mobilidade estrutural. A dependência com a temperatura na rosamina 4 é menor que na rodamina B para a eficiência quântica de fluorescência.

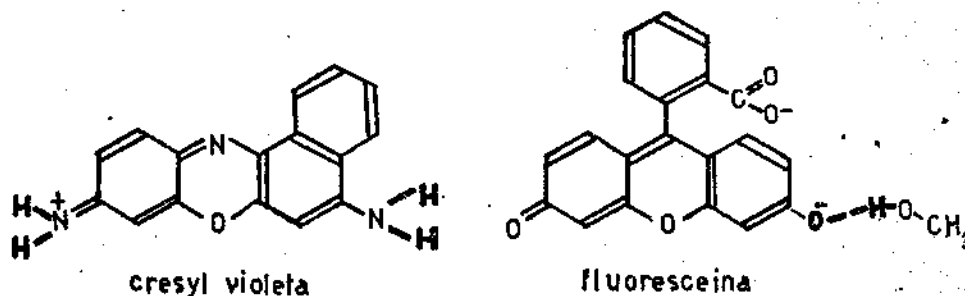
Nota-se também que a viscosidade do solvente altera a eficiência de fluorescência. A rodamina B em solventes mais viscosos como o glicerol apresenta uma eficiência próxima a 1.0. Acredita-se que ao chegar ao estado excitado, a molécula se termaliza mais rápido em solventes menos viscosos, como o etanol, através da mobilidade dos grupos dietilaminas $(N(C_2H_5)_2)$. Num solvente mais viscoso a termalização é mais lenta que o tempo de fluorescência mantendo o centro cromóforo xantênico mais rígido e aumentando a eficiência do corante.

Mesmo com estas observações, isto não significa que qualquer corante de estrutura muito rígida é altamente eficiente na fluorescência. O corante pode ser muito pouco fluorescente se algum destes pro-

cessos for importante, entretanto corantes com razoável mobilidade de dietilaminas como as rodaminas são muito eficientes.

Nestes processos de conversão interna, o mais baixo nível vibrônico de S_1 é convertido num alto nível vibrônico de S_0 , que posteriormente relaxará para o mais baixo nível vibrônico de S_0 . A probabilidade desta conversão ocorrer, é inversamente proporcional à diferença entre os números quânticos de vibração envolvidos.

Além da mobilidade estrutural, outro meio de efetuar a conversão interna é através de vibrações do hidrogênio, como ocorre em alguns corantes, ainda que seu cromóforo seja plano e extremamente rígido. O mecanismo que mais contribui para este processo, são as vibrações dos hidrogênios das extremidades do cromóforo, pois devido à pequena massa dos átomos de H, e sua relativa liberdade da estrutura rígida do cromóforo, os quanta de deslocamento de suas vibrações tem grandes energias. Abaixo mostramos em destaque os hidrogênios que participam deste processo para dois corantes.



Tanto a temperatura como a viscosidade do solvente influenciam pouco neste processo, e se usarmos solventes como o metanol monodeuterado (CH_3OD) para obter a troca de prótons por deuterons nos grupos-aminas, conseguiremos aumentar a eficiência de fluorescência em relação à solução em simples metanol.

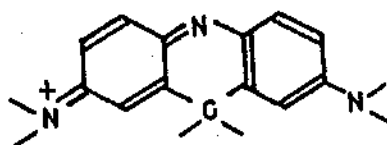
Este mecanismo aumenta sua importância ao diminuirmos a sepa-

ração $S_1 \rightarrow S_0$, o que diminuirá portanto a eficiência de fluorescência para corantes no infravermelho.

Outro processo que pode influenciar para a conversão interna, é a presença, na estrutura molecular do corante, de partes fortemente doadoras ou atradoras de elétrons, que provoquem uma transferência de carga entre o cromóforo excitado e estas partes, resultando em perda de excitação. Como exemplo temos a introdução de um grupo nítrico no substituinte carboxifenílico das rodaminas, obtendo assim um derivado não fluorescente.

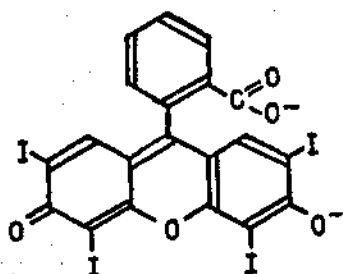
2.5 Cruzamento Intersistemas.

A desexcitação do primeiro estado singlete excitado, S_1 , por cruzamento intersistemas, $S_1 \rightarrow T_1$, está ligada à distribuição da densidade de elétrons π na cadeia cromófora. Baseado em observações experimentais, Drexhage propôs que para corantes com anéis tricíclicos, como as rodaminas, a oscilação dos elétrons π do cromóforo entre os grupos terminais se daria num laço, que daria origem a um momento magnético orbital. Este momento magnético orbital se acoplaria, ao spin dos elétrons aumentando assim o acoplamento spin-órbita, o que aumentaria a taxa de cruzamento intersistemas. Neste modelo o átomo que faz a ponte entre os dois anéis extremos do cromóforo, como o oxigênio na fluoresceína e rodaminas, é de extrema importância na distribuição da densidade dos elétrons π . Drexhage obteve boas predicções sobre a eficiência de formação de estados tripletes através da substituição do oxigênio desta ponte, por um nitrogênio ou por um carbono como nas carbazinas.

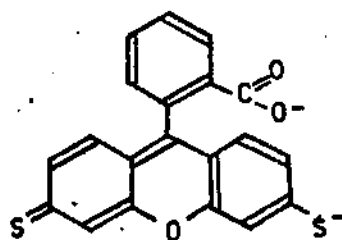


carbazinas

Outra maneira de aumentar o acoplamento spin-órbita da molécula, o que aumentaria o cruzamento intersistemas indesejavelmente, é a utilização de átomos substituintes pesados, como nos exemplos abaixo (derivados da fluoresceína),



eritrosina



ditiofluoresceína

Vemos então que os principais mecanismos de relaxação em corantes são intramoleculares, o que é indicado por experimentos de medidas de tempos de relaxação em vapores a baixa pressão que tem obtido valores comparáveis aos que se obtêm nas soluções líquidas.

Entretanto alguns efeitos do meio ambiente tem sido notados. A maioria dos corantes são sais de moléculas iônicas (com cromóforo de carga positiva), acompanhadas de um anion, sendo que este anion tem uma capacidade de amortecer a fluorescência, através do que parece ser uma transferência de carga com a molécula no estado excitado. A capacidade de amortecimento da fluorescência, em ordem decrescente, é mais forte para os anions iodido (I^-), tiocianato (SCN^-), bromato (Br^-),

clorido (Cl^-) e perclorato (ClO_4^-). Por isso a maioria dos corantes comerciais para laser, vem na forma perclorada ou clorada. Outros mecanismos menos comuns de amortecimento da fluorescência são a transferência de energia com outras moléculas em solução, com níveis de energia próximos a S_1 , ou átomos pesados como impurezas na solução (não necessariamente como substituintes).

2.6 Dimerização ou Polimerização.

A maneira mais comum para a utilização dos corantes orgânicos como meio ativo para lasers, é na forma de solução líquida. Conhece-se já a muito tempo a tendência dos corantes orgânicos em solução a formarem dímeros ou polímeros, que são agregados de moléculas. Estas formações alteram de maneira significativa o espectro do corante, o que depende muito da concentração da solução, principalmente quando o solvente é constituído, como no caso da água, por pequenas moléculas altamente polares.

Na figura 2.6 mostramos como se dá a alteração no espectro do corante. Os dímeros possuem geralmente uma banda de absorção forte em comprimentos de onda menores que os monômeros e, às vezes, uma banda menos intensa adicional no lado de comprimentos de onda maiores que a banda de absorção do monômero. Além disso, os dímeros geralmente são fracamente, ou quase nada, fluorescentes. O equilíbrio monômero+monômero \rightleftharpoons dímero, desloca-se para o lado do dímero com o aumento da concentração e diminuição da temperatura. Corantes conhecidos como a Rodamina B e 6G mostram dimerização em solução aquosa a partir de 10^{-4} Molar e praticamente não mostram dimerização em solventes como os alcoóis.

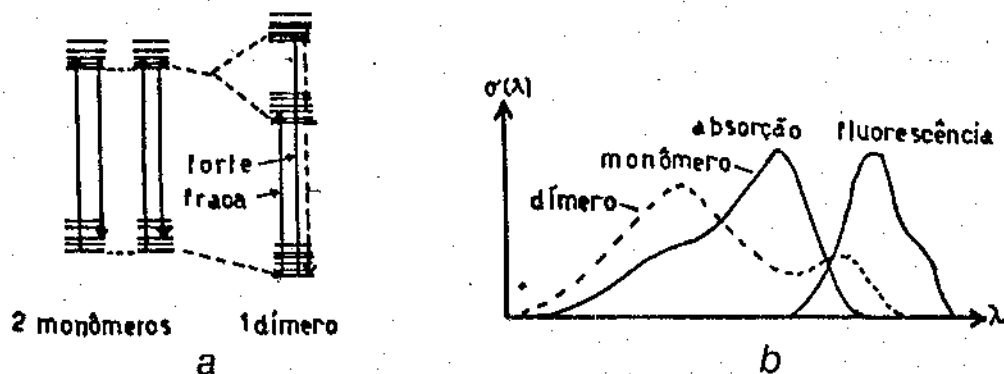


FIGURA 2.6

Alteração do espectro de um corante, com a formação de um dímero: (a) níveis de energia de dois monômeros e um dímero formado por eles; (b) espectro resultante. [11]

Uma possível explicação para a dimerização, é o aparecimento de forças de dispersão atrativas entre os cromóforos das moléculas de corante, que são altamente polarizáveis. Isto faz com que as moléculas de corante permaneçam juntas com seus planos moleculares paralelos, de maneira que a energia de interação seja maior. Por outro lado, como as moléculas de corante são carregadas surge uma força de repulsão Coulombiana, que será reduzida em solventes com constantes dielétricas altas, como na água.

Observa-se geralmente um tempo de vida longo do estado excitado do dímero, anulando a fluorescência, que é muito amortecida pelas transições não radiativas do dímero.

3.1 Amostras [33].

No nosso experimento utilizaremos seis corantes, pertencentes a duas das famílias mais importantes de corantes para lasers, as rodaminas e as coumarinas.

As rodaminas pertencem à família dos xantenos, sendo derivados de um anel tricíclico substituído com uma ponte de oxigênio, conhecido por anel xanteno.

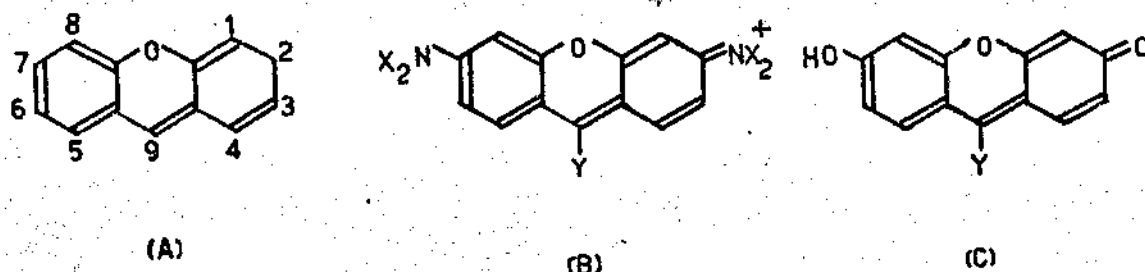


FIGURA 3.1

Estrutura química do (a) anel xanteno, (b) tipo rodamina, e (c) tipo fluoresceína.

Os xantenos dividem-se em dois tipos: (1) Rodaminas onde as posições 2 e 7, fig.3.1a, do anel xanteno são substituídas por grupos amina (NH_2), fig.3.1b; (2) Fluoresceína onde as posições 2 e 7 são substituídas por grupos cetona ($\text{O}=\text{C}$) e hidroxilas (HO), fig.3.1c.

As rodaminas são corantes muito eficientes para laser, chegando em certos casos a 50% de eficiência na conversão de energia, e possuem uma estabilidade química muito boa. São considerados a família mais importante de materiais para lasers de corante, e apenas três co-

rantes, as rodaminas 110, 6G e 101, cobrem grande parte do espectro visível indo de 540 a 690 nm. Sob excitação de lâmpada flash, são responsáveis pelas mais altas intensidades de saída obtidas.

Os solventes mais comuns para as rodaminas são os alcoóis. Ao utilizar-se água costuma-se adicionar poucos por cento de tensoativos (detergentes) como o Ammonyx LO, para evitar a dimerização. O Etilen-glicol é utilizado no caso de lasers contínuos a jato, e o amortecedor de estados tripletes COT em alguns casos de bombeio por lâmpadas flash.

Utilizamos as quatro rodaminas mais conhecidas na literatura, ou seja, as rodaminas 101, 110, B e 6G. Nossos corantes foram produzidos pela Exciton Chemical Company, Inc., sendo que nos referiremos a eles pelos nomes do catálogo desta companhia, cuja equivalência é apresentada na tabela II. Nesta tabela também apresentamos o peso molecular e o anion que acompanha cada corante [34].

TABELA II - Tabela de equivalência dos nomes comerciais dos corantes usados neste trabalho.

Nome da Exciton	Nome alternativo	Peso Molecular (gr)	Anion
Coumarina 440	Coumarina 120	175.19	-
Coumarina 460	Coumarina 1	231.30	-
Rodamina 560	Rodamina 110	366.80	Cl ⁻
Rodamina 590	Rodamina 6G	530.38	BF ₄ ⁻
Rodamina 610	Rodamina B	543.02	ClO ₄ ⁻
Rodamina 640	Rodamina 101	591.00	ClO ₄ ⁻

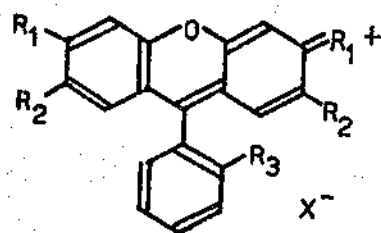
Na tabela a seguir apresentamos algumas características dos lasers que fizemos com estes corantes, a saber: a faixa obtida de sin-

tonia, o solvente utilizado, a concentração, os comprimentos de onda dos máximos dos espectros de absorção e fluorescência, e alguns valores de Q_f encontrados na literatura. Os espectros de absorção e fluorescência, foram medidos por nós para todos estes corantes. O bombeio é efetuado por um laser de N_2 em 337.1 nm, onde todos os corante tem uma banda de absorção.

TABELA III - Características dos corantes nos lasers construídos.

CORANTE	FAIXA DE SINTONIA (nm)	SOLVENTE	CONCENTRAÇÃO (mM)	ABSORÇÃO λ DO MÁXIMO (nm)	FLUORESCÊNCIA λ DO MÁXIMO (nm)	Q_f
Coumarina 440	424 - 454	Etanol	1.0	354	430	0.75 [35]
Coumarina 460	440 - 488	Etanol	3.0	373	445	0.5 [35]
Rodamina 560	546 - 590	Etanol	3.9	506	532	0.85 [11,pg148]
Rodamina 590	570 - 622	Etanol	4.0	530	560	0.95 [11,pg149] 0.93 [36] 0.9 [37]
Rodamina 610	595 - 650	Etanol	3.0	552	588	0.4 [11,pg148] 0.69 [38]
Rodamina 640	615 - 678	Etanol	3.0	575	595	0.95 [11,pg148]

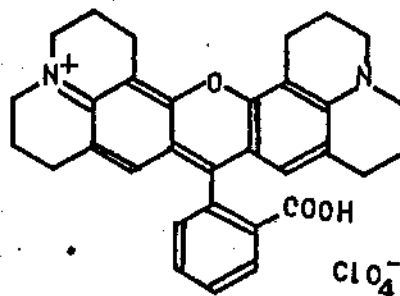
A seguir temos a estrutura molecular das rodaminas. Para as rodaminas 560, 590 e 610:



	R_1	R_2	R_3	X
R560	NH_2	H	COOH	Cl^-
R590	NHEt	Me	COOEt	BF_4^-
R610	NEt ₂	H	COOH	ClO_4^-

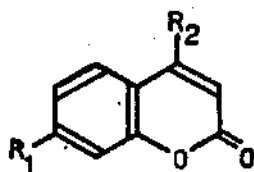
onde as abreviações Et e Me significam Etil (C_2H_5) e Metil (CH_3).

Para a rodamina 640:



Os outros dois corantes utilizados são as coumarinas 440 e 460, da Exciton, que já apareceram nas tabelas anteriores. As coumarinas são compostos de anel bicíclico, que compõe a maior parte da classe dos compostos heterocíclicos. São compostos muito eficientes e dos mais utilizados nas regiões azul e verde do espectro.

A estrutura molecular das coumarinas utilizadas é,



	R_1	R_2
C440	NH_2	Me
C460	NEt_2	Me

O substituinte R_1 neste anel é o que mais afeta as características químicas do corante. Geralmente R_1 é uma hidroxila, amina ou radical acético. A faixa espectral de 420 a 580 nm pode ser coberta com apenas quatro coumarinas.

As coumarinas são tão eficientes quanto os xantenos, mas o ponto fraco das coumarinas é a fotodecomposição química rápida, comparada aos xantenos, o que é de se esperar uma vez que trabalham mais para o azul.

Utilizamos o Etanol Absoluto (C_2H_5OH) como solvente. Para evitarmos contaminações de uma amostra por outras, a preparação e manuseio dos corantes foi efetuada sempre com o uso de frascos e seringas descartáveis. Este procedimento é tomado, pois os corantes orgânicos tem uma aderência muito grande às superfícies com que entram em contato, deixando sempre vestígios que podem dar origem a absorções e fluorescências falsas. Quanto às celas de quartzo usadas tanto para o laser de corante, como para as medidas dos espectros de fluorescência e absorção, devem ser muito bem lavadas com o solvente (etanol), na mudança de um corante para outro, deixando-as imersas num volume razoável de solvente por um dia para melhorar a limpeza. Tomamos também a precaução de lavar as celas com uma solução sulfocrômica, para retirar os vários resíduos orgânicos na mudança de uma classe de corantes, rodaminas, para a outra classe, coumarinas, durante o nosso experimento.

3.2 Montagem Experimental

Nosso objetivo é estudar a dependência com o comprimento de onda do tempo de crescimento do pulso em lasers de corante, utilizando como parâmetros diferentes tipos de corantes, as concentrações das soluções e as perdas da cavidade. Para esta finalidade utilizamos a montagem esquematizada na figura 3.2.

O sistema é composto por um laser de corante pulsado sintonizável (DYE LASER), construído no laboratório, cujo bombeamento é feito transversalmente por um laser de N_2 Molectron, modelo UV-1000, operado a uma tensão de cerca de 12 KV e a uma pressão 35 torr. Os pulsos de bombeio são de duração de 10ns (nanosegundos) de FWHM (largura total a meia altura), com uma potência de pico de 200 KW, uma taxa de repetição de 5 Hz, e num comprimento de onda de 337.1 nm.

Uma fração do pulso de N_2 é dirigida a um fotodetector rápido (PD) Korad da Hadron Inc., de tempo de subida nominal < 1.0 ns. Esta fração do pulso determina a referência, para a medida da variação do tempo de crescimento ao sintonizarmos diferentes comprimentos de onda, disparando o gatilho interno do osciloscópio.

O osciloscópio (CRT) usado é um Tektronix 7904, com uma gaveta amplificadora 7A19 de 500 MHz de largura de banda, e uma gaveta de base de tempo (Dual Time Base) 7B92A. O tempo de subida nominal da combinação 7904-7A19 é de 0.8 ns. O tempo de subida medido do sistema de medição completo (detetor-osciloscópio), é de aproximadamente 1.0 ns.

O pulso que sai do laser de corante tem sua divergência corrigida por uma lente, L na figura 3.2, passa por um filtro F de densidade óptica conhecida, com o qual controlamos a intensidade do feixe que incidirá no fotodetetor PD e evitamos assim problemas com a calibração

de diferentes escalas do osciloscópio usando sempre a mesma.

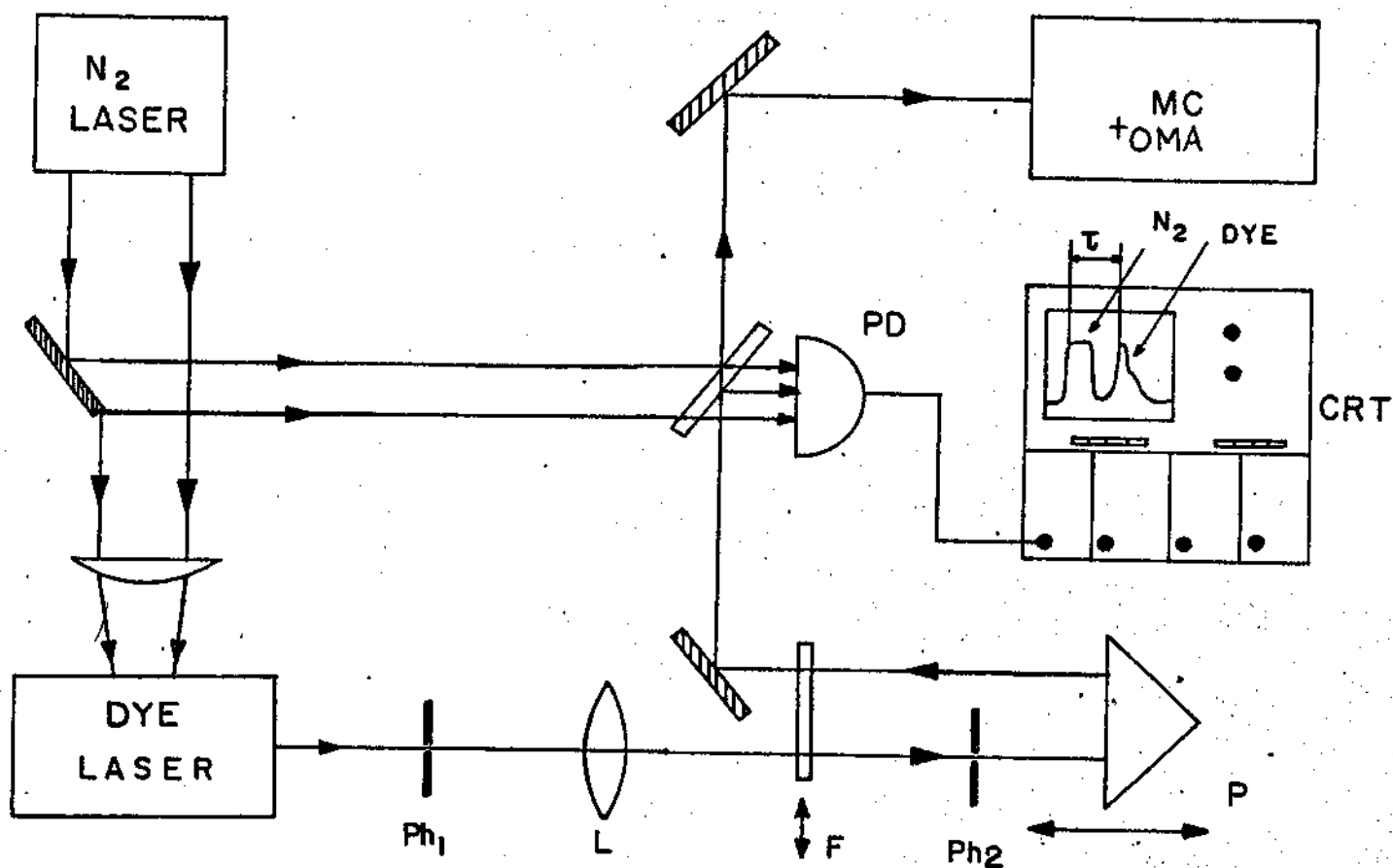


FIGURA 3.2

Arranjo Experimental.

O filtro é deslocado de maneira que ou intercepta o feixe que incide no prisma P ou, quando a intensidade é demasiadamente alta, intercepta também o feixe que volta do prisma. Em geral escolhemos a escala do osciloscópio em que os primeiros comprimentos de onda, dos extremos da banda de oscilação laser de cada corante, aparecem com suficiente amplitude. Utilizamos filtros calibrados de transmitâncias 0.70, 0.60, 0.50, 0.40 e 0.30.

O prisma P pode ser deslocado, funcionando como linha de retardo óptico para o laser de corante, e é posicionado de maneira que o pulso deste laser apareça, na tela do osciloscópio, separado do pulso de referência (do laser de N_2). Uma vez ajustado para cada corante, este retardo não é mais modificado. Esta linha de retardo pode ser usada também de maneira a compensar o atraso do laser de corante, posicionando o pulso deste laser sempre na mesma posição na tela do osciloscópio. O atraso é determinado então pela distância introduzida pela linha, dividida pela velocidade da luz. Desta forma se elimina a possibilidade de erros por falta de linearidade ou descalibração da base de tempo do osciloscópio. Este método porém, é muito incômodo e somente foi usado uma vez para verificar a calibração das bases de tempo utilizadas neste trabalho.

O par de diafragmas Ph_1 e Ph_2 determinam o eixo por onde deve passar o laser e são de grande ajuda no caso de perda de alinhamento, ou mal alinhamento da grade da cavidade laser (linhas da grade não exatamente perpendiculares ao eixo do laser), o que origina deslocamentos na direção do feixe laser para os diferentes comprimentos de onda sintonizados.

Para medir o comprimento de onda em que sintonizamos o laser de corante, desviamos uma fração do feixe deste laser para um monocroma-

dor do tipo Czerny-Turner, modelo CT-130 da Chromatix, com 1.0 m de foco e resolução de cerca de 0.002 nm (MC na figura 1), acoplado a um Analizador óptico de Multicanais (OMA), série 1200 da Princeton Applied Research. O monocromador dispersa o espectro de maneira que no OMA temos aproximadamente 0.02 nm/canal; o "crosstalk" (4 a 5 canais), porém, limita a resolução espectral do sistema a cerca de 0.1 nm, oferecendo no entanto a enorme vantagem de um monitoramento contínuo em "tempo real".

Na figura 3.3 temos os dois tipos mais utilizados de configurações para a cavidade de um laser de corante bombeado transversalmente [39, apêndice A]. Nas duas configurações utiliza-se a grade como elemento de sintonia. Na figura 3.3a a grade de difração é montada na configuração Littrow, sendo comum a utilização de um telescópio ou conjunto de prismas dentro da cavidade para a expansão do feixe sobre a grade com a finalidade de obtermos uma melhor dispersão. Entretanto para o nosso experimento preferimos utilizar a montagem esquematizada na figura 3.3b, conhecida como cavidade com a grade em ângulo de incidência rasante. Neste tipo de configuração a expansão do feixe é obtida pelo ângulo de incidência deste sobre a grade, o qual no nosso caso era de 86.3° com a normal da superfície. Esta expansão do feixe é necessária para a obtenção de larguras de linha menores na emissão laser, pois é feita na direção perpendicular às linhas da grade. A expansão do feixe no sentido paralelo às linhas da grade como ocorre em outros tipos de configurações, 3.3a, é desnecessária e apenas cria extrema sensibilidade do alinhamento ao deslocamento da grade, que também, por ser maior, é mais custosa.

As principais vantagens da montagem da cavidade em ângulo rasante sobre os outros tipos de montagens, residem no seu custo reduzi-

do, na obtenção de uma largura de linha pequena ($\ll 0.01$ nm), na pouca dificuldade para o alinhamento, nas dimensões reduzidas da cavidade por dispensar elementos expansores, e também merece nota o fato de obtermos sintonia sobre todo o espectro visível sem a necessidade de realinhamentos da grade para novas faixas do espectro. O fato da incidência em ângulo rasante agir como elemento polarizador na cavidade dispensa a utilização de outros elementos com essa finalidade específica.

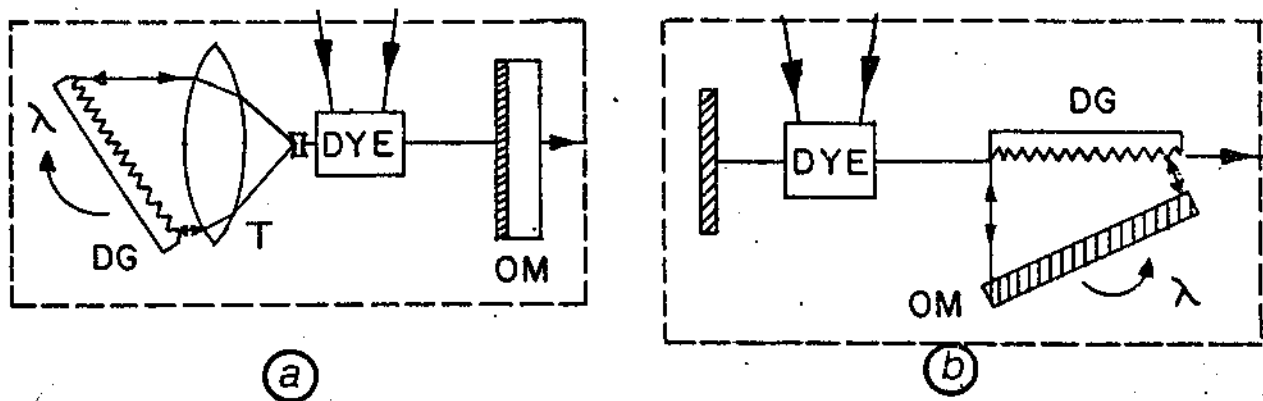


FIGURA 3.3

Configurações da cavidade do laser de corante para o bombeio transversal: (a) cavidade com grade de difração em Littrow; (b) cavidade com grade de difração em ângulo de incidência rasante.

Como principal desvantagem temos entretanto sua ineficiência, pois a grade apresenta uma eficiência de apenas cerca de 25% para o ângulo de incidência que utilizamos (86.3°), sendo que este valor cai bruscamente nesta região de ângulos próximos a 90° , como pode ser visto no apêndice B, onde apresentamos algumas medidas realizadas no laboratório sobre a eficiência da grade de difração utilizada em função do ângulo de incidência do feixe laser. Por ser passada duas vezes

pelo feixe durante uma viagem do pulso na cavidade, isto nos leva a perdas da cavidade superiores a 99.9%.

Com isto pode-se ver claramente o alto ganho molecular de um laser de corante, pois mesmo com perdas tão elevadas ainda obtemos um laser com uma eficiência global de alguns poucos por cento (3-5%), fato comprovado pela formação do feixe laser com a simples realimentação das paredes da cela de quartzo (4% de reflexão).

Na figura 3.3b vemos que optamos por utilizar como acoplamento de saída a ordem 0 da grade, realimentando a ordem 1 com o espelho de sintonia. Com isto obtemos um sinal de saída que pode carregar junto além do comprimento de onda λ de emissão laser, uma certa componente de ASE (emissão espontânea amplificada), sendo que esta fração chega a algo em torno de 1% da emissão laser. Para minimizar esta componente ASE coloca-se a cela do corante em posição de ângulo de Brewster com o eixo de oscilação laser da cavidade, o que faz com que a ASE realimentada pelas paredes da cela de quartzo não seja emitida juntamente com o feixe laser sintonizado. Outra maneira de minimizar a ASE é efetuar o acoplamento de saída através do espelho M_1 , substituindo-o por um semi-refletor. No entanto isto diminuiria mais ainda a eficiência da montagem.

3.3 Procedimento

Cada uma das soluções preparadas (corante + solvente), é colocada em uma cela de quartzo de 5.0 ml (mililitro), 1.0 cm de caminho óptico, com tampa cônica esmerilhada. Dentro do laser esta cela é colocada em forma quase horizontal, para evitarmos vazamentos aplicamos uma fina camada de graxa de silicone (Geel-Indústrias Químicas S.A., São Paulo) no ajuste da tampa. Em seguida alinhamos o laser de corante, tentando obter a oscilação laser nos comprimentos de onda do vermelho, mais distantes para cada corante. Fazemos isto porque esta é a região de menor ganho, e se conseguimos uma boa oscilação no vermelho é porque conseguimos um bom alinhamento, o que significa a maior banda de sintonia de comprimentos de onda possível com altas intensidades. Este alinhamento não é tão efetivo no extremo verde (ou azul no caso das coumarinas) da banda de oscilação, porque aqui o ganho varia muito bruscamente com λ e temos um fundo de ASE que atrapalha consideravelmente.

Uma vez alinhado o laser de corante, varremos toda sua banda de sintonia com o monitoramento do OMA e do osciloscópio. Com esta varredura observamos se o feixe do laser de corante mantém seu alinhamento em todo o percurso óptico, passando pelos diafragmas Ph_1 e Ph_2 , e escolhemos as escalas corretas de operação da base de tempo e do amplificador do osciloscópio. Também selecionamos os filtros, F , que atenuam o sinal que chega ao fotodetector. Com o monitoramento do OMA e do osciloscópio, determinamos também qual intervalo de comprimento de onda, $\Delta\lambda$, que utilizaremos para cada conjunto de medidas de um corante, de modo a termos o número suficiente de pontos, na banda de sintonia, que captem as variações do tempo de crescimento no osciloscópio.

de maneira contínua. O intervalo entre os pontos de medidas não é constante. Em geral nas regiões onde o tempo de crescimento apresenta um crescimento monótono com a variação do comprimento de onda, os intervalos $\Delta\lambda$ são maiores (4.0 ou 5.0 nm), enquanto que nas regiões onde o tempo de crescimento apresenta seu mínimo, são menores (1.0 ou 2.0 nm).

Após o alinhamento, e a seleção dos comprimentos de onda para os quais efetuaremos as medidas do tempo de crescimento do pulso, iniciamos as medidas. Efetuamos então tres seqüências de medidas para cada corante, variando o comprimento de onda de um extremo da banda de oscilação ao extremo oposto.

Nas figuras 3.4 e 3.5 a seguir, temos os resultados das medidas do comportamento do tempo de crescimento do pulso em função do comprimento de onda sintonizado no laser de corante, para as rodaminas e coumarinas respectivamente.

Em cada uma das curvas anteriores escolhemos alguns comprimentos de onda para registrar a forma do pulso do laser de corante. Assim na figura 3.6, podemos visualizar o deslocamento do tempo de crescimento do pulso do laser de corante, para a rodamina 590, em relação ao pulso de bombeio do laser de N_2 . Na figura 3.4 podemos observar que o tempo de crescimento, τ , apresenta um mínimo em tórno de 580 nm, e na figura 3.6 o registro da forma do pulso mostra o mesmo.

Vemos pelas duas figuras que o aumento do tempo de crescimento a partir do mínimo é mais suave com o crescimento do comprimento de onda, ou seja, a curva não é simétrica como no caso das coumarinas (figura 3.4). Observamos portanto, que para as rodaminas o mínimo da função $\tau(\lambda)$ está deslocado para o extremo azul da banda de emissão la-

ser de cada corante, onde o crescimento de τ é mais rápido, mas num domínio menor do que no extremo vermelho.

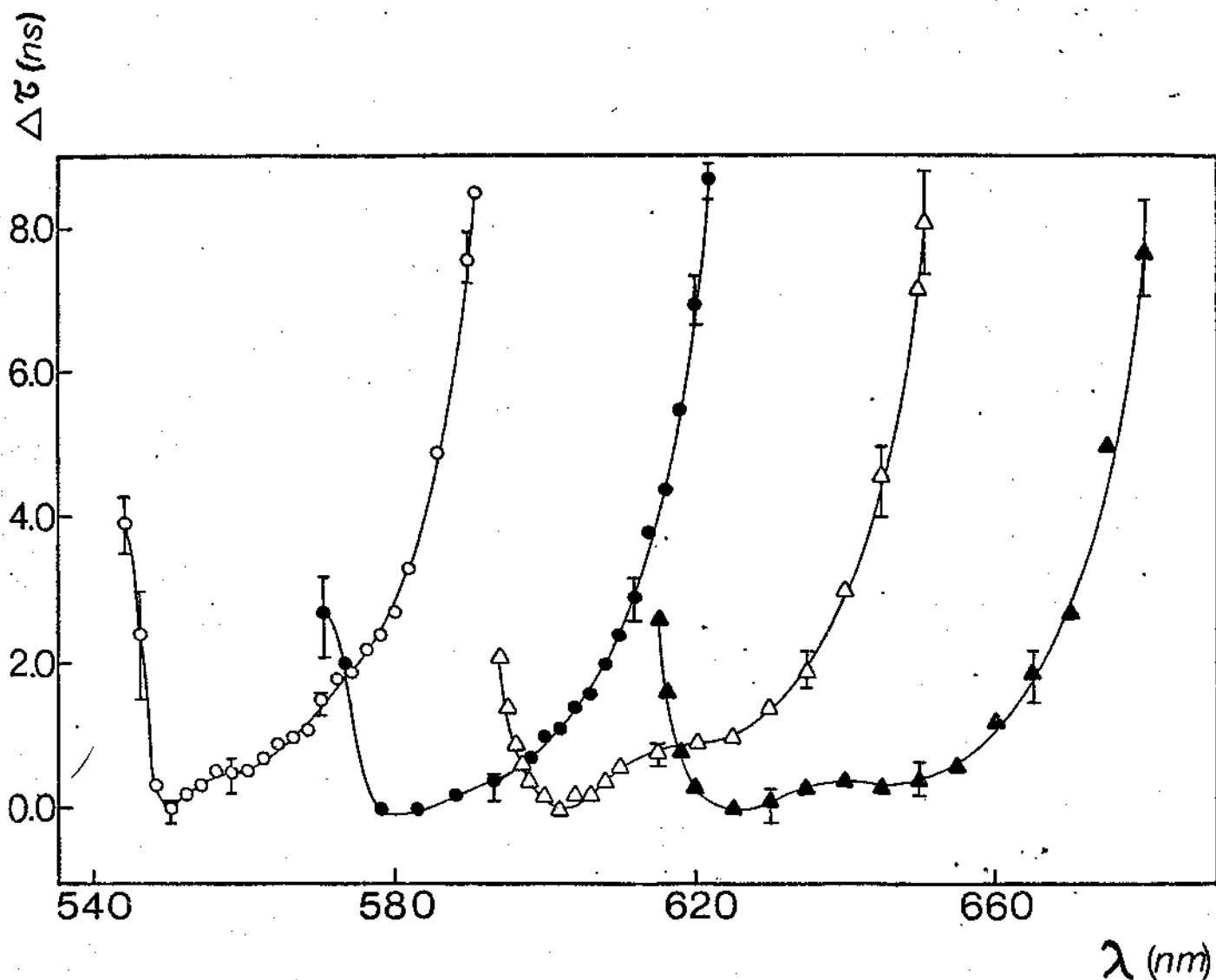


FIGURA 3.4

Varição do tempo de crescimento do pulso, $\Delta\tau$ (ns), em função do comprimento de onda, λ (nm), em que sintonizamos o laser de corante. $\Delta\tau$ é $\tau(\lambda) - \tau_{\min}$ para cada corante. Gráficos para as Rodaminas 560 (○), 590 (●), 610 (△) e 640 (▲). Curva traçada apenas com os pontos experimentais, e as barras indicam o espalhamento de 3 medidas efetuadas para cada ponto.

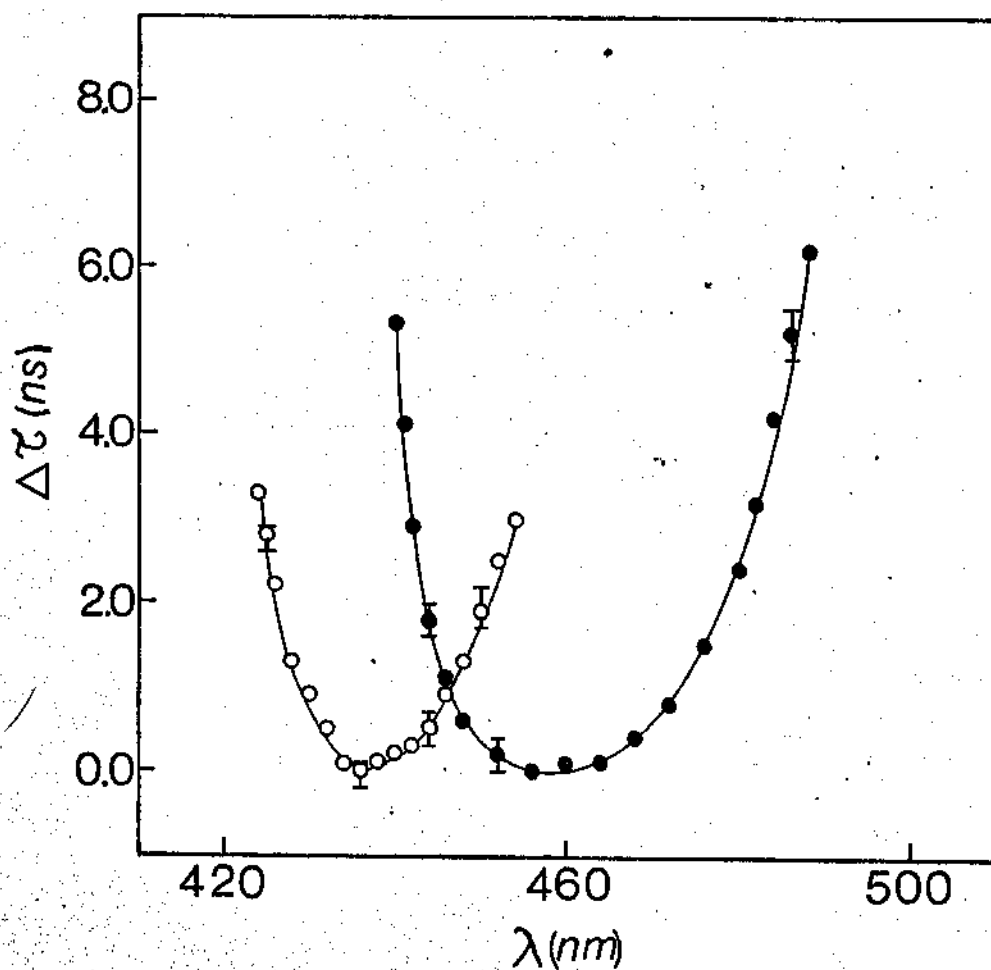


FIGURA 3.5

Varição do tempo de crescimento do pulso, $\Delta\tau$ (ns), em função do comprimento de onda, λ (nm), em que sintonizamos o laser de corante. $\Delta\tau$ é $\delta(\lambda) - \delta_{\min}$ para cada corante. Gráficos para as Coumarinas 440 (○) e 460 (●). Curva cheia une os pontos experimentais, e as barras indicam o espalhamento de 3 medidas efetuadas para cada ponto.

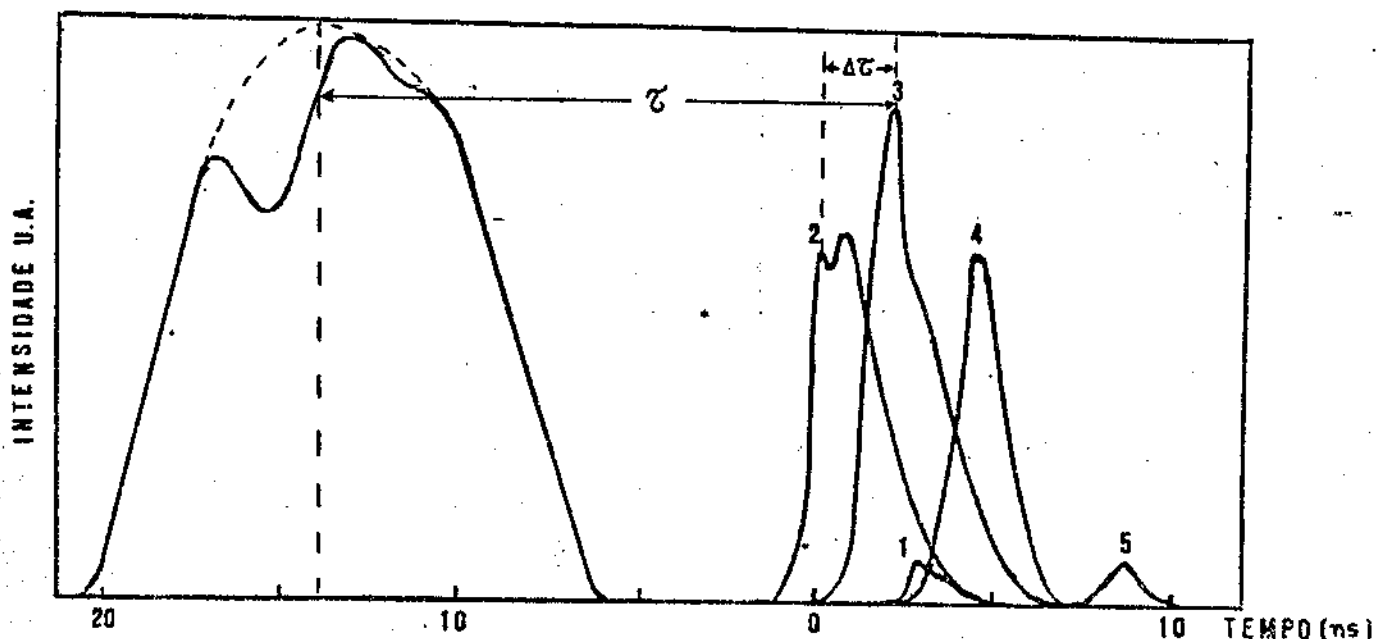


FIGURA 3.6

Formas dos pulsos do laser de corante para a Rodamina 590, para os comprimentos de onda de 570 nm (1), 583 nm (2), 608 nm (3), 616 nm (4) e 622 nm (5). Osciloscópio na escala de tempo de 5 ns/cm, intensidades relativas ao pico mais intenso.

Já para as Coumarinas, na fig. 3.5, vemos que o mínimo de $\zeta(\lambda)$ situa-se praticamente no centro da banda de emissão laser. Com isso, a forma da curva do tempo de crescimento do pulso em função do comprimento de onda é muito próxima de uma parábola. Na figura 3.7. podemos ver a forma do pulso, do laser de corante, registrada para a coumarina 440.

As intensidades dos pulsos nas figuras 3.6 e 3.7 são intensidades relativas ao pulso mais intenso, que está normalizado.

Note-se que na fig. 3.7 a escala da base de tempo no osciloscópio é 2 ns/cm, e não 5 ns/cm como na figura 3.6. As medidas de $\zeta(\lambda)$ foram efetuadas na escala de 2 ns/cm, onde temos maior precisão, sendo

que o pulso do laser de N_2 serve apenas para disparar a base de tempo não aparecendo na tela. Na figura 3.6 apresentamos as medidas na escala de 5 ns, a qual foi utilizada apenas para o registro de alguns pulsos em cada corante, e que inclui o delay introduzido entre os dois pulsos. O retardo óptico, ou seja, aquele devido a diferença de caminho óptico total entre o pulso de bombeio de N_2 e o pulso do laser de corante, antes de chegarem ao fotodetector PD, é estimado como sendo aproximadamente 13.5 ns.

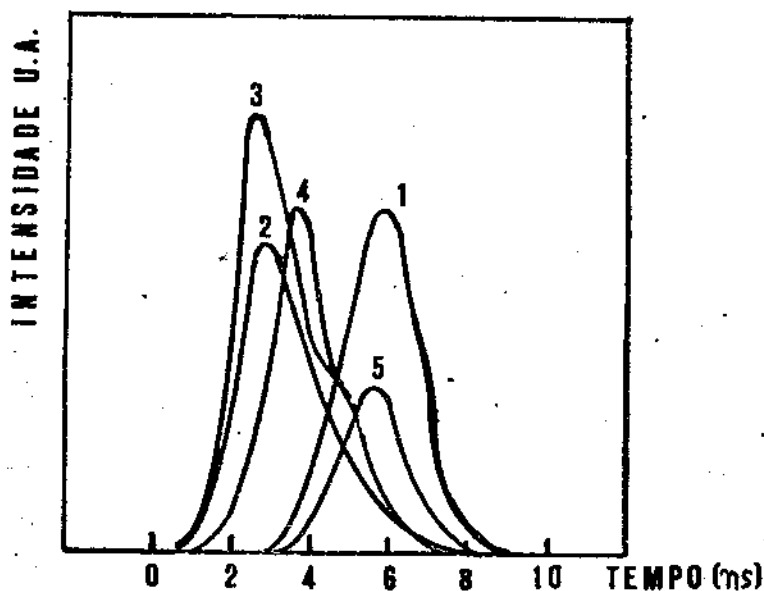


FIGURA 3.7

Formas dos pulsos do laser de corante para a Coumarina 440 para os comprimentos de onda de 424 nm (1), 432 nm (2), 438 nm (3), 446 nm (4) e 454 nm (5). Osciloscópio na escala de tempo de 2 ns/cm, intensidades relativas ao pico mais intenso. Os pulsos 1 e 5 que estão ampliados 8 e 4 vezes, respectivamente, para melhor clareza.

Na tabela a seguir apresentamos as intensidades relativas entre os pulsos do laser de corante, para a rodamina 590 e a coumarina 440, em alguns comprimentos de onda da banda de oscilação laser e suas respectivas larguras totais a meia altura (FWHM), medidas no osciloscópio. O monitoramento contínuo pelo monocromador e OMA mostra que a largura de linha mantém-se sempre ≤ 0.1 nm.

TABELA IV. Intensidades relativas e duração total (FWHM) dos pulsos na banda de sintonia de dois corantes estudados, Rodamina 590 e Coumarine 440.

RODAMINA 590			COUMARINA 440		
λ (nm)	Intensidades relativas	Largura total (FWHM) (ns)	λ (nm)	Intensidades relativas	Largura total (FWHM) (ns)
622	0.1	3.0	454	0.1	2.0
616	0.7	4.0	446	0.8	2.0
608	1.0	4.5	438	1.0	2.3
593	0.8	5.5	432	0.7	2.4
583	0.8	5.0	424	0.1	2.3
570	0.1	4.3			

Dependência de $\tau(\lambda)$ com as perdas da cavidade do laser de corante.

Para estudarmos a dependência da função $\tau(\lambda)$ com as perdas da cavidade do laser de corante, inserimos filtros de transmitâncias ópticas bem determinadas, entre a grade de difração e o espelho de sintonia da cavidade. Com isto simulamos uma diminuição na eficiência da grade de difração, e conseqüentemente o aumento de perdas na cavidade.

Estas medidas foram feitas para a Rodamina 610, e escolhemos filtros com transmitâncias ópticas de 0.81, 0.40 e 0.32. Na figura 3.8 apresentamos os resultados, e observamos que para um determinado comprimento de onda λ , o tempo de crescimento do pulso do laser de corante tende a aumentar com o aumento das perdas. Note-se que a variação de $\Delta\tau$ com o aumento das perdas é mais significativo nos extremos da banda de sintonia da emissão laser, e que o mínimo de $\tau(\lambda)$ tende a

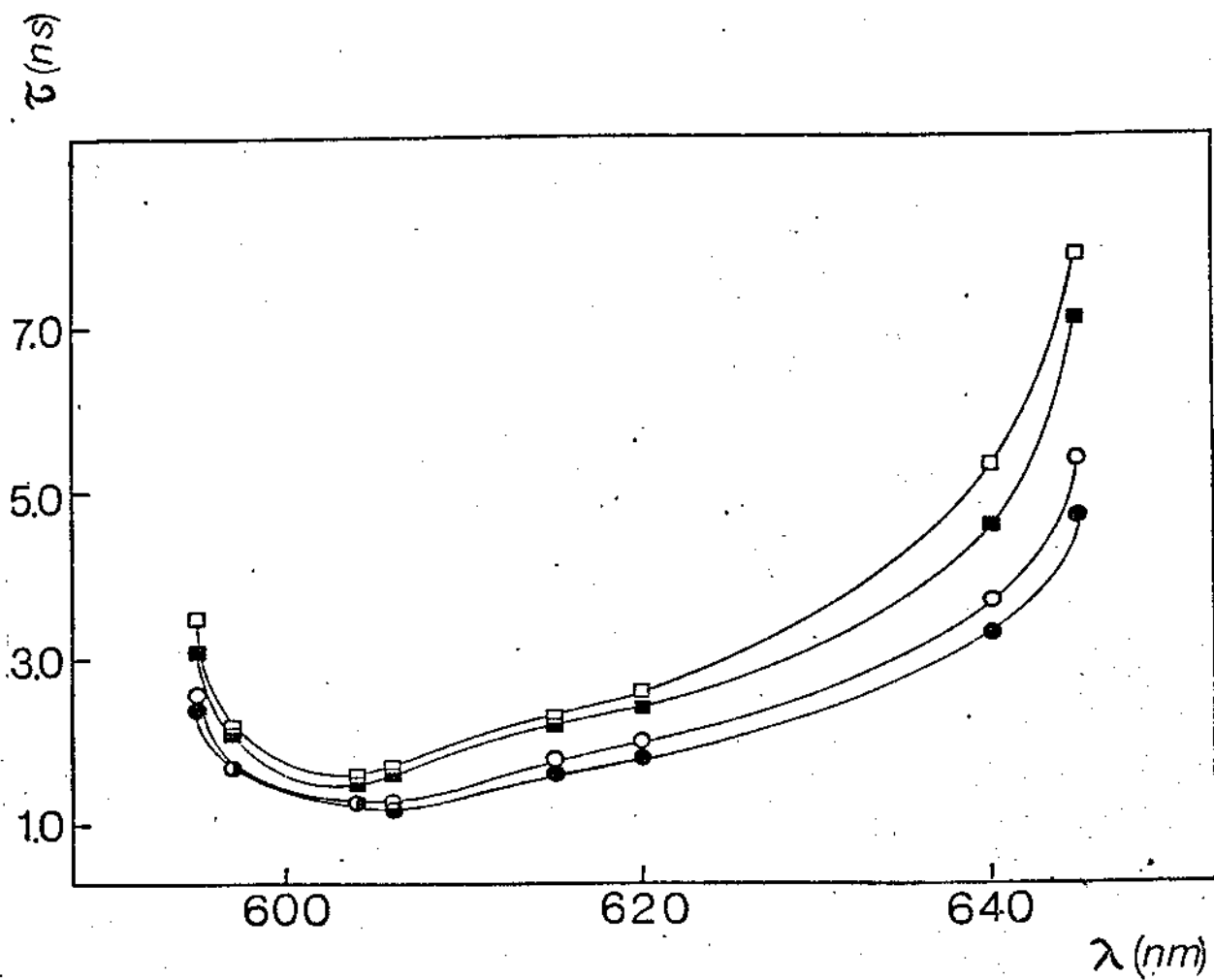


FIGURA 3.8

Dependência de $\tau(\lambda)$ com a introdução de perdas na cavidade, através de filtros entre a grade de difração e o espelho de sintonia. Curvas $\tau(\lambda)$ para filtros com transmitâncias 0.81 (○), 0.40 (■), 0.32 (□) e sem filtro (1.0, ●).

deslocar-se levemente para o extremo azul da banda de emissão laser.

Dependência de $\tau(\lambda)$ com o comprimento da cavidade.

Outro tipo de dependência que caracterizamos foi a influência do comprimento da cavidade, L , sobre o comportamento do tempo de crescimento do pulso. A cavidade do laser de corante que utilizamos para as medidas anteriores possuía uma distância entre os dois espelhos de 14.5 cm. Deslocamos então o espelho M_1 , aumentando o comprimento da cavidade para 23 cm, e em seguida para 33 cm, e repetimos as medidas de $\tau(\lambda)$ para a rodamina 610, para alguns dos pontos medidos com o comprimento original da cavidade. Na figura 3.9, a seguir, mostramos os resultados obtidos.

Podemos notar que o comportamento é do mesmo tipo do comportamento de $\tau(\lambda)$ com a introdução de perdas na cavidade ressonante. Mas a variação do tempo de crescimento, para um mesmo comprimento de onda, que conseguimos aqui, é maior. Vemos que a maior variação se dá novamente nos extremos da banda de emissão laser, enquanto que próximo ao mínimo de $\tau(\lambda)$ a variação é de menor intensidade. Também o valor do mínimo de $\tau(\lambda)$ cresce. Este comportamento era esperado, uma vez que o aumento do comprimento da cavidade significa um aumento das perdas por difração. Note-se que quando o comprimento da cavidade é aumentado em demasia, 33 cm, o comportamento continua o mesmo mas aparece então uma diminuição na banda de oscilação do laser de corante, que passa de 50 nm (595 - 645 nm) para cerca de 35 nm (600 - 635 nm), o que representa uma perda de 30% da banda de operação.

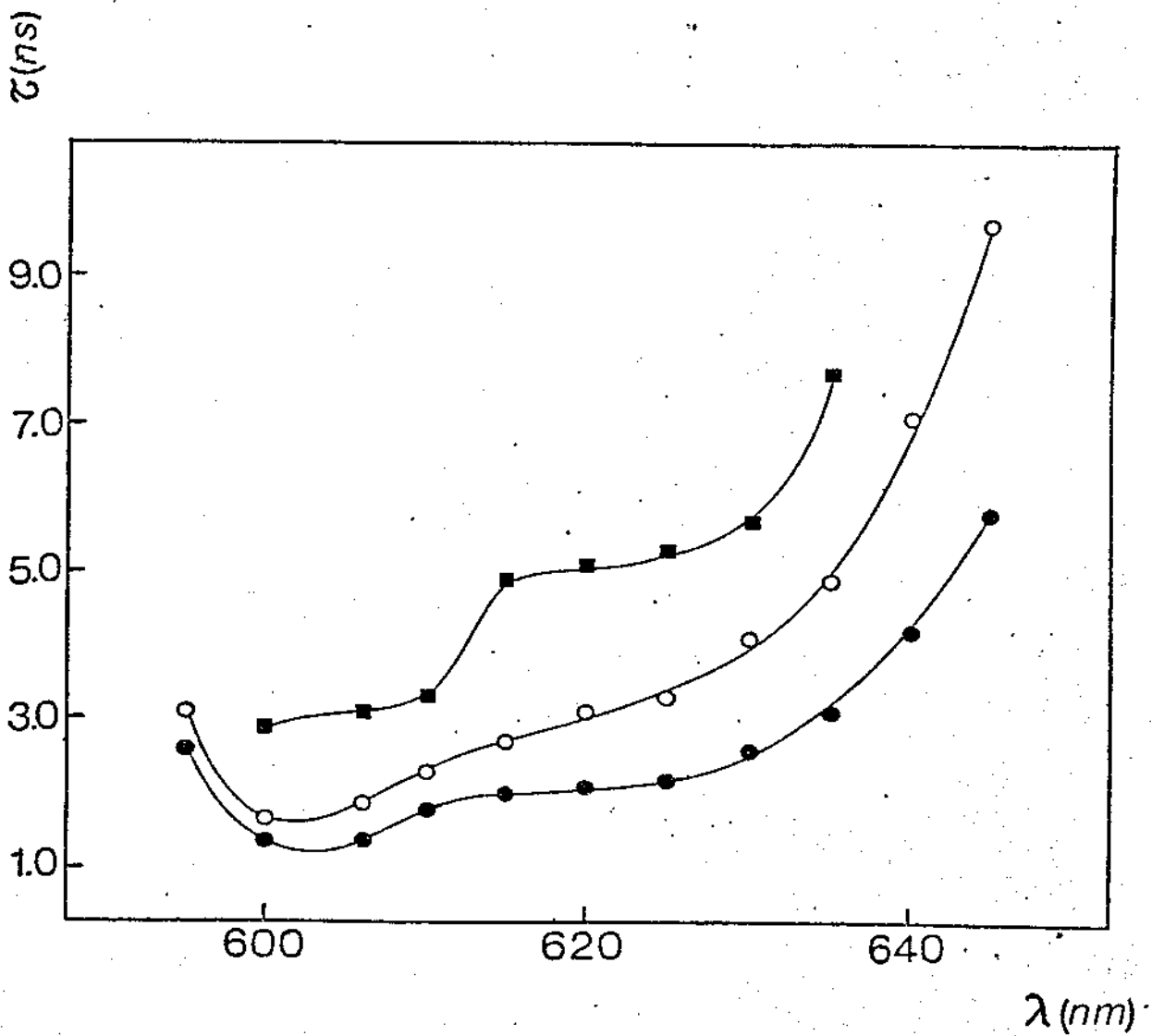


FIGURA 3.9

Comportamento de $Q(\lambda)$ com o comprimento, L , da cavidade do laser de corante. Curvas para três distâncias entre os espelhos, 14.5 cm (●), 23.0 cm (○) e 33.0 cm (■).

Dependência de $\zeta(\lambda)$ com a concentração do corante.

A última dependência que caracterizamos, foi a influência da concentração do corante no tempo de crescimento do pulso laser. Para este experimento utilizamos a rodamina 590, e usando pipetas graduadas, adicionamos solvente (etanol) à solução utilizada no primeiro experimento, que tinha uma concentração de 4.0 mM. Diluímos então a amostra até obtermos outras duas amostras, nas concentrações de 1.0 mM e 0.5 mM.

Na figura 3.10 vemos os resultados deste experimento. Observamos que com a diminuição da concentração do corante temos um deslocamento evidente do mínimo de $\zeta(\lambda)$ para o extremo azul da banda sintonia do laser, e toda a banda se desloca para o azul. No entanto temos uma diminuição da largura da banda de sintonia.

Acompanhando a diminuição da largura da banda de emissão, observamos uma diminuição das variações de $\Delta\zeta$, e para a menor das concentrações, 0.5 mM, a curva apresenta uma alteração no extremo azul da emissão laser. Vemos que neste caso, $\Delta\zeta$ volta a crescer após o mínimo, de maneira mais acentuada que para as concentrações maiores. Isto faz com que esta curva se pareça mais com as curvas das coumarinas no primeiro experimento, tendo um comportamento do tipo parabólico.

Com estas medidas, acreditamos agora que temos material suficiente para explicar o fenômeno do ponto de vista qualitativo, e caracterizá-lo quantitativamente.

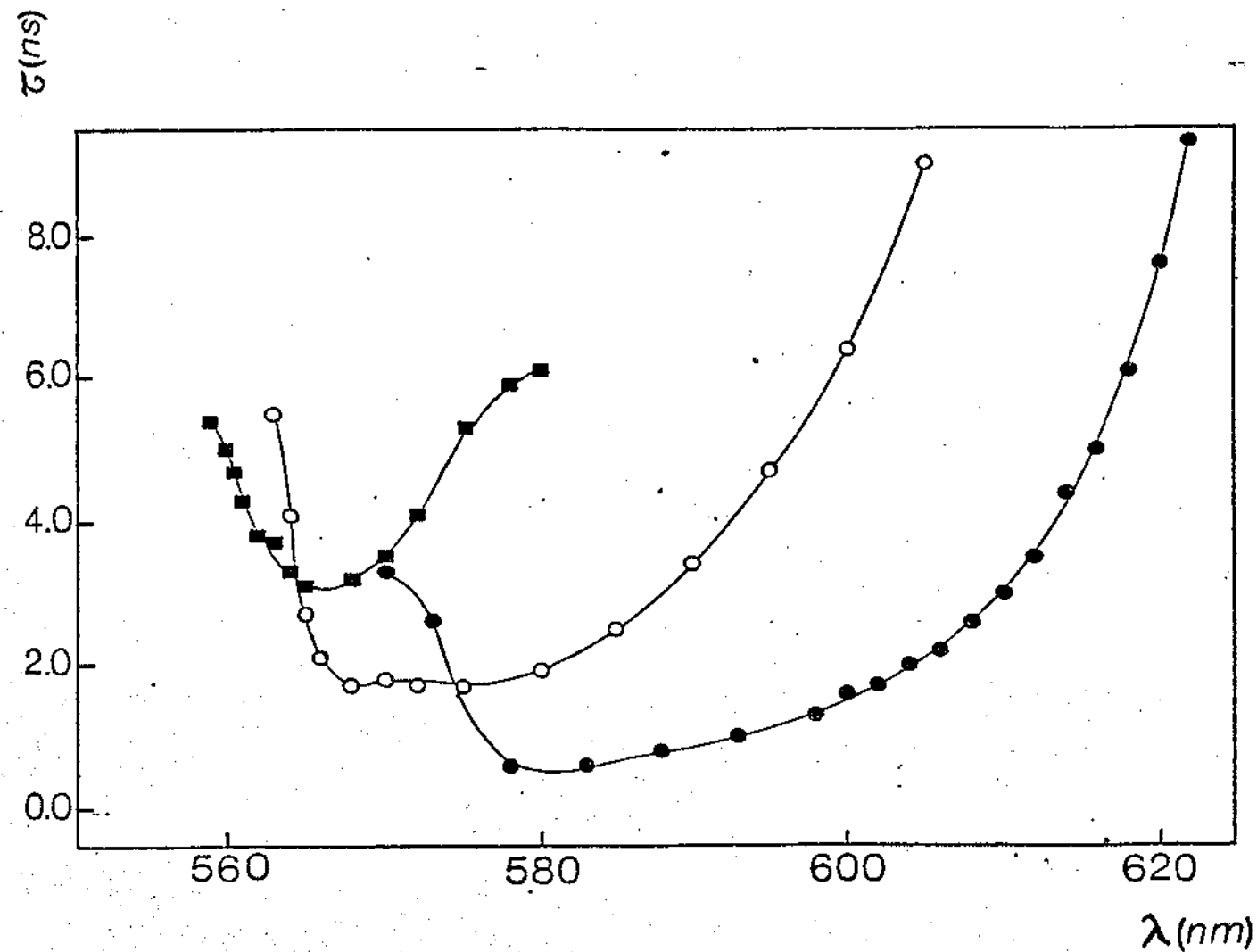


FIGURA 3.10

Comportamento de $\tau(\lambda)$ com a concentração do corante, para a Rodamina 590. Curvas para três concentrações: 0.05 nM (■), 1.0 nM (○), e 4.0 nM (●).

4.1 Sistemas de quatro níveis

Com base no sistema de níveis energéticos que apresentamos em 2.2, podemos concluir que um laser que utilize uma solução de corantes orgânicos como meio ativo, é essencialmente um sistema de quatro níveis. Para descrever teoricamente alguns aspectos do laser de corante, utilizaremos as equações de taxas para este tipo de sistema. Isto é justificável uma vez que o bombeamento de um corante é efetuado, quase que em sua totalidade, para níveis vibracionais altos do primeiro estado singlete excitado, S_1^* , ou para estados singletes mais altos, S_n . A partir destes níveis os fenômenos ultra-rápidos de conversão interna, $S_n \rightarrow S_1^*$, e relaxação vibracional, $S_1^* \rightarrow S_1$, fazem com que as moléculas decaiam até o nível vibracional fundamental do primeiro estado eletrônico singlete, S_1 , que tem um tempo de vida, τ , mais longo e que será então o nível superior de onde partirá a emissão laser. O nível terminal da emissão laser será algum dos níveis vibracionais excitados do estado eletrônico fundamental, S_0 , e teremos novamente relaxações ultra-rápidas $S_0^* \rightarrow S_0$, esvaziando o nível inferior. As moléculas voltam então ao estado fundamental S_0 , a partir de onde poderão ser re-excitadas.

Podemos incluir neste esquema descrito acima, uma perda de moléculas do estado excitado S_1 , para o conjunto de estados eletrônicos tripletes, através do cruzamento intersistemas, $S_1 \rightarrow T_1$, com taxa K_{ST} .

As únicas populações que serão de relativa importância então, são as dos níveis S_1 , T_1 e S_0 , que chamaremos respectivamente de N_1 , N_T e N_0 .

Na figura 4.1 mostramos a geometria da cavidade ressonante que levaremos em conta para a elaboração das equações de taxas do laser de corante. A energia do laser, dentro da cavidade em um dado momento, é descrita através de dois fluxos de fótons propagando-se em direcções opostas e associados a ondas planas [40]. O fluxo de densidade espectral que usaremos será dependente no comprimento de onda, direcção de propagação, tempo, e abcissa ao longo do eixo da cavidade. Temos então que

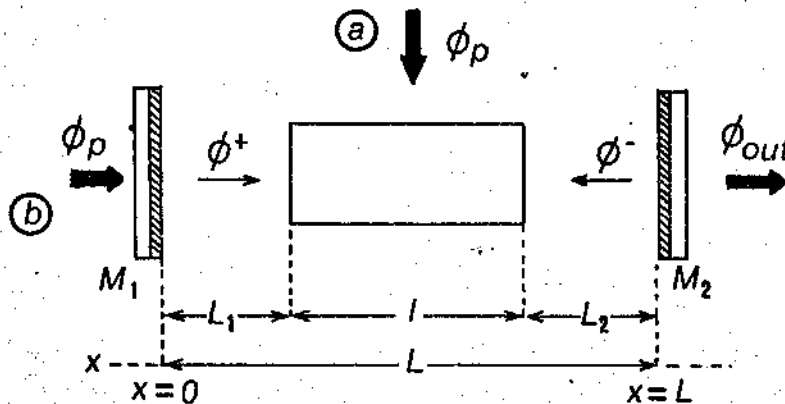


FIGURA 4.1

Geometria da cavidade utilizada para a análise das equações de taxas. (a) bombeamento transversal, (b) bombeamento longitudinal.

o fluxo total do laser $\phi(x, t, \lambda)$ em qualquer ponto da cavidade

$$\phi(x, t, \lambda) = \phi^+(x, t, \lambda) + \phi^-(x, t, \lambda); \quad (4.1)$$

onde $\phi^{\pm}(x, t, \lambda)$ é dado em fótons $\text{seg}^{-1} \text{cm}^{-3}$.

A cavidade que iremos considerar é composta por um meio ativo, contido numa cela de comprimento l (cm), situada entre dois espelhos M_1 e M_2 , de refletividades R_1 e R_2 , separados por uma distância L (cm).

O bombeamento do meio ativo, através do fluxo Φ_p , poderá ser transversal ou longitudinal. O acoplamento de saída será através do espelho M_2 , e denotaremos com Φ_o o fluxo de saída.

Neste estudo suporemos que o laser de corante é um sistema homogeneamente alargado. Isto será válido, se os fluxos com que lidamos forem muito menores que $(\sigma_0 \tau')^{-1}$ [25], onde τ' é o tempo de relaxação da molécula excitada até o nível vibracional fundamental de S_1 . Como τ' é algo em torno de no máximo 10^{-11} seg, os fluxos envolvidos devem ser menores que $10^9 - 10^{10}$ W cm^{-2} . Não levaremos em conta a distribuição da energia laser entre os modos da cavidade de maneira discreta, pois o espaçamento entre os modos é duas ordens de grandeza menor que qualquer largura de banda envolvida aqui.

As populações moleculares dependem do tempo e da posição ao longo do meio ativo, e são dadas em cm^{-3} . Assumimos que sua soma é, em qualquer momento e em qualquer ponto da abcissa, igual à concentração inicial de moléculas em solução, N . Sendo assim,

$$N = N_0(x,t) + N_1(x,t) + N_T(x,t) \quad (4.2)$$

Escrevemos então as equações de taxas para a densidade de população molecular no primeiro estado singlete excitado, S_1 , como

$$\frac{\partial N_1(x,t)}{\partial t} = W(x,t)N_0(x,t) - \frac{N_1(x,t)}{\tau} - N_1(x,t) \int \sigma_e(\lambda)\Phi(x,t,\lambda)d\lambda + N_0(x,t) \int \sigma_0(\lambda)\Phi(x,t,\lambda)d\lambda, \quad (4.3)$$

e para a população molecular no estado triplete T_1 ,

$$\frac{\partial N_T(x,t)}{\partial t} = K_{ST}N_1(x,t) - \frac{N_T(x,t)}{\tau_T} \quad (4.4)$$

$W(x,t)$ é a taxa de bombeamento, em segundos⁻¹ (s⁻¹). Esta taxa é dada geralmente por [42]

$$W(x,t) = \frac{P(x,t)}{A} \int \sigma_0(\lambda) f(\lambda) \left(\frac{\lambda}{hc} \right) d\lambda \quad (4.5)$$

onde $P(x,t)$ é a potência de bombeio (Watts), incidente sobre uma área A (cm²) do meio ativo. $\sigma_0(\lambda)$ é a secção de choque de absorção no comprimento de onda λ de bombeio, e $f(\lambda)$ é a distribuição espectral normalizada da radiação de bombeio ($\int f(\lambda) d\lambda = 1$).

A equação 4.3 descreve a evolução no tempo, da densidade populacional no estado S_1 , em cada ponto x ao longo da abcissa. O primeiro termo da direita representa o crescimento da densidade populacional do estado S_1 , devido ao bombeio de moléculas a partir do estado fundamental S_0 . O segundo termo da equação representa o decaimento espontâneo da densidade populacional de S_1 , devido aos vários fenômenos possíveis pois como já vimos, τ além de conter o tempo de vida radiativo do estado S_1 , contém também as taxas de conversão interna $S_1 \rightarrow S_0$ (K_{S_0}), cruzamento intersistemas $S_1 \rightarrow T_1$ (K_{ST}) e de desexcitação por agentes amortecedores de fluorescência existentes na solução ($K'_{S_0} = K_q [q]$). O terceiro termo da equação representa o decaimento de N_1 por emissão estimulada, devido a todos os comprimentos de onda da oscilação. Por último o quarto termo na equação 4.3, representa o aumento de população em S_1 devido a re-absorção pelo estado fundamental S_0 . Na equação 4.3,

desprezamos a diminuição da população N_1 devido à absorção $S_1 \rightarrow S_n$, dada pela secção de choque molecular de absorção do estado excitado, $\sigma_1(\lambda)$. Isto é justificado pelo fato que as taxas de conversão interna, $S_n \rightarrow S_1$, e de relaxação vibracional, $S_1^* \rightarrow S_1$, são muito altas.

A equação 4.4 descreve a evolução temporal, da densidade populacional do estado triplete T_1 , em cada ponto x ao longo da abcissa. O primeiro termo representa o crescimento da população em T_1 , devido à depopulação de S_1 via cruzamento intersistemas, enquanto que o segundo termo representa o decaimento da densidade populacional de T_1 , com um tempo de vida τ_T . Da mesma maneira que na equação 4.3, nesta equação desprezamos as absorções $T_1 \rightarrow T_n$, por motivos análogos.

Uma vez escritas as equações de taxas para as densidades de populações, escrevemos agora a equação de taxa para o fluxo de fótons como,

$$\frac{\pm d\phi^{\pm}(x, t, \lambda)}{dx} = \phi^{\pm}(x, t, \lambda)g(x, t, \lambda) + b^{\pm}(x)\frac{N_1(x, t)}{\bar{v}}E(\lambda). \quad (4.6)$$

onde $\frac{\pm d}{dx} = \frac{\eta(\lambda)\partial}{c \partial t} \pm \frac{\partial}{\partial x}$, sendo $\eta(\lambda)$ o índice de refração da solução.

O primeiro termo de 4.6 descreve o crescimento do fluxo devido ao coeficiente de ganho molecular $g(x, t, \lambda)$, o qual é expresso por

$$g(x, t, \lambda) = \sigma_e(\lambda)N_1(x, t) - \sigma_1(\lambda)N_1(x, t) - \sigma_0(\lambda)N_0(x, t) - \sigma_T(\lambda)N_T(x, t). \quad (4.7)$$

Na equação 4.7, σ_1 e σ_T são as secções de choque moleculares de absorção $S_1 \rightarrow S_n$ e $T_1 \rightarrow T_n$ respectivamente. O primeiro termo é o ganho devido à emissão pela população do estado estado excitado, S_1 , e os tres termos seguintes representam a diminuição do ganho pelas absor-

ções dos estados singlete excitado S_1 , fundamental S_0 e estado tripleto T_1 . Temos então que o coeficiente de ganho molecular do meio laser, $g(x,t,\lambda)$, depende do comprimento de onda λ através das seções de choque moleculares, e apresenta uma dependência espacial e temporal, através das populações moleculares.

O segundo termo da equação 4.6, descreve a emissão espontânea amplificada (ASE) no sistema. $b^+(x)$ é um fator geométrico que leva em conta a fração da emissão espontânea que atravessa o volume ativo. Por exemplo, no caso de uma região ativa na forma de um cilindro de raio r , que preenche a cavidade de comprimento l , dentro da qual a taxa de excitação é constante, temos [29]

$$b^+(x) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{(1-x)}{[(1-x)^2 + r^2]^{0.5}} \right), \quad (4.8)$$

$$b^-(x) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{x}{(x^2 + r^2)^{0.5}} \right). \quad (4.9)$$

Enquanto a profundidade da região excitada for da mesma ordem de magnitude que sua largura, $2r$, com $2r \ll l$, sua forma geométrica exata não será muito importante, e $b^+(x)$ e $b^-(x)$ poderão ter a mesma dependência em x .

Para um bombeamento transversal a redução do fluxo de bombeio Φ_p , na direção transversa do eixo da cavidade, devido à absorção no meio ativo, é desprezada. Em geral supomos um bombeio uniforme, constante com respeito a x , no bombeamento transversal.

Para um bombeamento longitudinal, a fim de considerar a dependência espacial do bombeio, adicionamos uma equação de transporte pa-

ra $\phi_p(x,t)$ ao conjunto de equações de taxas. Esta equação é

$$\frac{1}{c} \frac{\partial \phi_p(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial \phi_p(x,t)}{\partial x} = -\phi_p [\sigma_0(\lambda_p) N_0(x,t) + \sigma_1(\lambda_p) N_1(x,t) + \sigma_T(\lambda_p) N_T(x,t)], \quad (4.10)$$

onde λ_p é o comprimento de onda da radiação de bombeio. As relações (4.2-4.4, 4.6, 4.10) formam o conjunto de equações usadas para descrever os lasers de corantes. Estas equações podem ser resolvidas sem aproximações apenas com métodos numéricos, sujeitos a condições iniciais e de contorno apropriadas. Para a configuração de cavidade apresentada na figura 4.1, as condições de contorno são:

$$\phi^*(0,t,\lambda) = R_1 \phi^-(0,t-L_1/c,\lambda) \alpha_1, \quad (4.11)$$

$$\phi^-(L,t,\lambda) = R_2 \phi^+(L,t-L_2/c,\lambda) \alpha_2, \quad (4.12)$$

onde α_1 e α_2 são fatores que representam a fração de fótons refletidos pelos espelhos M_1 e M_2 , que serão realimentados na região ativa. Se M_1 é um espelho refletor total, o fluxo de fótons de saída, por unidade de comprimento de onda, ϕ_o , é dado por $[1-R_2] \phi^+(L,t-L_2/c,\lambda)$, ou em termos do fluxo total

$$\phi_o(t,\lambda) = \frac{[1-R_2]}{[1+R_2]} \phi(L,t,\lambda). \quad (4.13a)$$

Se $R_1 < 1$, porém, também podemos ter um fluxo de fótons de saída pelo espelho M_1 , dado por $[1-R_1] \phi^-(L,t-L_1/c,\lambda)$, e o fluxo total de saída da cavidade será

$$\phi_0(t, \lambda) = \frac{[1-R_1]}{[1+R_1]} \phi(0, t, \lambda) + \frac{[1-R_2]}{[1+R_2]} \phi(L, t, \lambda). \quad (4.13b)$$

4.2 Lasers de corrente pulsados.

Para obtermos a dependência espectral e temporal de certos fenômenos, temos que resolver as equações diferenciais parciais não lineares dadas para as densidades de populações moleculares e fluxos de fótons em todos os comprimentos de onda. Isto não é fácil de efetuar-se mesmo utilizando-se métodos numéricos, e por isso desenvolveremos agora algumas simplificações que tornam a manipulação destas equações mais viável. Estas simplificações baseiam-se em algumas características específicas, das várias configurações possíveis de lasers de corrente que podem ser utilizadas. As equações de taxas que desenvolveremos aplicam-se a lasers de corrente bombeados transversalmente, por uma fonte de radiação monocromática e com pulsos de duração muito curta. Estas são as características da configuração utilizada em nosso experimento.

O bombeamento transversal elimina a necessidade da equação de transporte 4.10 para o fluxo de bombeio, diminuindo o conjunto das equações de taxas. Comentamos anteriormente que o fluxo de bombeio, nesta configuração, pode ser considerado uniforme sobre x , i.e., eliminando esta dependência da taxa de bombeio $W(x, t)$, que passa a $W(t)$. Ao considerarmos a radiação de bombeamento como monocromática, num comprimento de onda λ_p , sua distribuição espectral, $f(\lambda)$, aproxima-se de uma função delta em λ_p , transformando a equação 4.5 em

$$W(t) = \frac{P(t)\sigma_0(\lambda_p)}{A} \frac{\lambda_p}{hc} , \quad (4.14)$$

ou,

$$W(t) = \sigma_0(\lambda_p)\phi_p(t) , \quad (4.15)$$

onde $\phi_p(t)$ é o fluxo de bombeamento monocromático, no comprimento de onda λ_p , tal que $\phi_p(t) = \frac{P(t)}{A} \frac{\lambda_p}{hc}$ (fótons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$).

A suposição de que o pulso de bombeio tem uma duração muito curta quer dizer que a duração do pulso à meia altura (FWHM), T_p , é muito menor que o inverso da taxa de cruzamento intersistemas, $T_p \ll K_{ST}^{-1}$. Vemos pela tabela I que K_{ST}^{-1} é da ordem de $\sim 10^{-6} - 10^{-8}$ s. Para um laser de nitrogênio como fonte de bombeio, $T_p \leq 10$ ns, e isto torna válida a suposição para os corantes com K_{ST}^{-1} da ordem de 10^{-6} s. Por isto, a densidade populacional no estado triplete é praticamente nula $N_T \approx 0$, e eliminamos a equação 4.4 do conjunto das equações de taxas, e também os termos dependentes de $N_T(x,t)$ nas equações 4.2 e 4.6. Esta equação tem muita importância no estudo de lasers bombeados por lâmpadas flash, pois como já vimos o estado triplete pode anular a oscilação do laser de corante. Vários estudos foram realizados levando esta equação em conta, para estimar-se as influências do estado triplete na evolução temporal do pulso laser [41-44].

Com isto reduzimos o conjunto de equações que descrevem o sistema para,

$$\frac{\partial N_1(x,t)}{\partial t} = W(t)N_0(x,t) - \frac{N_1(x,t)}{\tau} - \int \phi(x,t,\lambda)g(x,t,\lambda)d\lambda, \quad (4.16)$$

$$N = N_0(x,t) + N_1(x,t) \quad (4.17)$$

$$\frac{\eta}{c} \frac{\partial \phi^{+-}(x,t,\lambda)}{\partial t} \pm \frac{\partial \phi^{+-}(x,t,\lambda)}{\partial x} = \phi^{+-}(x,t,\lambda) g(x,t,\lambda) \quad (4.18)$$

$$\text{onde agora, } g(x,t,\lambda) = [\sigma_e(\lambda)N_1(x,t) - \sigma_0(\lambda)N_0(x,t)] \quad (4.19)$$

Em 4.18, desprezamos o termo de emissão espontânea da equação de taxas para o fluxo espectral de fótons, pois para um laser acima do limiar de oscilação este termo é desprezível em comparação ao termo de emissão estimulada [29]. No entanto, a condição inicial $\phi^{+-}(x,0,\lambda)=0$, nos levará a solução única $\phi^{+-}(x,t,\lambda)=0$. Resolvemos este entrave considerando como valor inicial de ϕ^{+-} o termo de emissão espontânea desprezado.

Como próximo passo efetuaremos uma simplificação muito empregada [45-47] no estudo da evolução temporal dos pulsos de lasers de corante. Esta simplificação consiste em superarmos a dependência espacial, e portanto reduzirmos o sistema de equações diferenciais parciais a um sistema de equações diferenciais ordinárias. Para tanto efetuamos uma média ao longo do comprimento x do meio ativo, dos fluxos de fótons e das populações moleculares. Este método de formulação leva a dependência espacial em conta, ao contrário dos modelos iniciais de equações de taxas [14, 24, 48], mas tem a vantagem de levar a equações onde a dependência espacial não é explícita.

Iniciamos tomando a equação 4.6 sem o termo de emissão espontânea, já desprezado, e integrando-a em uma volta completa na cavidade obtendo

$$\phi^{*-}(x, t+T_c, \lambda) = \phi^{*-}(x, t, \lambda) R_1 R_2 \alpha_1 \alpha_2 \exp\left[2 \int_0^l g(x', t, \lambda) dx'\right], \quad (4.20)$$

onde T_c é o tempo que o fóton leva para dar uma volta completa dentro da cavidade laser, ou seja, $T_c = (2/c)[L + l(\eta - 1)]$. Assumimos que as variações do ganho e da taxa de excitação durante um período T_c na cavidade são desprezíveis ($\partial/\partial t = 0$).

Dividimos então a equação 4.20 por $\phi^{*-}(x, t, \lambda)$, e aplicamos o logaritmo natural aos dois lados da igualdade. Expandimos então o argumento do logaritmo do lado esquerdo, $\phi^{*-}(x, t+T_c, \lambda)/\phi^{*-}(x, t, \lambda)$, em série de Taylor, e no caso em que $[T_c/\phi^{*-}(x, t, \lambda)] [d\phi^{*-}(x, t, \lambda)/dt] \ll 1$, desenvolvemos o logaritmo também em série, desprezando os termos de ordem dois ou de ordens superiores. Com este procedimento a equação resultante é,

$$\frac{\partial \phi^{*-}(x, t, \lambda)}{\partial t} = \frac{\phi^{*-}(x, t, \lambda)}{T_c} \left[2 \int_0^l g(x', t, \lambda) dx' + \ln(R_1 R_2 \alpha_1 \alpha_2) \right]. \quad (4.21)$$

Notemos que este resultado é válido para o regime de ganho pequeno, pois na suposição feita acima para o desenvolvimento em série do logaritmo, equivale a dizer que a variação do fluxo de fótons, $\Delta\phi$, num tempo igual a um período da cavidade é muito pequeno, $\Delta\phi \ll \phi$ [49].

Definimos então o valor médio de uma quantidade A , com respeito a x , para algum instante de tempo t , como

$$\bar{A}(t) = (1/l) \int_0^l A(x, t) dx. \quad (4.22)$$

Segue-se que a integração das equações 4.16, 4.17, 4.19 e 4.21 com respeito a x , de $x=L_1$ a $x=L_1+I$, e sua subsequente divisão por I , leva às equações dependentes do tempo espacialmente promediadas

$$\frac{\partial \bar{N}_1(t)}{\partial t} = W(t)\bar{N}_0(t) - \frac{\bar{N}_1(t)}{\tau} - \int q(t,\lambda)\bar{\varnothing}(t,\lambda)\bar{g}(t,\lambda)d\lambda, \quad (4.23)$$

$$N = \bar{N}_0(t) + \bar{N}_1(t) \quad (4.24)$$

$$\bar{g}(t,\lambda) = \sigma_e(\lambda)\bar{N}_1(t) - \sigma_0(\lambda)\bar{N}_0(t), \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial \bar{\varnothing}(t,\lambda)}{\partial t} = \frac{\bar{\varnothing}(t,\lambda)}{T_c} [2I\bar{g}(t,\lambda) + \ln(R_1 R_2 \alpha_1 \alpha_2)], \quad (4.26)$$

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

$$q(t,\lambda) = \frac{(1/I) \int_0^I \varnothing(x,t,\lambda)g(x,t,\lambda)dx}{\bar{\varnothing}(t,\lambda)\bar{g}(t,\lambda)}. \quad (4.27)$$

Uma aproximação razoável que podemos fazer [45] é $q(t,\lambda)=1$, ou seja, a média espacial do produto do ganho, $g(x,t,\lambda)$, pelo fluxo, $\varnothing(x,t,\lambda)$, é igual ao produto de suas médias espaciais. Esta aproximação é válida tanto no caso de $g(x,t,\lambda)$ ser espacialmente uniforme, como ocorre no regime de pequenos sinais (não saturado), quanto no caso de $\varnothing(x,t,\lambda)$ ser espacialmente uniforme (quando $R \rightarrow 1$, ou seja, $R_1, R_2 \rightarrow 1$). Estes casos incluem a suposição $\Delta\varnothing \ll \varnothing$.

A partir de agora trataremos apenas com quantidades promedia-

das espacialmente, e escreveremos N , σ e g em lugar de \bar{N} , $\bar{\sigma}$ e \bar{g} , para simplificarmos a notação.

4.3 Análise do limiar de oscilação

Definimos agora, a partir das equações 4.25 e 4.26, a taxa de crescimento do fluxo de fótons por unidade de comprimento para um período T_c , como

$$G(t, \lambda) = \sigma_e(\lambda)N_1(t) - \sigma_0(\lambda)N_0(t) + \frac{1}{2l} \ln(R_1 R_2 \alpha_1 \alpha_2), \quad (4.28)$$

e chamamos $G(t, \lambda)$ de ganho do laser.

Como o fluxo de fótons na cavidade cresce apenas se o ganho for positivo, fica evidente que a condição de limiar de oscilação (threshold condition) é $G(t, \lambda) = 0$.

Usando a equação 4.24, e definindo as perdas da cavidade como

$$r = -(1/2l) \ln(R_1 R_2 \alpha_1 \alpha_2), \quad (4.29)$$

podemos reescrever 4.28 como,

$$G(t, \lambda) = [\sigma_e(\lambda) + \sigma_0(\lambda)]N_1(t) - \sigma_0(\lambda)N - r. \quad (4.30)$$

Temos que o ganho do laser depende do tempo através da população do estado excitado, $N_1(t)$, do comprimento de onda através das seções de choque moleculares, $\sigma_e(\lambda)$ e $\sigma_0(\lambda)$, da concentração do corante N , e das perdas da cavidade r . Estas duas últimas variáveis, N e r , podem ser tratadas como parâmetros de uma dada configuração do laser.

No entanto, se tivermos elementos de sintonia externa na cavidade (grades ou prismas), podemos definir r como tendo uma dependência explícita com o comprimento de onda λ , $r(\lambda)$, além da dependência implícita nos termos de perdas por difração α_1 e α_2 , e por espalhamento.

Podemos inverter a condição de limiar $G(t, \lambda) = 0$, e obter a fração de população no estado excitado necessária para atingir-se o limiar de oscilação,

$$\left[\frac{N_1}{N} \right]_{G=0} = \frac{\sigma_0(\lambda) + r/N}{\sigma_e(\lambda) + \sigma_0(\lambda)} \quad (4.31)$$

Temos então que no limiar de oscilação, a mínima fração de população no estado excitado é função de r/N e λ . Schafer [11] calculou a função $(N_1/N)(\lambda)$ a partir dos espectros de absorção e fluorescência para qualquer concentração N do corante e perdas r da cavidade, e encontrou assim o comprimento de onda, λ , para o mínimo da função N_1/N .

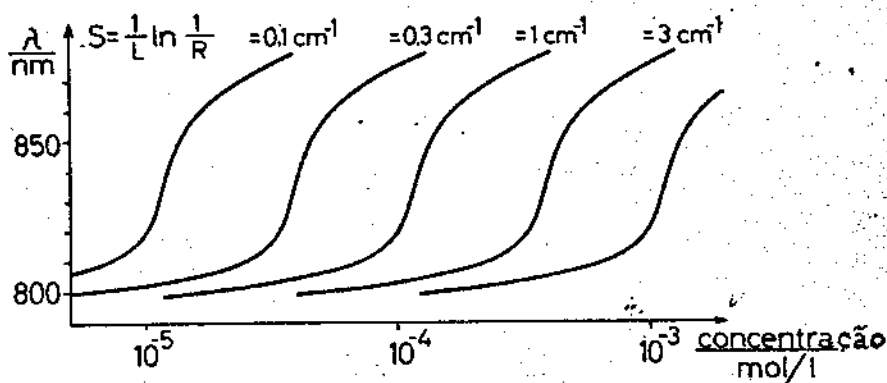


FIGURA 4.2

Gráfico do comprimento de onda do laser vs. a concentração do corante DTTC brometo, em função do parâmetro S , onde $L=2l$ e $(1/R)=R_1 R_2 \alpha_1 \alpha_2$. [11]

Nas figuras 4.2 e 4.3, mostramos os resultados de Schafer, usando o corante DTTC (3,3'- dietiltiatricarbocianina), que fornecem o comprimento de onda do mínimo, em função das perdas e da concentração. Na figura 4.2 vemos que tendo r como parâmetro da cavidade, o aumento da concentração desloca o comprimento de onda do mínimo de $[N_1/N](\lambda)$ para vermelho, o que se deve ao aumento da re-absorção. Na figura 4.3 vemos que usando a concentração N como parâmetro, o comprimento de onda do mínimo se desloca para o vermelho com o aumento do comprimento L do meio ativo, o que também reflete o aumento da re-absorção. Estas curvas mostraram a possibilidade de sintonia do laser de corante através da escolha da concentração do corante, do comprimento do meio ativo, ou do fator de qualidade da cavidade.

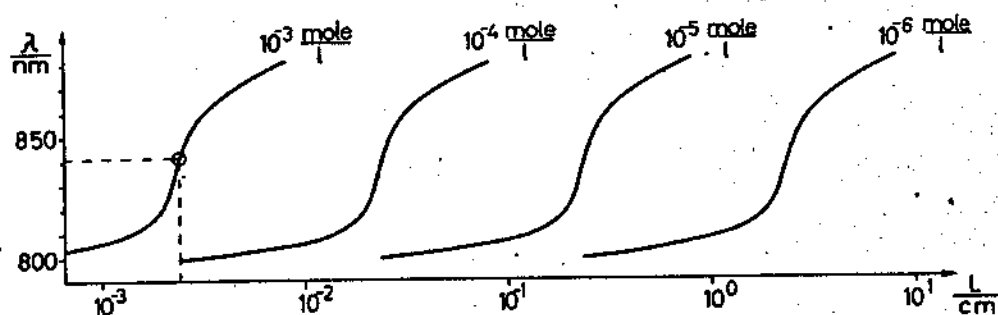


FIGURA 4.3

Gráfico do comprimento de onda calculado vs. comprimento ativo da célula do laser, com a concentração como parâmetro para o corante DTTC broeto. [11]

Na figura 4.4 mostramos um gráfico tridimensional de uma expressão semelhante a expressão 4.31, realizado por Peterson [50] para

a Rodamina 6G dissolvida em etanol, levando em conta os efeitos do estado triplete (N_T). Podemos dizer que há um comprimento de onda ótimo para a oscilação laser, para cada valor de perdas específicas, correspondente ao mínimo da função $[N_1/N](\lambda)$. Com isto um laser livre para oscilar sem sintonia, começará a oscilar por este valor mínimo da função. É visível na superfície o deslocamento para o azul, do comprimento de onda ótimo, com o aumento das perdas da cavidade, e também notamos o aumento da inversão N_1/N , necessário para a oscilação, com o aumento das perdas. Vemos então que para um laser sintonizado forçado a oscilar em comprimentos de onda distintos do mínimo, precisamos de inversões de populações maiores [51].

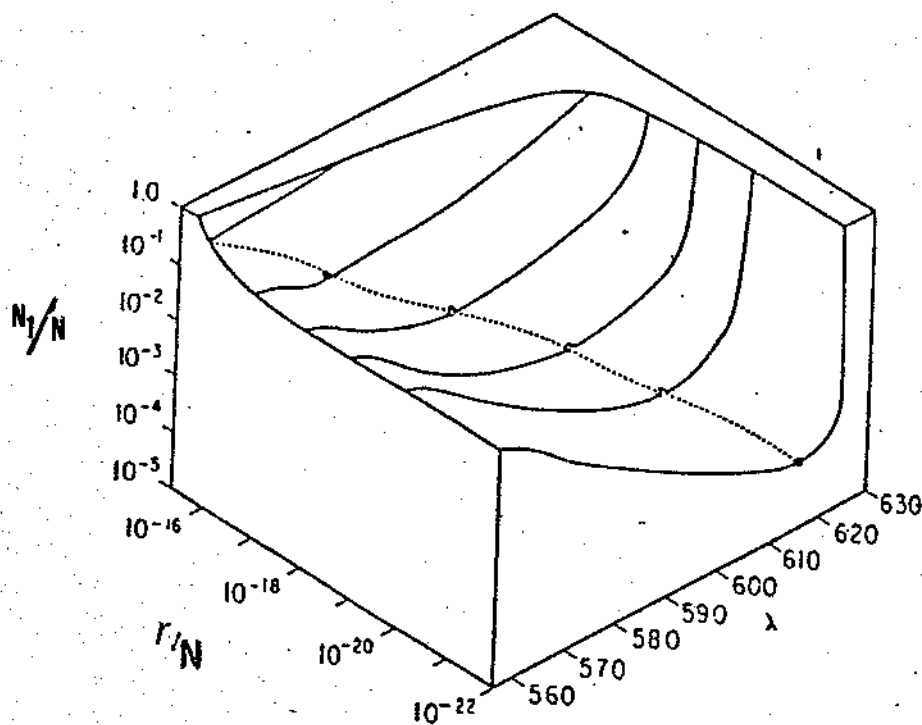


FIGURA 4.4

Superfície de limiar de oscilação do laser para a Rodamina 6G. A superfície mostra o valor da inversão N_1/N necessária para alcançar-se o limiar de oscilação do laser, como uma função do comprimento de onda λ e das perdas normalizadas $r/2N$ [50].

4.3 Análise da varredura de frequências.

Flammant e Meyer [25] para explicar o conhecido fenômeno de varredura de frequências (frequency sweep), em lasers de corante não sintonizados, usaram do artifício de eliminar as densidades de populações moleculares na equação 4.26, que descreve a evolução temporal da densidade espectral do fluxo de fótons na cavidade.

Para tanto escreveram a equação 4.26 para dois comprimentos de onda quaisquer da banda de oscilação do laser, λ_1 e λ_2 .

$$\frac{\partial \phi(t, \lambda_1)}{\partial t} = \frac{\phi(t, \lambda_1)}{T_{c1}} [2I\sigma_e(\lambda_1)N_1(t) - \sigma_0(\lambda_1)N_0(t)] - r'(\lambda_1),$$

$$\frac{\partial \phi(t, \lambda_2)}{\partial t} = \frac{\phi(t, \lambda_2)}{T_{c2}} [2I\sigma_e(\lambda_2)N_1(t) - \sigma_0(\lambda_2)N_0(t)] - r'(\lambda_2),$$

onde T_{c1} e T_{c2} são os tempos para uma volta completa na cavidade para os comprimentos de onda λ_1 e λ_2 supondo-se uma dependência do índice de refração com o comprimento de onda, $n(\lambda)$. r' representa as perdas da cavidade dependentes do comprimento de onda, $r'(\lambda) = 2I_r(\lambda)$.

Para alcançarmos a equação a que Flammant e Meyer chegaram, temos que multiplicar cada uma das equações anteriores por $(T_c/\phi)dt$, e em seguida multiplicar a equação para λ_1 por $[\sigma_e(\lambda_2) + \sigma_0(\lambda_2)]$, e a equação para λ_2 por $[\sigma_e(\lambda_1) + \sigma_0(\lambda_1)]$. Somamos então as duas equações resultantes, eliminando neste passo a população $N_1(t)$. Em seguida integramos esta soma no tempo e aplicamos uma exponencial ao resultado, que tem a forma logarítmica, e definimos

$$\delta_{12} = \frac{\sigma_e(\lambda_1) + \sigma_0(\lambda_1)}{\sigma_e(\lambda_2) + \sigma_0(\lambda_2)} \quad (4.32)$$

$$\tau_{12} = T_{c1} (27N [\delta_{12}\sigma_0(\lambda_2) - \sigma_0(\lambda_1)] + \delta_{12}r'(\lambda_2) - r'(\lambda_1))^{-1} \quad (4.33)$$

obtendo como resultado,

$$I(t, \lambda_1) = [I(t, \lambda_2)]^{\delta_{12}[T_{c1}/T_{c2}]} \exp(t/\tau_{12}) \quad (4.34)$$

onde $I(t, \lambda_1) = [\varnothing(t, \lambda_1)/\varnothing(0, \lambda_1)]$ e $I(t, \lambda_2) = [\varnothing(t, \lambda_2)/\varnothing(0, \lambda_2)]$ são as intensidades relativas do laser na cavidade; $\varnothing(0, \lambda_1)$ e $\varnothing(0, \lambda_2)$ são as densidades espectrais dos fluxos presentes na cavidade no início da oscilação laser, devido à emissão espontânea amplificada.

O tempo τ_{12} como foi definido é chamado de tempo de evolução, e caracteriza a evolução no tempo da intensidade de λ_1 em relação à intensidade de λ_2 . Ele depende das seções de choques moleculares através de δ_{12} e também depende das perdas na cavidade $r'(\lambda_1)$ e $r'(\lambda_2)$. A dependência no tempo da equação 4.34 vem principalmente do fator $\exp(t/\tau_{12})$ o qual é independente da taxa de excitação; tal evolução espectro temporal pode ocorrer ainda com populações constantes.

Vemos pela equação 4.34, que o sinal de τ_{12} determinará a evolução temporal do pulso laser determinando se para um comprimento de onda λ_1 o pulso atingirá o seu valor de pico antes ou depois do pico para um comprimento de onda λ_2 . Para a maioria dos corantes, na região de oscilação laser temos que se $\lambda_2 > \lambda_1$ temos que $\sigma_0(\lambda_1) > \sigma_0(\lambda_2)$ e $\sigma_e(\lambda_1) > \sigma_e(\lambda_2)$, o que implica em $\delta_{12} > 1$. Vemos que para que ocorra a varredura de frequências, é necessário que alguns dos tempos τ_{12} sejam

menores que o tempo de duração do pulso laser, para que a função $\exp(t/\tau_{12})$ assumia valores significativos.

A teoria de Meyer e Flamant foi desenvolvida para explicar a evolução espectro temporal em lasers de corante sem elemento de sintonia. Tocho e colaboradores [26], trabalhando com um laser deste tipo, acharam um bom acordo entre os resultados experimentais e esta teoria. Uma aplicação interessante do fenômeno de varredura de frequências nos lasers de corante foi proposta e demonstrada por Martin, Breheret e Meyer [52]. Estes autores aproveitaram essa varredura para produzir um pulso de alguns picosegundos a partir de um pulso de nanosegundos, que ao incidir em uma grade de difração transforma a varredura espectro-temporal em uma varredura espacial, do feixe. Coloca-se então uma fenda no caminho do feixe, e assim temos um pulso de duração menor que o original. Com o aperfeiçoamento do método, introduzindo-se amplificadores em cascata na montagem e selecionando-se convenientemente a região do ganho destes amplificadores, os autores chegaram a pulsos de até 4 ps prevendo valores sub-picosegundos para cavidades curtas e de baixo Q, explorando a região de bombeio próxima ao treshold [53].

Convém salientar aqui que os experimentos descritos no capítulo 3, juntamente com a teoria deste capítulo começam a indicar que o tempo de crescimento entre dois pulsos em diferentes comprimentos de onda, não tem uma relação direta, em princípio, com o τ_{12} que acabamos de analisar.

5.1 Sistema de equações

Para realizarmos um estudo numérico do tempo de crescimento da oscilação no laser de corante pulsado, modificamos as equações de taxas do laser de,

$$\frac{\partial N_1(t)}{\partial t} = W(t)N_0(t) - \frac{N_1(t)}{\tau} - N_1(t) \int \sigma_e(\lambda) \phi(t, \lambda) d\lambda + N_0(t) \int \sigma_0(\lambda) \phi(t, \lambda) d\lambda,$$

$$\frac{\partial \phi(t, \lambda)}{\partial t} = \frac{\phi(t, \lambda)}{T_c} [2I_g(t, \lambda) + \ln(R_1 R_2 \alpha_1 \alpha_2)],$$

onde, $N = N_0(t) + N_1(t)$, para as seguintes equações :

$$\frac{\partial N_1(t)}{\partial t} = W(t)N_0(t) - \frac{N_1(t)}{\tau} - (\phi(t, \lambda_L) [N_1(t) \sigma_e(\lambda_L) - N_0(t) \sigma_0(\lambda_L)] \Delta\lambda_L), \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial \phi(t, \lambda_L)}{\partial t} = \frac{\phi(t, \lambda_L)}{T_c} [2I_g(t, \lambda_L) + \ln(R_1 R_2 \alpha_1 \alpha_2)] + \frac{c \bar{b}}{\eta \tau} E(\lambda_L) N_1(t). \quad (5.2)$$

Nestas equações (5.1, 5.2) λ_L é o comprimento de onda em que sintonizamos o laser de corante, e $\Delta\lambda_L$ é a largura de linha, que para nosso sistema é de 0.1nm. Como $\Delta\lambda_L$ é muito menor que a largura da banda de oscilação laser, que é de algumas dezenas de nanômetros, podemos

considerar a distribuição espectral do fluxo $\phi(t, \lambda)$, como aproximadamente uma função delta centrada em λ_L , e com isto eliminamos as integrações no segundo membro da equação de taxas para a população do estado excitado.

Na equação 5.2 reintroduzimos um termo dependente de λ_L e proporcional à população do estado excitado $N_1(t)$, responsável pela amplificação da emissão espontânea (ASE). Com a inclusão deste último termo podemos ter como condição inicial $\phi(0, \lambda_L) = 0$, sem que isto nos leve à solução única $\phi(t, \lambda_L) = 0$, pois este termo se encarregará do ruído que irá gerar a oscilação laser.

Nosso sistema é composto portanto, por duas equações diferenciais acopladas. A primeira (5.1) representa o crescimento da população no estado excitado, e a segunda (5.2) o fluxo de fótons na cavidade. Notemos que como estamos operando uma cavidade com um determinado comprimento de onda sintonizado, necessitamos de apenas estas duas equações em primeira aproximação. Logo, para cada comprimento de onda sintonizado no laser de corante pulsado temos uma equação de fluxo acoplada a uma equação para a inversão de população.

Em trabalhos como o de P. Juramy et.al [46] o estudo foi realizado em lasers de corante com cavidade sem elemento de sintonia, levando a sistemas compostos por uma equação de taxas para a população do estado excitado acoplada a uma centena de equações de taxas para o fluxo laser, cada uma representando a evolução para um determinado comprimento de onda que compõe o fluxo do laser não sintonizado. Neste tipo de sistema a banda de fluorescência do corante é dividida em vários intervalos (algumas dezenas, n) da mesma largura $\Delta\lambda$, e deste modo as integrais sobre $\phi(t, \lambda)N_1(t)\sigma_e(\lambda)$ e $\phi(t, \lambda)N_0(t)\sigma_0(\lambda)$, em 5.1, são

substituídas por somatórias sobre os n termos $\Phi(t, \lambda_j) N_j(t) \sigma_e(\lambda_j) \Delta\lambda$ e $\Phi(t, \lambda_j) N_0(t) \sigma_0(\lambda_j) \Delta\lambda$. Esta equação é então acoplada a n equações de fluxo, uma para cada comprimento de onda λ_j que compõe oscilação laser que tomamos com largura de linha $\Delta\lambda$.

L.G.Nair [54] estudou o comportamento da ASE, num laser de corrente pulsado sintonizável, usando em seu modelo um sistema de equações de taxas mais complexo que o utilizado por nós, ou que o sistema de Juramy. A equação de taxas para a população do estado excitado empregada por Nair contém além dos dois termos de somatória sobre os vários canais de largura $\Delta\lambda$, centrados em λ_j , mais dois termos devidos à oscilação laser sintonizada no comprimento de onda λ_L com largura de linha $\Delta\lambda_L$. Acopladas a esta equação temos: uma equação de fluxo para a oscilação laser em λ_L e várias equações de fluxo para os comprimentos de onda λ_j da banda de fluorescência, sendo que a integração sobre os fluxos em λ_j resultará no fluxo total da emissão espontânea amplificada.

Para nosso estudo numérico optamos por trabalhar apenas com as equações simplificadas 5.1 e 5.2, pois não nos interessa um estudo específico da ASE. Os programas que utilizaremos para resolver o problema empregam uma subrotina que integra um sistema de n equações diferenciais ordinárias de primeira ordem, passo a passo, usando uma forma modificada das fórmulas de Adams-Peace para o método Predictor-Corrector. As simulações serão efetuadas num sistema VAX-780.

5.2 Parâmetros do modelo

Cavidade do Laser

Iniciamos as simulações numéricas considerando uma geometria simplificada para a cavidade do laser de corante. Nesta simplificação o conjunto formado pela grade de difração, DG, e espelho de sintonia, M, na configuração de ângulo rasante, é representado por um espelho plano para o acoplamento de saída, M_2 , posicionado a uma distância da cela igual à soma das distâncias cela-grade e grade-espelho de sintonia (fig.5.1).

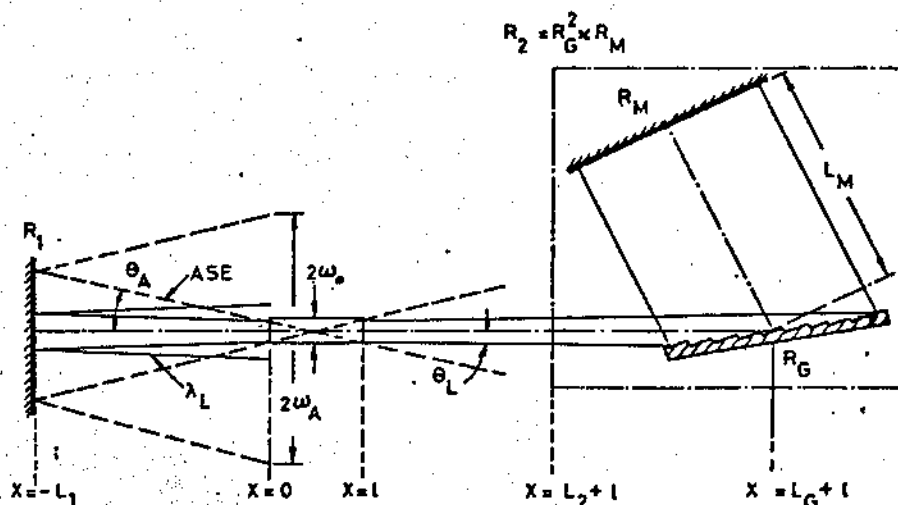


FIGURA 5.1

Geometria simplificada da cavidade com incidência em ângulo rasante na grade de difração usada para os cálculos das equações de taxas. A combinação da grade em incidência rasante e espelho de sintonia é representada como um espelho plano de refletividade $R_2 = R_G^2 \times R_M$, pois a cada volta na cavidade a grade é passada duas vezes. A distância L_2 deste espelho equivalente ao lado $x=l$ do meio ativo é $L_2 = L_G + L_M$. [54]

A geometria da cavidade é considerada no sistema de equações 5.1-5.2, através do tempo que o fluxo leva para dar uma volta completa na cavidade $T_c = (2/c)[L(\eta-1)+L]$, do termo de perdas $\ln(R_1 R_2 \alpha_1 \alpha_2)$, e do fator de realimentação da ASE, b , que aparecem na equação de evolução do fluxo laser. Como a cela de quartzo é posicionada próxima ao ângulo de Brewster dentro da cavidade, o caminho óptico no corante é um pouco maior que a distância $d=1.0$ cm entre as paredes da cela, $l = d/\cos(i_1) = 1.02$ cm, onde i_1 é a inclinação com que posicionamos a cela com relação ao eixo da cavidade. A região ativa é considerada como um cilindro de comprimento l e diâmetro $2w_0$. O comprimento total da cavidade laser $L = L_1 + l + L_2 = L_1 + l + L_0 + L_M$, onde os valores destes parâmetros podem ser vistos na Tabela VI.

Bombeamento

A simulação é feita com uma taxa de bombeio de forma gaussiana, o que se aproxima razoavelmente bem da forma do pulso do laser de N_2 observada experimentalmente,

$$W(t) = W_{\max} \exp[-(t/T_{\text{pump}})^2 \ln 2],$$

onde T_{pump} é a meia largura à meia altura do pulso de N_2 (tabela VI), que tem seu pico de valor W_{\max} em $t=0$. W_{\max} está relacionada com a potência máxima de bombeio através de 2.14

$$W_{\max} = \frac{P_{\max} \sigma_0(\lambda_p)}{A} \frac{\lambda_p}{hc}$$

Neste ponto assumimos que o diâmetro da região ativa, $2w_0$, é igual à distância que o fluxo de bombeio penetra no corante, até diminuir à

à fração de 1/e do fluxo incidente, ou seja

$$2w_0 = \frac{1}{N\sigma_0(\lambda_p)} \quad (5.3)$$

TABELA VI - Parâmetros utilizados nas simulações.

Quantidade	Valor Numérico	Quantidade	Valor Numérico
Parâmetros da Cavidade		Parâmetros do Bombeio	
L_i	2.8 cm	T_{pump}	5.0 ns
L_G	6.0 cm	P_{max}	104.3 Kw
L_H	4.5 cm	A	0.122 cm ²
l	1.02 cm	λ_p	337.1 nm
R_1, R_H	0.9		
T_1, T_2	0.98		
$\Delta\lambda_L$	0.1 nm		
Parâmetros dos Corantes			
Rodamina 590		Coumarina 440	
η	1.36 [55]	η	1.36 [55]
τ	3.9 ns [56]	τ	3.5 ns
$\sigma_0(\lambda_p)$	$2.48 \cdot 10^{-17}$ cm ² [40]	$\sigma_0(\lambda_p)$	$9.65 \cdot 10^{-17}$ cm ² [fig.A4]
N	4.0 nM = $2.4 \cdot 10^{18}$ cm ⁻³	N	0.5 nM = $3.0 \cdot 10^{17}$ cm ⁻³
$\sigma_0, \sigma_e, \sigma_i$	figs.A1,A2,A3	σ_0, σ_e	figs.A4,A5
R_G	0.25 [figs.B1,B2]	R_G	0.19 [figs.B1,B2]

Usaremos então um valor de P_{\max} que é uma média sobre a profundidade de absorção, $1/e$, da potência de pico do bombeio de N_2 . $P_{\max} = P_{\max}' (1 - e^{-1})$ onde a potência de pico é aquela que incide na célula do corante após sair do laser de N_2 e sofrer algumas perdas no sistema de focalização do bombeio. A área de bombeio é de aproximadamente $1.02 \text{ cm} \times 0.12 \text{ cm}$, e a potência de pico, P_{\max}' , é estimada em cerca de 100 Kw , levando-se em conta as condições de pressão, tensão, taxa de repetição e elementos de focalização com que operamos o laser de N_2 e bombeamento.

Perdas

Ao sair da região ativa o feixe laser divergirá atingindo o espelhos e voltando para a região ativa, mas com um diâmetro maior que $2w_0$, como esta esquematizado na figura 5.1. O termo de perdas da equação de fluxo do laser leva isto em conta, através dos fatores α_1 e α_2 que multiplicam as refletividades R_1 e R_2 , respectivamente. Estes fatores são estimados facilmente pelas expressões

$$\alpha_1 = \frac{w_0^2}{(w_0 + 2L_1 \Theta_L)^2} \quad (5.4)$$

e

$$\alpha_2 = \frac{w_0^2}{(w_0 + 2L_2 \Theta_L)^2} \quad (5.5)$$

onde o cálculo é feito com simples considerações geométricas através do meio ângulo de divergência do feixe Θ_L , e da distâncias percorrida em ida e volta até os espelhos. Vemos pela figura 5.1, que uma estima

tiva da ASE contaria com um ângulo de divergência $2\theta_A$ que é maior que $2\theta_L$, levando a uma menor realimentação da ASE por M_1 .

Em nossas simulações numéricas a dependência do termo de perdas $\ln(R_1 R_2 \alpha_1 \alpha_2)$ com o comprimento de onda λ_L se dá através dos fatores α_1 e α_2 , que são variáveis dependentes de λ através da expressão para o ângulo de divergência $\theta_L = (\lambda/\pi w_0)$, e através da refletividade R_G . Para esta refletividade usamos um valor na região de oscilação da Coumarina 440, $R_G = 0.19$, e um outro valor, $R_G = 0.25$, para a região de oscilação da Rodamina 590, valores estes que podem ser obtidos dos gráficos B.1 e B.2 do Apêndice B. Estes fatores, α_1 e α_2 , resultam em uma simulação relativamente simplista uma vez que ainda teríamos fatores como a focalização do bombeio, potência de bombeio, ou o alinhamento da cavidade influenciando na divergência do feixe laser. T_1 e T_2 na tabela VI representam a transmissividade das paredes da cela de quartzo, e participam também do termo de perdas.

ASE

A emissão espontânea amplificada só é levada em conta como o ruído que dará início à oscilação laser, através de $(cb/\pi\omega)E(\lambda_L)N_1(t)$, na equação de taxa para o fluxo do laser. Estimamos b como sendo a fração do ângulo sólido compreendida pelo feixe de saída, ou seja, $b = (1/4\pi)(\pi w_0^2/L^2)$. Constatamos mais tarde que a alteração de b por algumas ordens de grandeza não afeta nossos resultados, logo não é um fator que requeira muitos cuidados.

Secções de choque moleculares, σ_0 , σ_e e σ_i .

As secções de choque moleculares, nos comprimentos de onda λ_L necessárias para as simulações, foram obtidas inicialmente através de espectros de absorção e fluorescência medidos em laboratório [Apêndice A]. Entretanto no decorrer das primeiras simulações com a Rodamina 590, concluímos que estas variáveis tem um peso fundamental na evolução do pulso laser, através do ganho na equação de fluxo. Os primeiros resultados das simulações estavam muito longe do comportamento real de nosso sistema, e terminamos por optar pela utilização de valores para as secções de choque fornecidos por artigos específicos sobre estas medidas de absorção e fluorescência, feitos por Lu e Penzkofer [56] e por Sahar e Traves [57]. Infelizmente os artigos na literatura são escassos, e o único corante bem caracterizado é a Rodamina 590, por isto as simulações se restringem à esta rodamina e à Coumarina 440, cujos espectros medidos foram os únicos a apresentar algum resultado positivo. No Apêndice A apresentamos os espectros utilizados nestas simulações.

5.3 Resultados Numéricos.

A seguir apresentamos os primeiros resultados das simulações efetuadas, onde obtivemos a forma temporal para o pulso do laser de corante, e o comportamento da população do estado excitado no tempo. Na figura 5.2 a seguir temos o primeiro resultado, onde utilizamos valores altos de refletividade dos espelhos ($R=0.9$), e um valor de po-

tência de pico P_{max} (a partir de aqui nos referiremos a P_{max} como P_{max}) de 400 Kw. Estes valores não refletem nossas condições de trabalho, mas nos dão a primeira noção do comportamento temporal de fluxo e população excitada. Temos na figura 5.2 o pulso de bombeio, centrado em $t=0$, e notamos que a população N_1 cresce com o tempo até atingir o valor necessário para a oscilação laser iniciar.

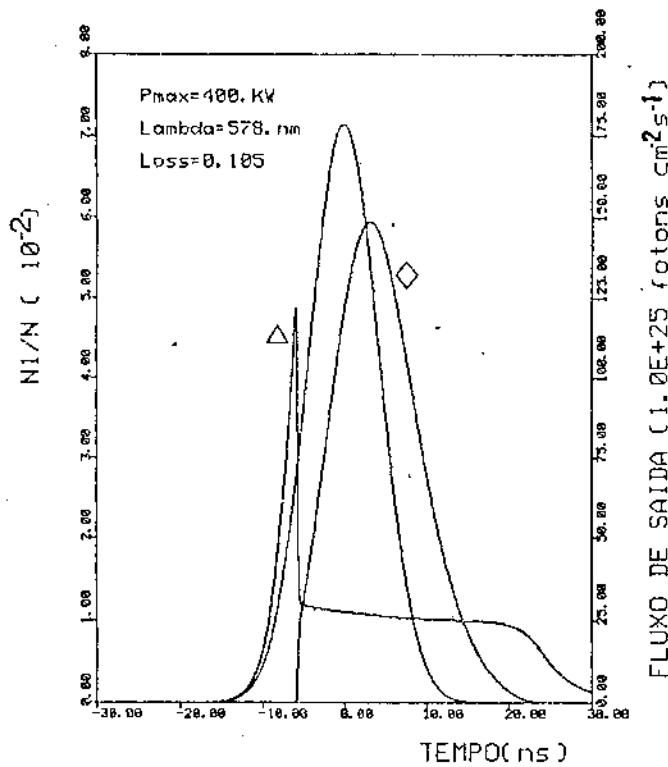


FIGURA 5.2

Simulação numérica com o pulso de bombeio do laser de N_2 (de forma gaussiana), a fração de população no estado excitado N_1/N (Δ), e a forma do pulso do laser de corrente (\diamond). P_{max} é a potência de pico, o laser de corrente esta sintonizado em $\lambda_1=578$ nm, e $Loss = -(1/2)\ln(R_1R_2\alpha_1\alpha_2T_1T_2)$.

Neste instante o pulso do laser de corante cresce rapidamente, e a partir do momento em que a população N_1 atinge um patamar de equilíbrio a forma temporal do pulso do laser de corante passa a acompanhar a forma do pulso de bombeio. Este comportamento estacionário, mesmo para um bombeio com FWHM de apenas 10 ns, é possível devido à alta taxa de bombeamento e às baixas perdas desta primeira simulação [40].

Na próxima figura, 5.3, observamos o comportamento da fração de população N_1/N e do fluxo laser (sempre que não for especificado qual o fluxo laser, significa do laser de corante) com o aumento das perdas na cavidade, diminuindo a refletividade dos espelhos, o que aumenta o termo de perdas, $Loss$, para um mesmo P_{max} e mesmo λ_L . Notemos que o fluxo laser começa a apresentar o característico "spike" de alta intensidade no instante de threshold e aparecem algumas oscilações (no caso de perdas maiores, $Loss=3.912$) tanto na população do estado excitado antes de estabilizar-se no patamar de equilíbrio, como no fluxo laser antes de voltar a "seguir" a forma do fluxo de bombeio.

Nas simulações da figura 5.4, variamos potência de bombeio diminuindo-a para valores mais próximos do efetivamente fornecido pelo nosso laser de N_2 , 100 Kw, mantendo o termo de perdas constante num valor que também reflete as perdas observadas em nossa cavidade. Notamos que em 5.4a e 5.4b, com P_{max} de 400Kw e 200Kw respectivamente, ainda observamos um pulso do laser largo, com FWHM próximo ao do pulso de bombeio, mas as oscilações de relaxação [58-60] começam a acentuar-se, terminando por desaparecer em 5.4c e 5.4d para taxas de bombeamento baixas, 100 e 80 Kw. Com isto constatamos a possibilidade de compressão do pulso laser através de um bombeamento com taxas próximas ao valor crítico de limiar de oscilação. Pode-se observar por estas figuras que o tempo para se atingir o limiar de oscilação aumenta sensi-

velmente com a diminuição da taxa de bombeio.

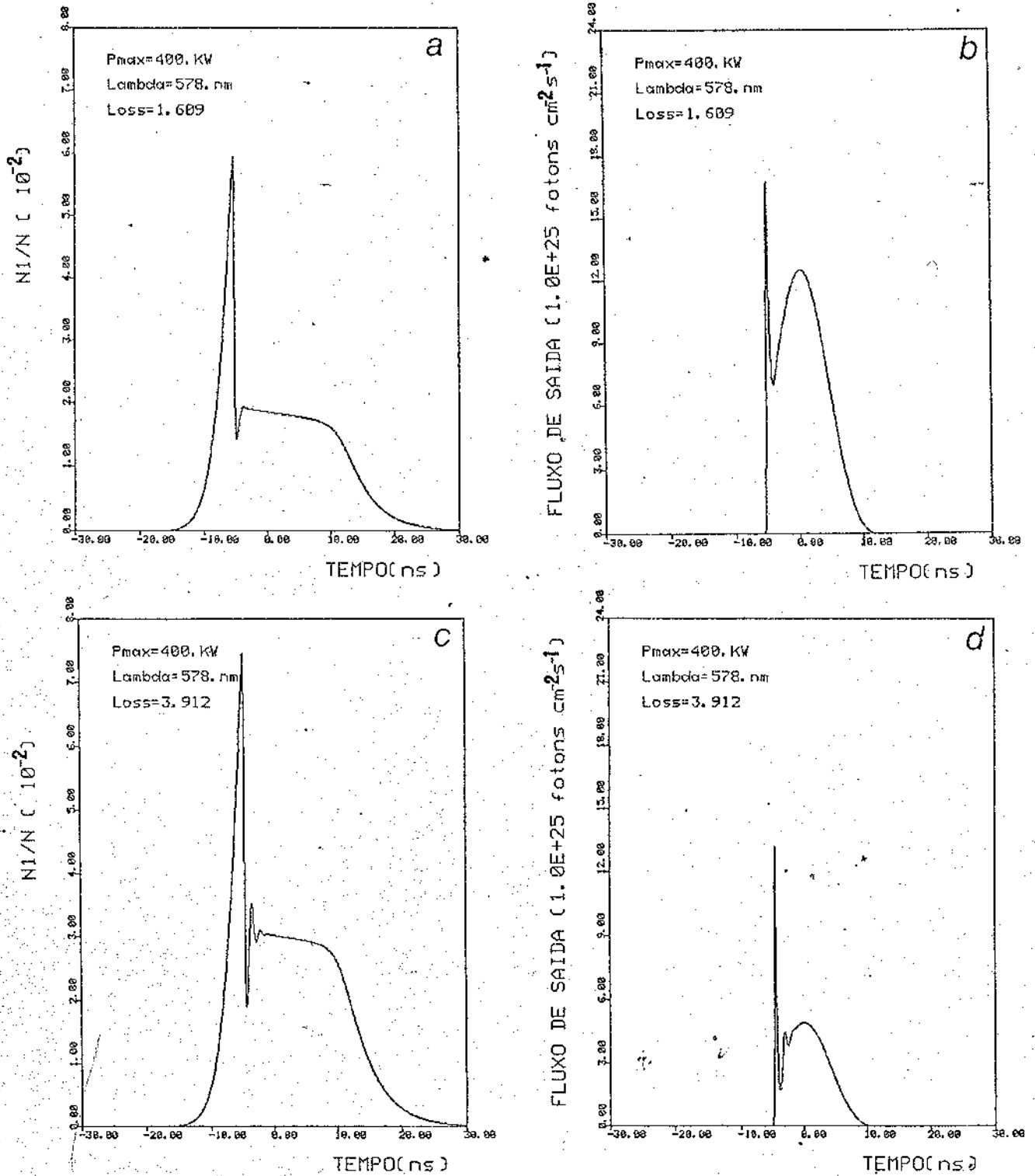


FIGURA 5.3

Evolução temporal da fração de população e do fluxo laser para dois valores do termo de perdas, $Loss=1.609$ (a,b) e 3.912 (c,d), para um mesmo valor de P_{max} , 400 Kw, e de λ_l , 578 nm.

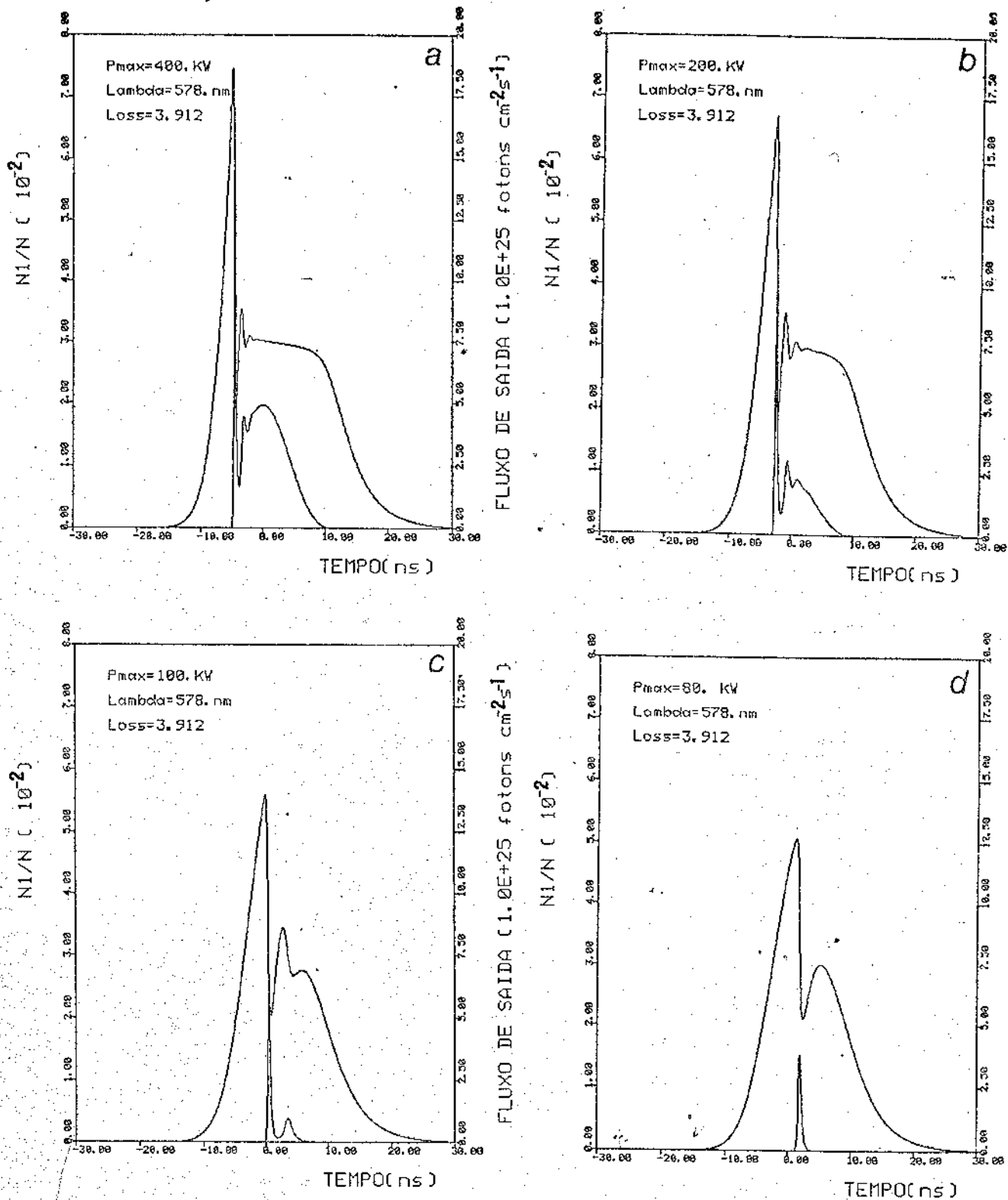


FIGURA 5.4

Evolução temporal da fração de população e do fluxo laser para quatro valores de potência de bombeio 400, 200, 100 e 80 Kw, mantendo fixos o termo de perdas, $\text{Loss}=3.912$, e o comprimento de onda, $\lambda_L=578 \text{ nm}$.

Nas figuras 5.5 e 5.6 observamos o comportamento do fluxo laser em função do comprimento de onda para valores fixos de P_{\max} e L_{oss} . Escolhemos alguns comprimentos de onda da banda de oscilação da Rodamina 590, e podemos observar que devido aos diferentes valores que o ganho do laser assume em função de λ_L através de σ_0 , σ_e e σ_f , temos diferentes formas de pulso. Observamos que na região central da banda os pulsos apresentam oscilações de relaxação mais fortes, que diminuem em intensidade para as bordas da banda, terminando por desaparecer nos extremos. Nestas simulações já podemos ver que surge de forma mais clara o efeito λ - $\bar{\sigma}$, pois os diferentes comprimentos de onda de oscilação laser apresentam diferentes tempos de limiar da oscilação laser. Podemos então obter através das simulações com as equações de taxas o mesmo efeito observado em nosso experimento.

Pode-se notar nas figuras 5.5 e 5.6 que o perfil do pulso laser não se aproxima muito do perfil observado na experiência. Entretanto isto pode ser corrigido introduzindo-se em nosso programa alguns passos para a integração do perfil do fluxo da equação 5.2, de maneira a levarmos em conta o tempo de resposta de 1.0 ns do sistema de detecção (osciloscópio + detetor). Com isto apresentamos nas figuras 5.7 e 5.8 o perfil do fluxo laser para cinco diferentes comprimentos de onda de cada um dos corantes, R590 e C440.

Comparando-se as figuras 5.7 e 5.8 com as formas de pulso experimentais das figuras 3.6 e 3.7, respectivamente, e consultando-se a tabela IV no capítulo 3, observamos um bom acôrdo entre as simulações e os resultados experimentais. Para a obtenção das figuras 5.7 e 5.8 variamos o parâmetro P_{\max} , de modo que obtivéssemos o melhor ajuste possível entre a simulação e a experiência. Entretanto nos limitamos pela imposição de que o valor de P_{\max} deveria estar próximo a 100 Kw,

o valor de bombeio estimado das condições experimentais.

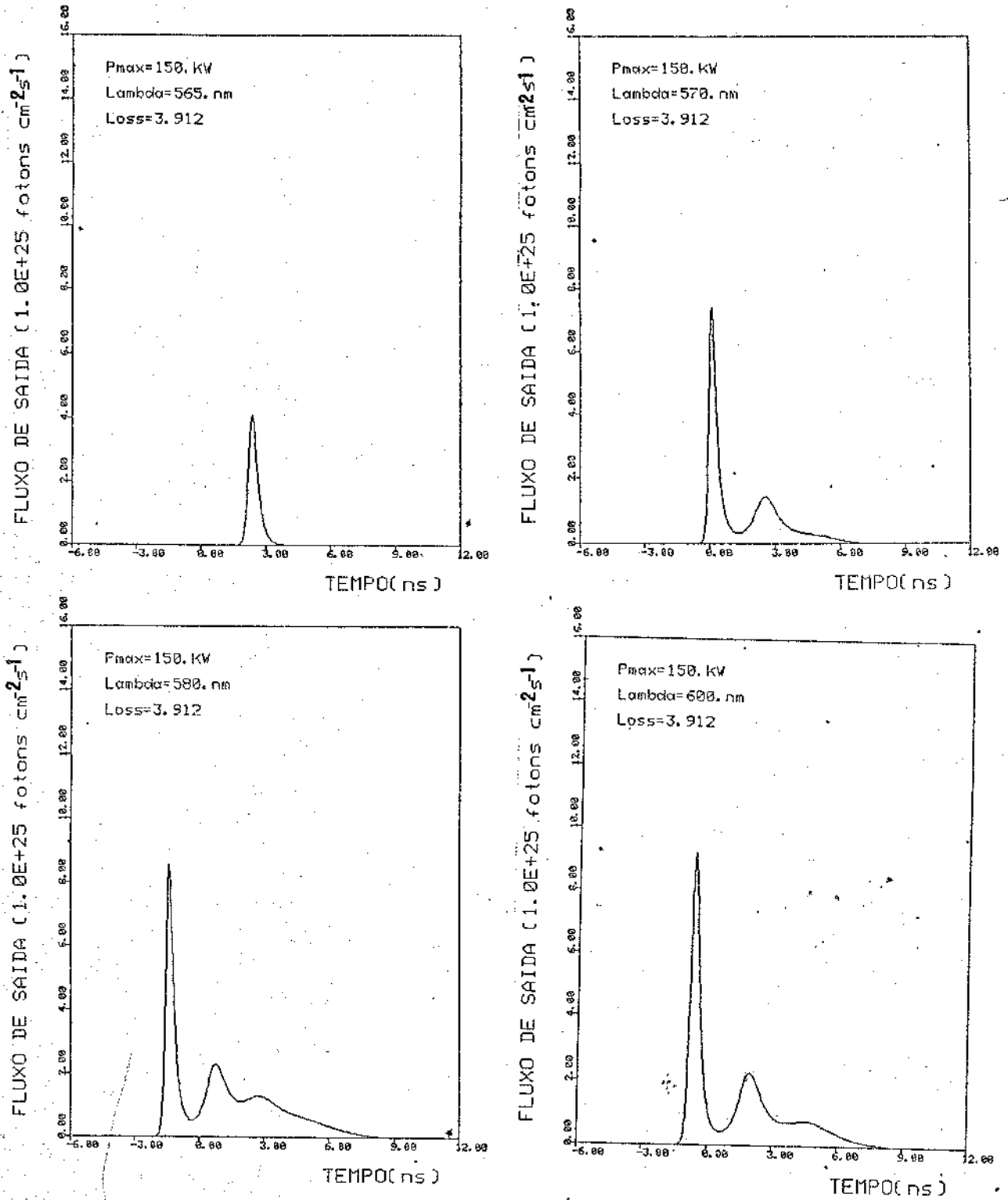
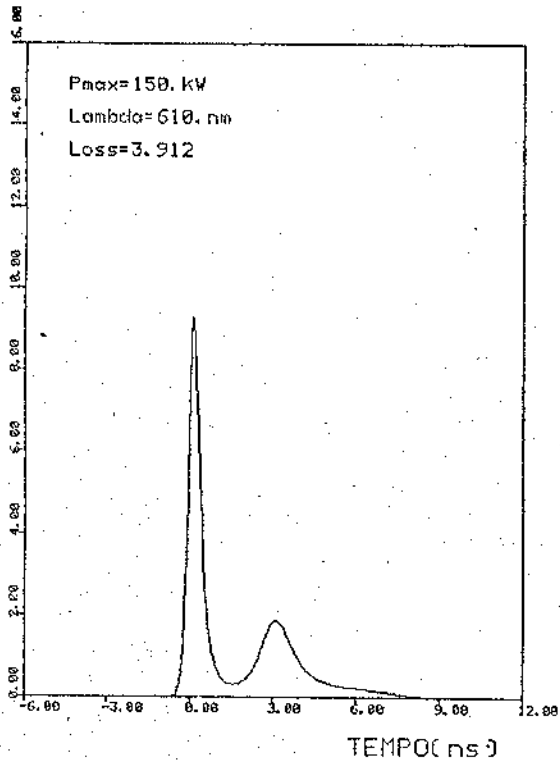


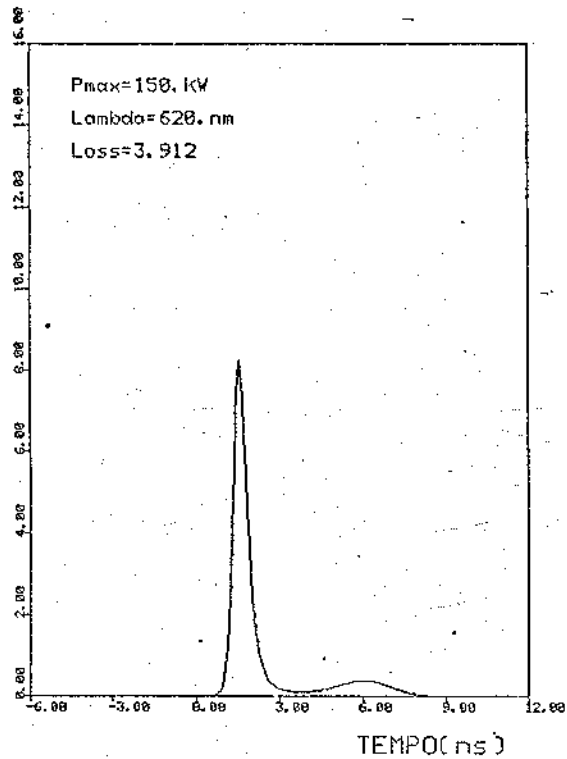
FIGURA 3.5

Formas do fluxo laser para quatro diferentes comprimentos de onda, mantendo-se fixos P_{max} e Loss.

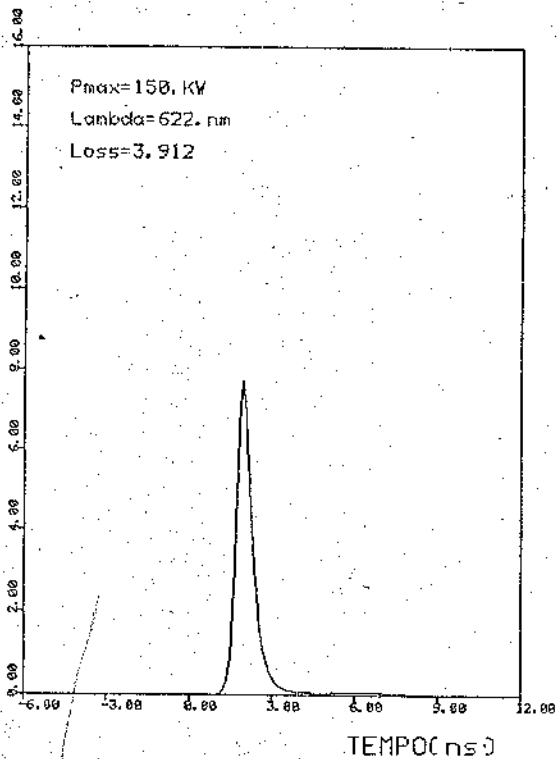
FLUXO DE SAIDA (1.0E+25 fotons cm^2s^{-1})



FLUXO DE SAIDA (1.0E+25 fotons cm^2s^{-1})



FLUXO DE SAIDA (1.0E+25 fotons cm^2s^{-1})



FLUXO DE SAIDA (1.0E+25 fotons cm^2s^{-1})

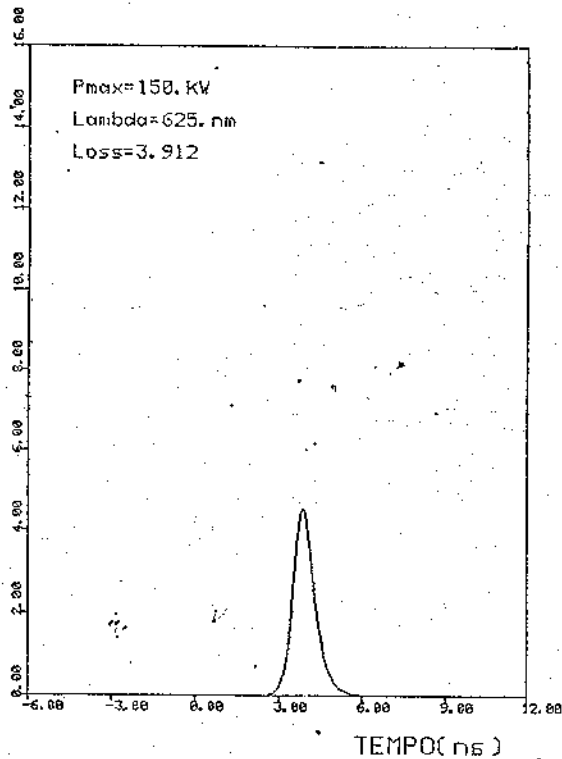


FIGURA 5.6

Formas do fluxo laser para quatro diferentes comprimentos de onda, mantendo-se fixos P_{max} e Loss .

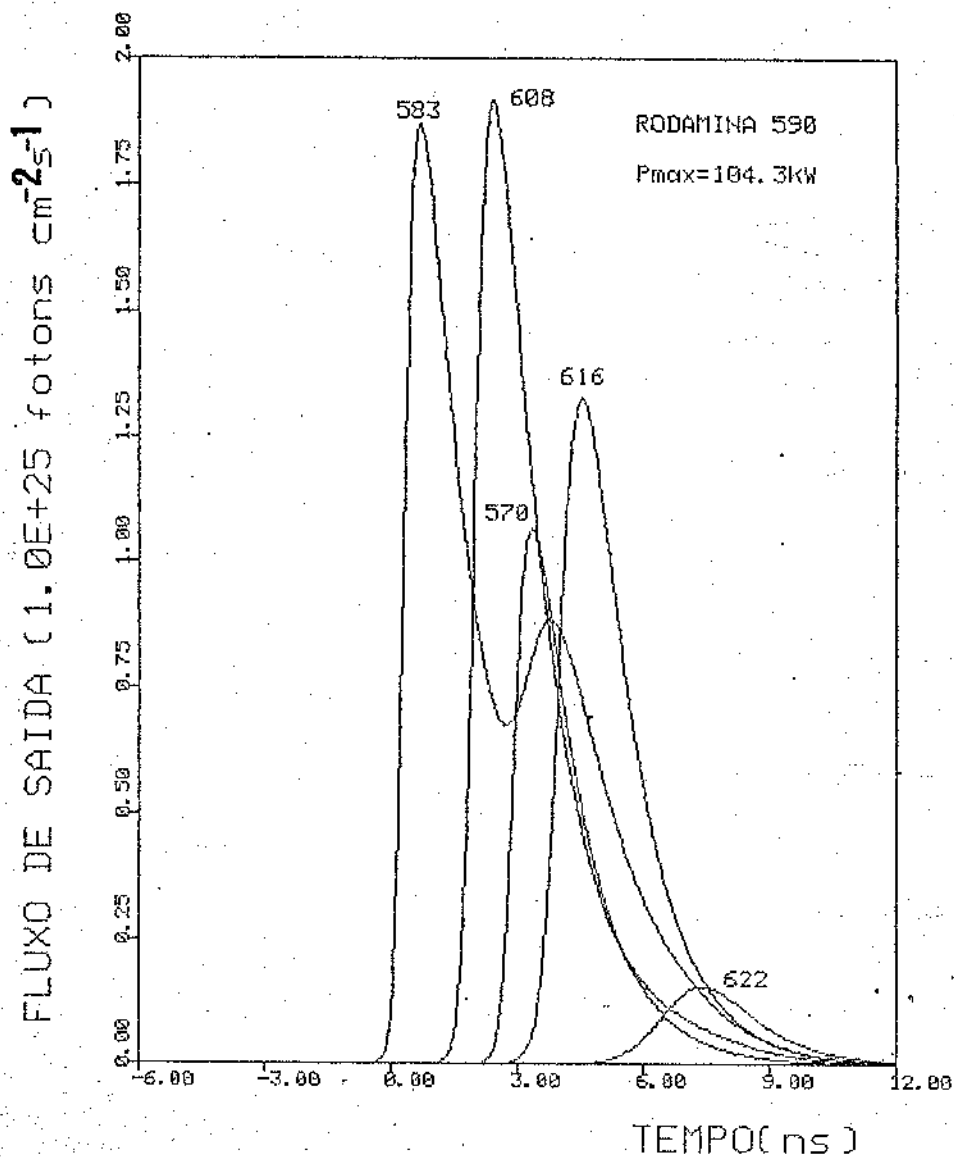


FIGURA 5.7

Perfil integrado do fluxo laser da R590 para cinco diferentes comprimentos de onda de operação do laser, 570 nm, 583 nm, 608 nm, 616 nm e 622 nm, para o melhor valor de P_{MAX} , 104.3 KW.

FLUXO DE SAIDA (1.0E+25 photons cm^2s^{-1})

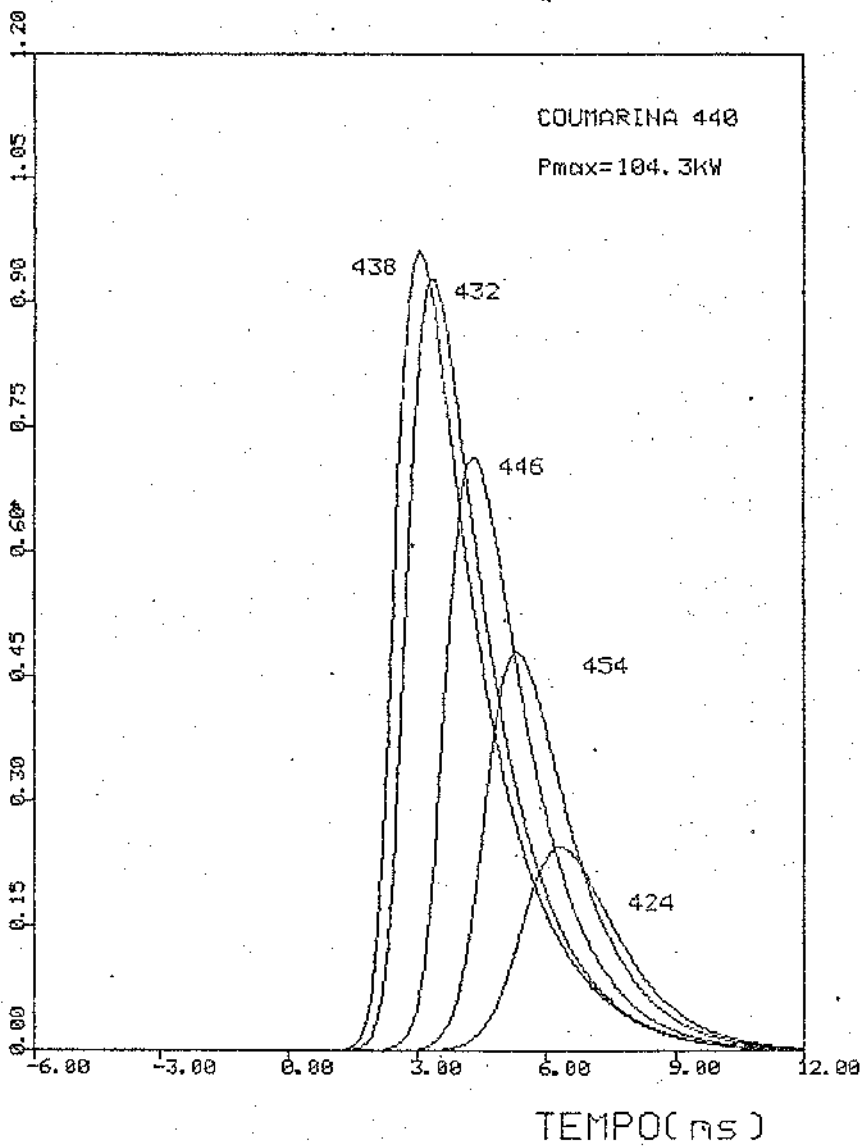


FIGURA 5.8

Perfil integrado do fluxo laser da C440 para cinco diferentes comprimentos de onda de operação do laser, 424 nm, 432 nm, 438 nm, 446 nm e 454 nm, para o melhor valor de P_{max} , 104.3 Kw.

Nas figuras apresentadas a seguir, temos plotado o tempo de crescimento do fluxo laser, ou seja, o tempo que a subida do pulso leva para atingir o seu máximo, em função do comprimento de onda com a variação de alguns parâmetros. Simularemos deste modo o comportamento da curva do efeito λ - δ , obtida experimentalmente.

Na figura 5.9 variamos a potência de bombeio da R590, usando quatro valores de P_{\max} , 150, 120, 104.3 e 90 Kw. Podemos então observar que δ cresce com a diminuição da potência, e cresce com maior intensidade nas bordas da banda de oscilação, sendo que no extremo vermelho de oscilação começamos a perder a oscilação para $P_{\max}=90$ Kw.

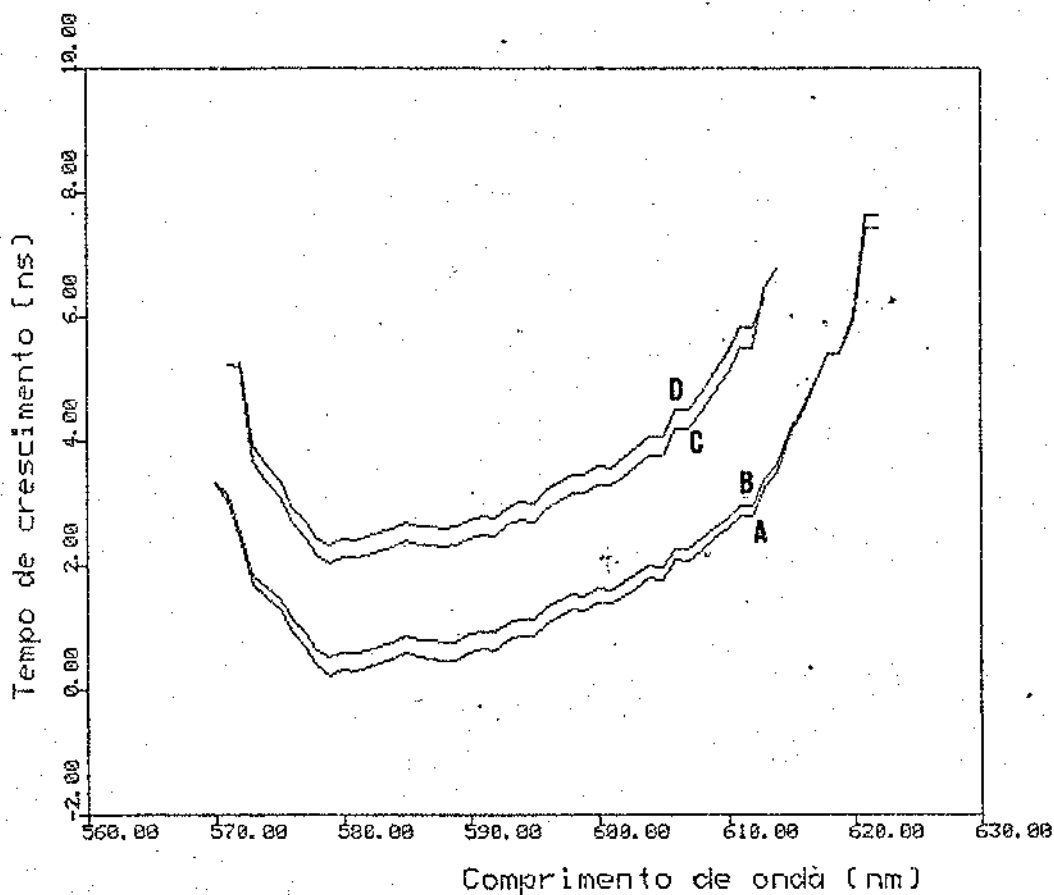
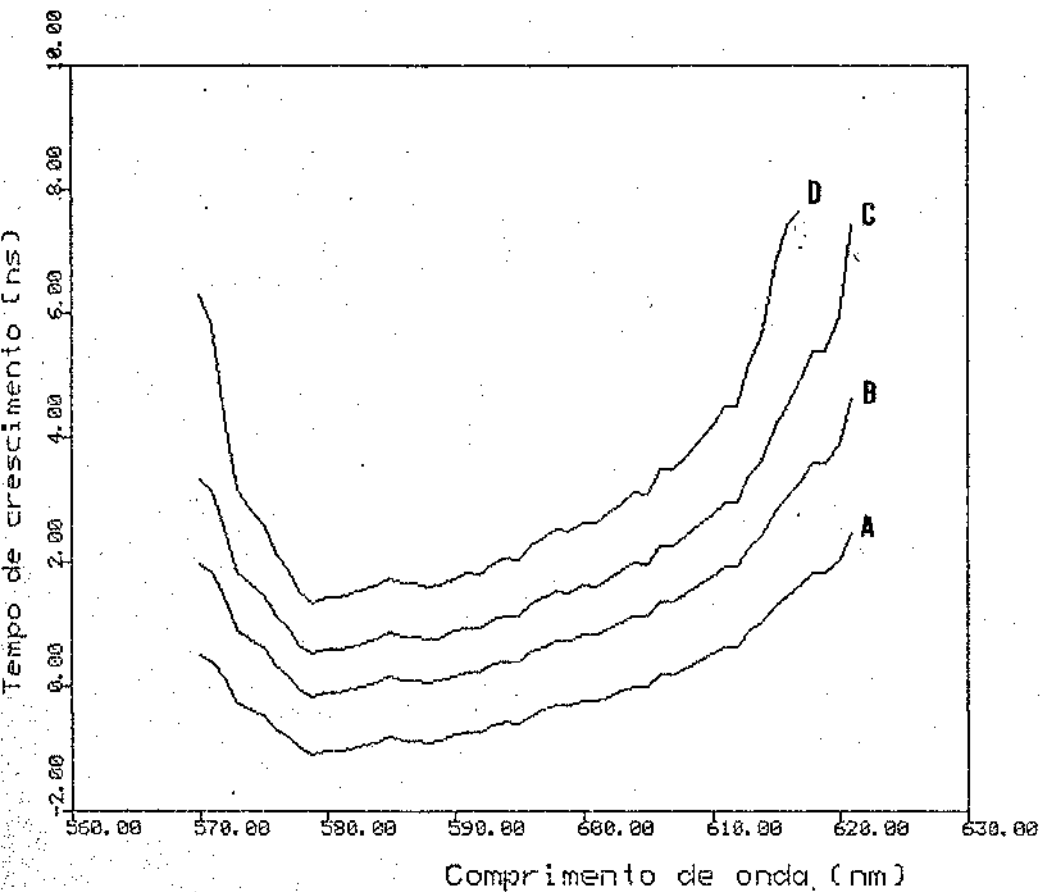
Na figura 5.10 variamos a forma do pulso de bombeio e sua duração, para a R590. Podemos ver que uma menor duração do bombeio aumenta δ e diminui a largura da banda de oscilação laser. O pulso de forma Gaussiana produz curvas pouco mais suaves que o Lorentziano.

Nas simulações a seguir, figuras 5.11-5.17, usaremos as condições experimentais de bombeamento, ou seja, pulso de bombeio de forma gaussiana (a que mais se aproxima da real) com T_{pump} de 5.0 ns.

Nas figuras 5.11, 5.12 e 5.13 simulamos para a R590 a dependência λ - δ com as perdas introduzidas na cavidade, com o aumento do comprimento da cavidade e com a diminuição da concentração do corante. Estas simulações mostram o mesmo comportamento que o observado durante o experimento (capítulo 3), com exceção da dependência com a concentração em que não obtivemos oscilação laser na simulação para a concentração de 0.5 mM, e obtivemos uma banda muito estreita para a concentração de 1.0 mM não refletindo os resultados experimentais.

Por último nas figuras 5.14 e 5.16 colocamos em comparação as curvas teóricas obtidas para os dois corantes, R590 e C440 respectivamente, com os pontos experimentais. Na figura 5.14 temos também a cur-

va obtida com a inclusão da absorção do estado singlete excitado no ganho do laser. Embora a influência pareça pouca, resumindo-se a uma maior discrepância na região do extremo azul da banda de oscilação, a importância da inclusão de σ_1 pode ser vista na figura 5.15 onde apresentamos a variação da intensidade máxima do fluxo laser com o comprimento de onda. Podemos observar que a inclusão de σ_1 causa um ajuste muito mais realista na distribuição do fluxo laser com o comprimento de onda, pois a sua ausência mostra uma curva de menor intensidade e com os fluxos nos extremos com valores muito altos em relação à região central. O resulta do para a C440 não foi tão bom, e vemos que na região de oscilação de 440 a 450 nm a simulação apresenta-se instável não apresentando claramente o comportamento parabólico observado em nosso experimento e já observado também por outros autores [61]. Provavelmente isto é devido à nossa falta de dados mais confiáveis para os espectros de absorção e emissão. Na figura 5.17 apresentamos a distribuição da intensidade máxima do fluxo laser com o comprimento de onda para a C440.



tempo de crescimento (ns)

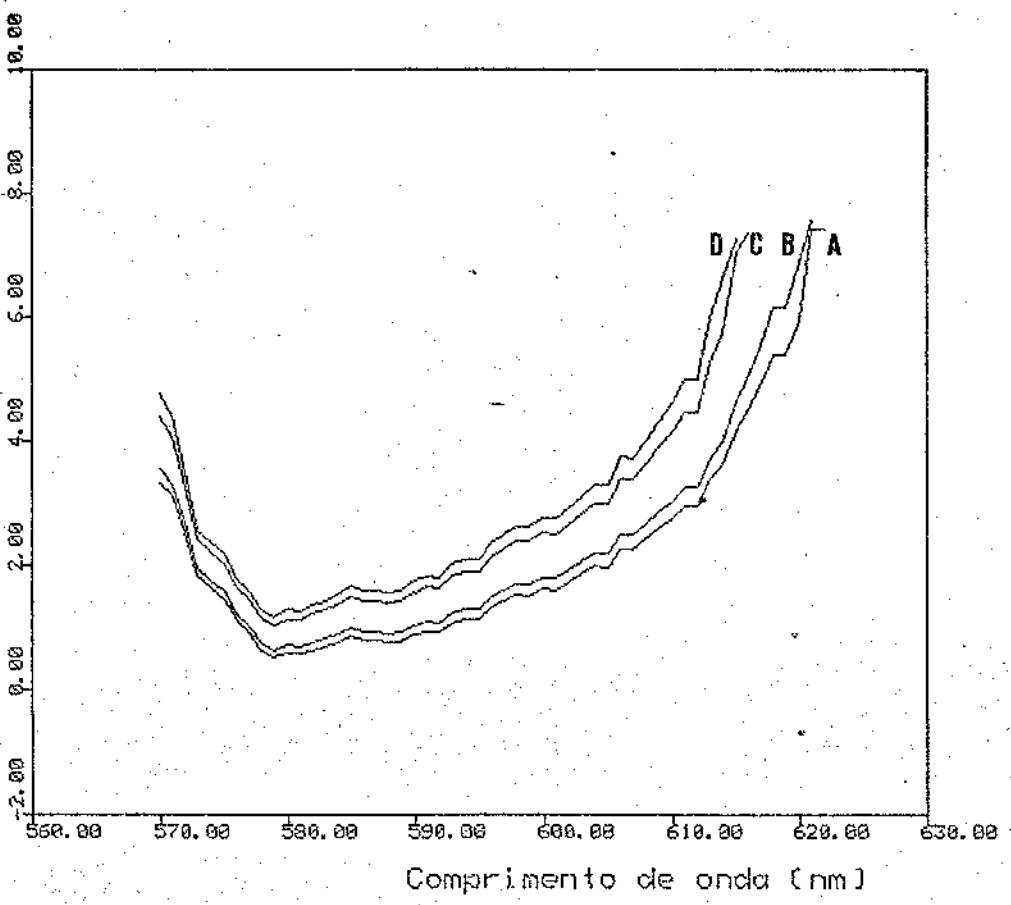


FIGURA 5.11

Simulação de $\delta(\lambda)$ em função de perdas introduzidas na cavidade através de filtros atenuadores, de diferentes transmissividades T entre a grade de difração e o espelho de sintonia. Para a R590 nas condições experimentais.
 (A) T = 100% , (B) T = 81%
 (C) T = 41% , (D) T = 32%

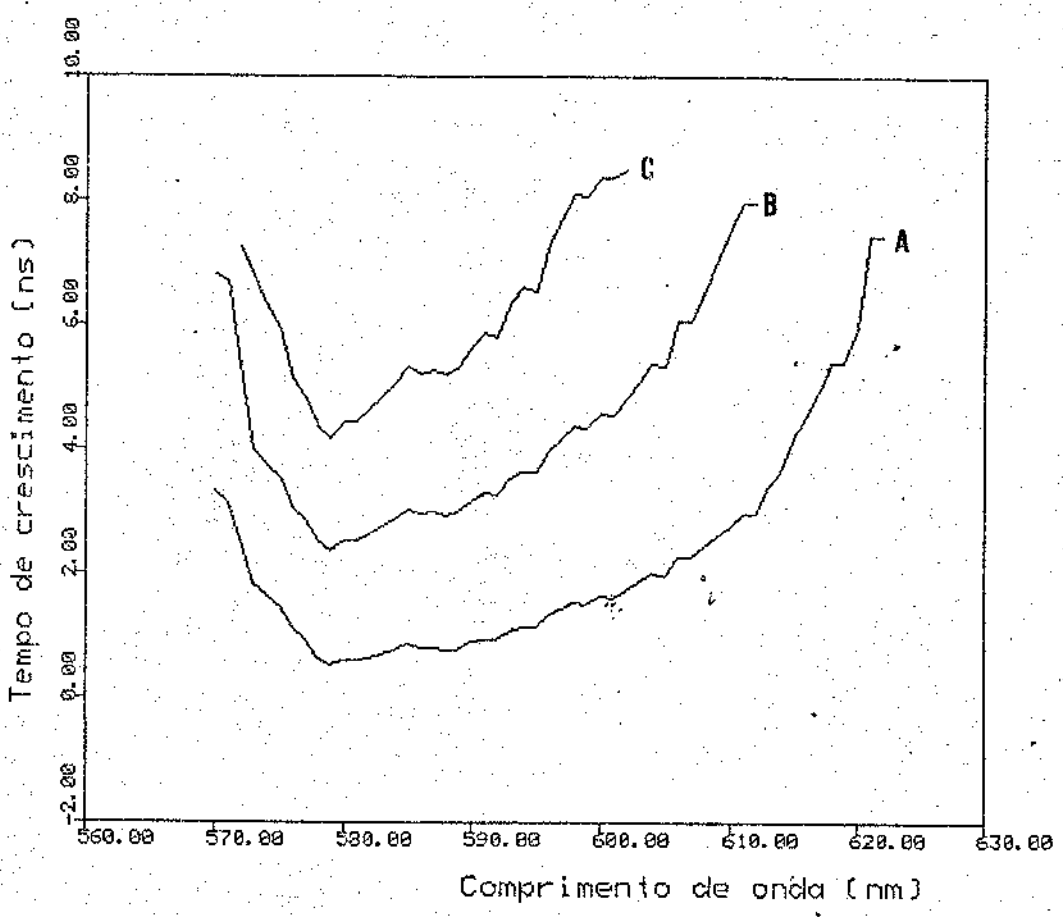


FIGURA 5.12

Simulação de $\delta(\lambda)$ em função do comprimento da cavidade laser, L. Para a R590 nas condições experimentais.
 (A) L = 14.3 cm
 (B) L = 23 cm
 (C) L = 33 cm

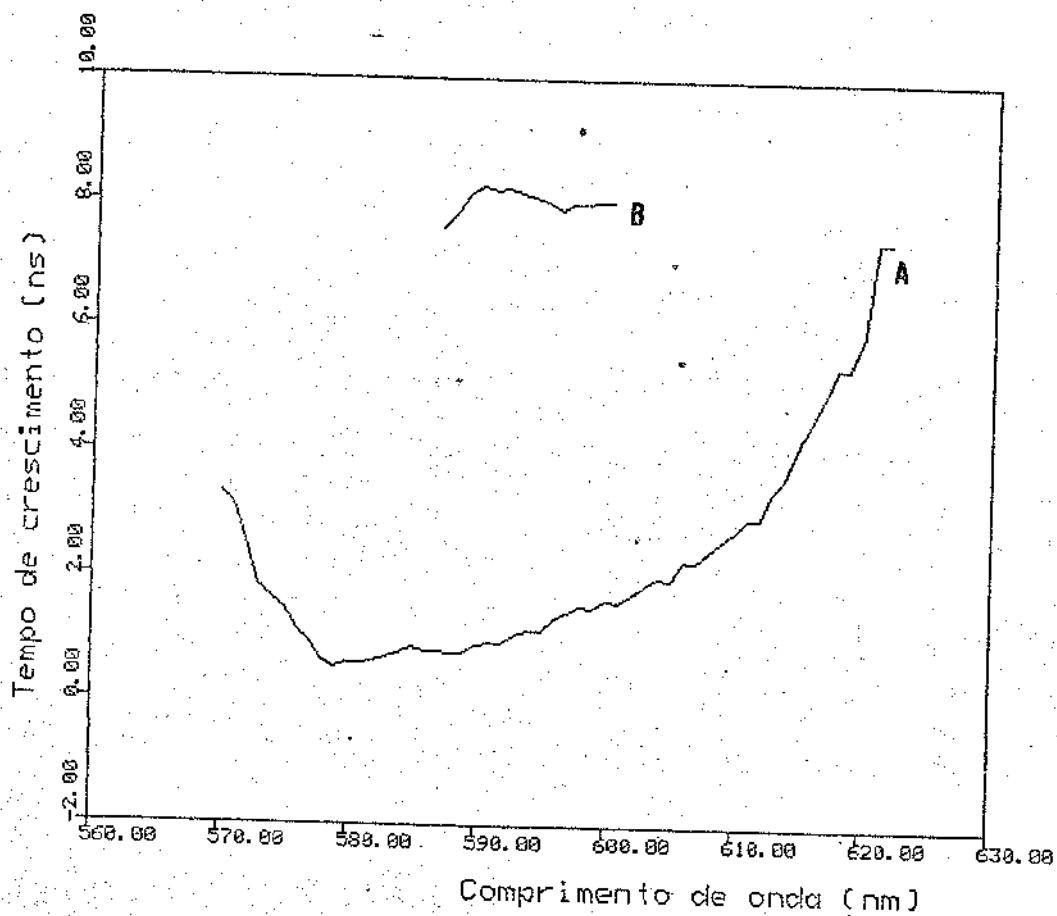


FIGURA 5.13

Simulação de $\delta(\lambda)$ em função da concentração do corante. Para a R590 nas condições experimentais; (A) Concentração = 4.0 mM ; (B) Concentração = 1.0 mM.

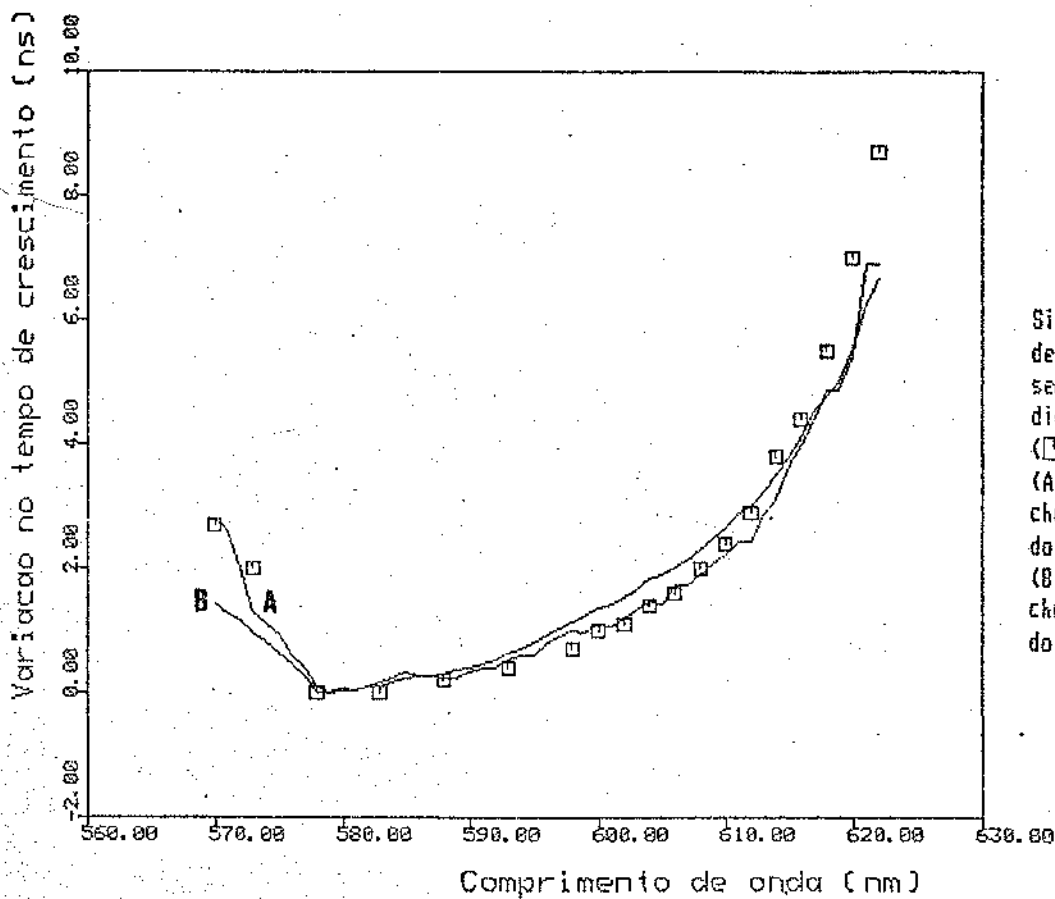


FIGURA 5.14

Simulação da variação do tempo de crescimento da oscilação laser, $\Delta t(\lambda)$, para a R590 nas condições experimentais.

(□) Pontos experimentais.

(A) Simulação com a secção de choque de absorção molecular do estado excitado, σ_1 .

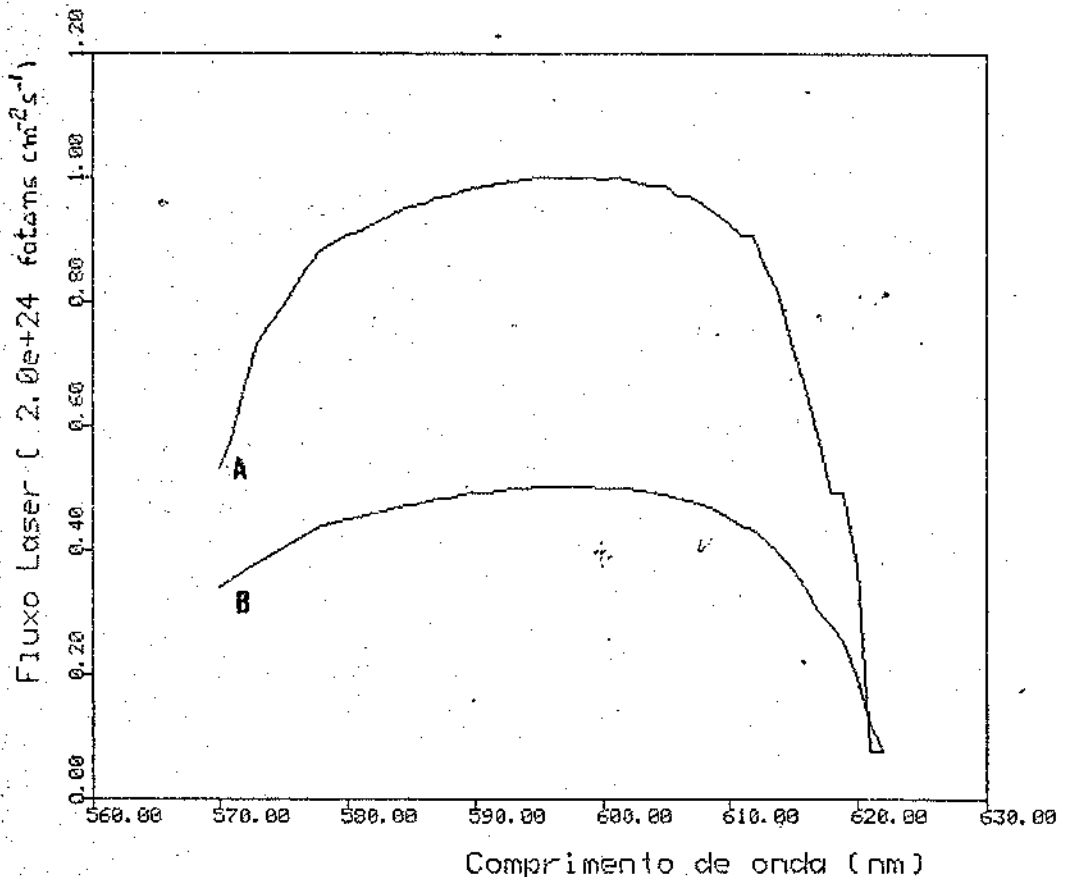
(B) Simulação sem a secção de choque de absorção molecular do estado excitado, σ_1 .

FIGURA 5.15

Simulação da variação da intensidade do fluxo laser em função do comprimento de onda, para a R590 nas condições experimentais.

(A) Simulação com a secção de choque de absorção molecular do estado excitado σ_1 .

(B) Simulação sem a secção de choque de absorção molecular do estado excitado σ_1 .



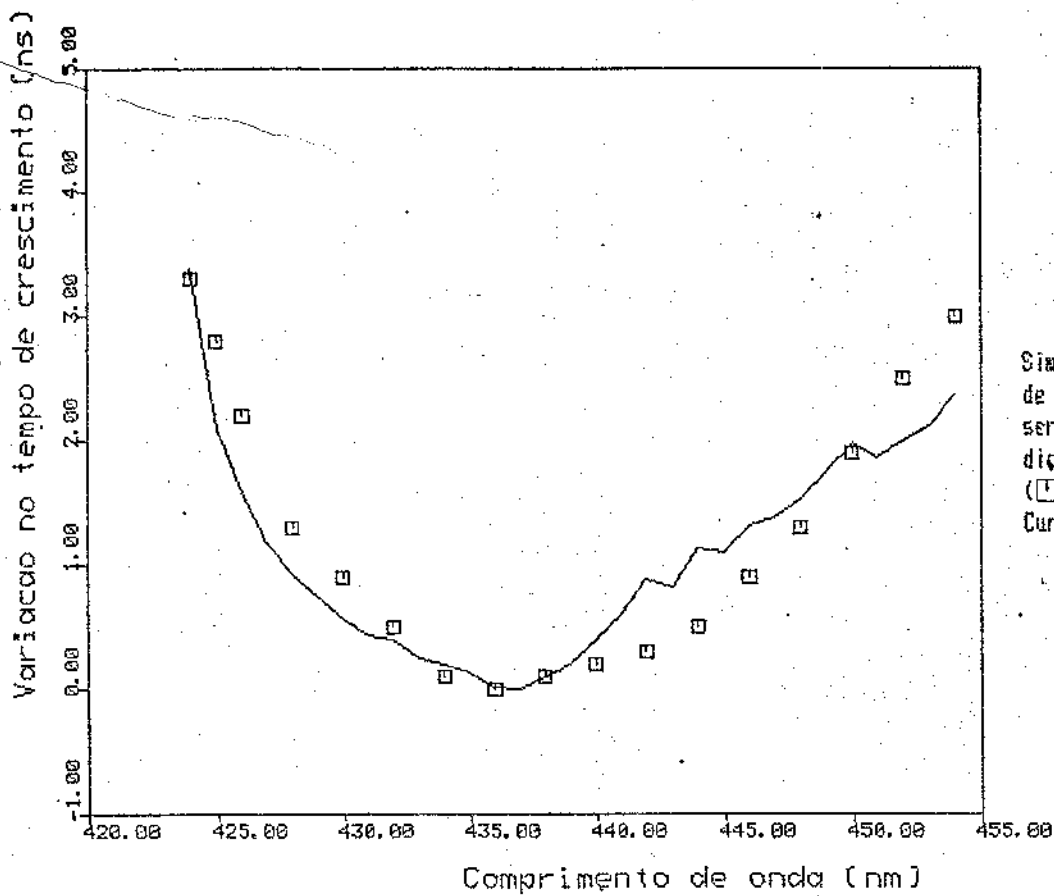


FIGURA 5.16

Simulação da variação do tempo de crescimento da oscilação laser, $\delta t(\lambda)$, para a C440 nas condições experimentais.
 (□) Pontos experimentais.
 Curva - simulação numérica.

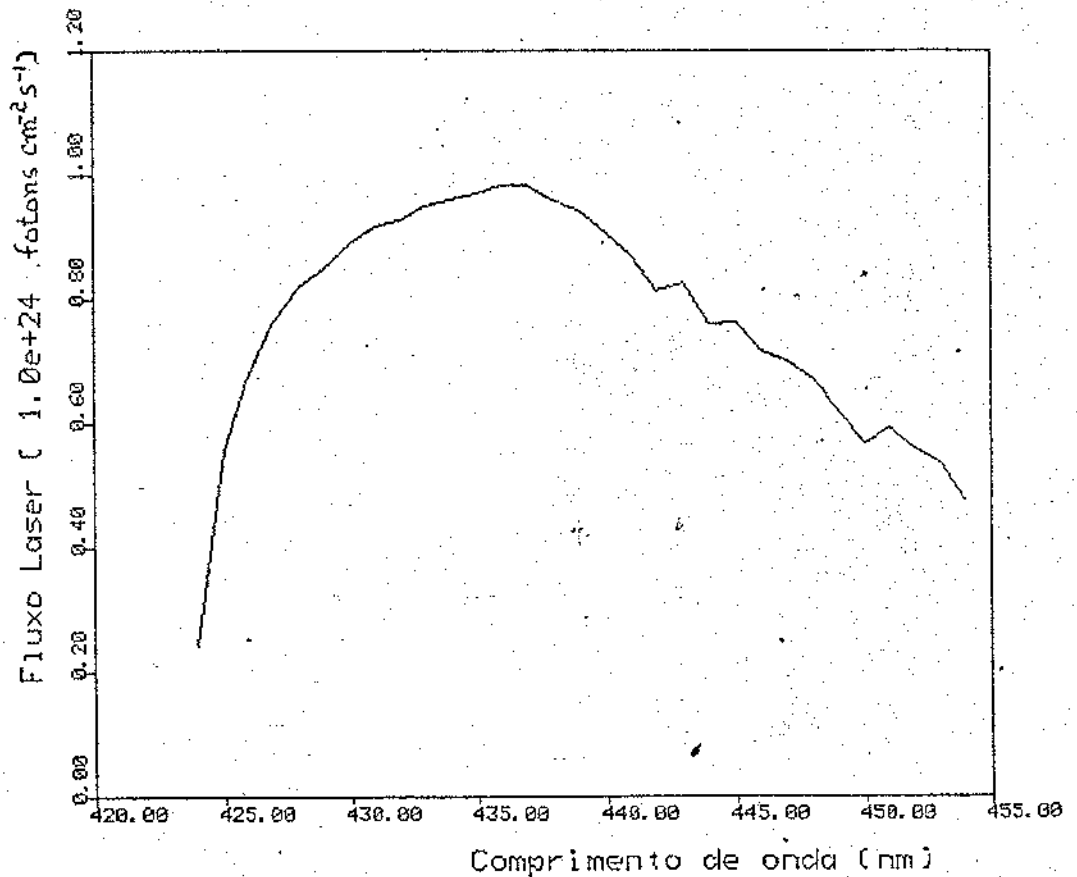


FIGURA 5.17

Simulação da variação da intensidade do fluxo laser em função do comprimento de onda, para a C440 nas condições experimentais.

5.4 Conclusões

Considero muito bons os resultados obtidos, pois conseguimos simular de maneira razoavelmente precisa a evolução temporal da oscilação em lasers de corante pulsados, e ter deste modo um maior conhecimento sobre os parâmetros que influem no fenômeno estudado.

Ficou claro neste estudo que o efeito λ - τ , da dependência do tempo de crescimento da oscilação laser com o comprimento de onda sintonizado, é distinto do conhecido fenômeno da varredura de frequências em lasers de corante (frequency sweep). O efeito λ - τ está definido pela utilização de cavidades com elementos de sintonia, e um modelo de equações que comporta uma equação para a população do estado excitado acoplada a uma equação de taxas para o fluxo laser. Já a varredura de frequências está definida pela utilização de cavidades sem elementos de sintonia, e um modelo de equações que é constituído por uma equação de taxas para a população do estado excitado e várias equações de taxas acopladas a esta, representando cada uma um dos vários fluxos de comprimentos de onda diferentes que oscilam simultaneamente. O efeito λ - τ é devido à dependência do ganho do laser com o comprimento de onda, ganho este que determinará o tempo que o fluxo laser levará para atingir seu limiar de oscilação, que por consequência dependerá do comprimento de onda. Portanto o retardo dependente de λ entre o pulso de bombeio e o pulso do laser de corante observado nos lasers pulsados sintonizáveis, é a dependência do limiar de oscilação do laser com λ . Os recentes artigos sobre a geração de pulsos ultra-curtos utilizando a varredura de frequências [52,53] indicam que, dentro da largura de linha de emissão do laser de corantes utilizado neste trabalho deve ocorrer o mesmo fenômeno de varredura, mas logicamente mais restrita.

O fenômeno de varredura deve ter a mesma explicação que o efeito λ - $\bar{\sigma}$, mas adicionando-se a interação no sistema de equações dos vários fluxos em diferentes comprimentos de onda oscilando simultaneamente, o que resulta em uma propriedade intrínseca do sistema. Meyer e Flamant [25] propuseram esta explicação para a varredura de frequências, entretanto a expressão analítica por eles desenvolvida (cap.4.4) prevê que a varredura é um fenômeno independente da taxa de bombeio [25], o que é contestado experimentalmente por Richardson [64].

Acredito que ficou clara a importância da qualidade de certos dados experimentais, como as seções de choque de absorção do estado fundamental e do primeiro estado singlete excitado S_1 , como havíamos adiantado. As simulações mostram que uma maneira de minimizar a variação de $\bar{\sigma}$ com o comprimento de onda λ é aumentar a potência de bombeio e diminuir as perdas da cavidade. Isto aumenta a banda de oscilação do laser, e como as maiores variações de $\bar{\sigma}$ com λ se dão nos extremos desta banda, resta-nos uma região no centro do espectro de emissão relativamente plana, de pouca variação e que se alarga com o alargamento da banda. Isto é importante para experimentos como os de ecos de fótons, onde precisamos medir com precisão o retardo entre pulsos para obter tempos de relaxação de amostras, variando o comprimento de onda de sintonia destes pulsos.

Para outras finalidades, como a obtenção de pulsos ultra-curtos a partir da operação do laser próximo ao limiar de oscilação, já a tempos estudado [58,59,60,62,63], não podemos evitar as grandes variações no efeito λ - $\bar{\sigma}$ e resta-nos apenas termos controle sobre o comportamento com medidas sistemáticas de curvas para cada corante.

Melhores resultados devem ser esperados utilizando-se equações de taxas que levem em conta explicitamente a dependência espacial.

APÊNDICE A

Espectros de Absorção e Fluorescência das Amostras.

Os espectros de absorção e fluorescência para seis corantes (R560, R590, R610, R640, C440 e C460), foram obtidos de soluções de 0.01 mM, usando-se como solvente o etanol absoluto. A baixa concentração dos corantes é necessária para minimizarmos os efeitos de reabsorção da fluorescência pelo corante, o que prejudicaria os resultados.

Os espectros de absorção foram obtidos usando um espectrômetro Bausch & Lomb 2000. Varremos a região de 240 - 700 nm, e posteriormente escolhemos a região de 300 - 600 nm para as rodaminas, e 270 - 500 nm para as coumarinas, para ampliar. Esta região compreende as duas bandas de absorção mais significativas para nosso estudo, a de absorção do bombeio (337.1 nm) e a banda principal de absorção. As medidas foram feitas com fundo de escala de absorbância 2.0 para as rodaminas e 0.5 para as coumarinas, com velocidade de varredura de 50 nm/div.

Entretanto, como foi explicado no capítulo 5, estes espectros não corresponderam ao esperado e usamos então espectros da literatura. Na figura A1 apresentamos o espectro de absorção para a Rodamina 590 obtido por Lu e Penzkofer [56], sendo que neste artigo os autores estudaram a influência na seção de absorção da formação de agregados moleculares, como por exemplo dímeros. Por isto a seção de absorção σ_0 é obtida através da soma $\sigma_0 = 0.992 \sigma_M + 0.008 \sigma_S$, onde σ_M é a seção de absorção molecular do monômero, e σ_S é a seção de absorção molecular do agregado. O espectro apresentado na figura A1 tem como solvente o metanol, entretanto considera-se em geral que a R590 dissolvida em etanol não apresenta diferenças significativas. Na figura A2 ter-

mos o espectro de absorção do estado excitado medido por Sahar e Treves [57], e na figura A3 temos os valores da seção molecular de emissão efetiva σ_{ef} , onde $\sigma_{ef} = \sigma_e - \sigma_i$.

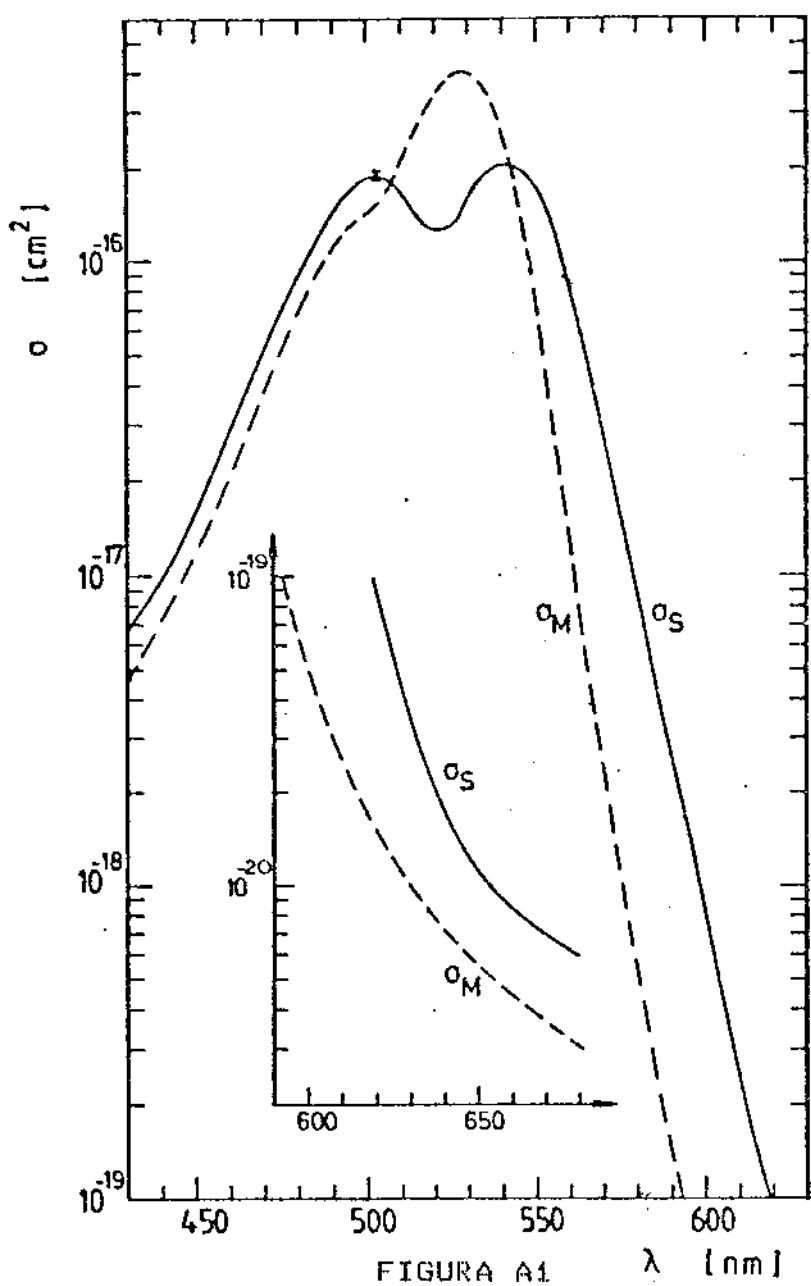


FIGURA A1

Espectro de absorção do monômero $\sigma_M(\lambda)$ (curva tracejada), e espectro de absorção dos agregados $\sigma_S(\lambda)$ (curva sólida) da Rodamina 590 em methanol. A parte em detalhe expande os espectros para a região de comprimentos de onda longos. [55]

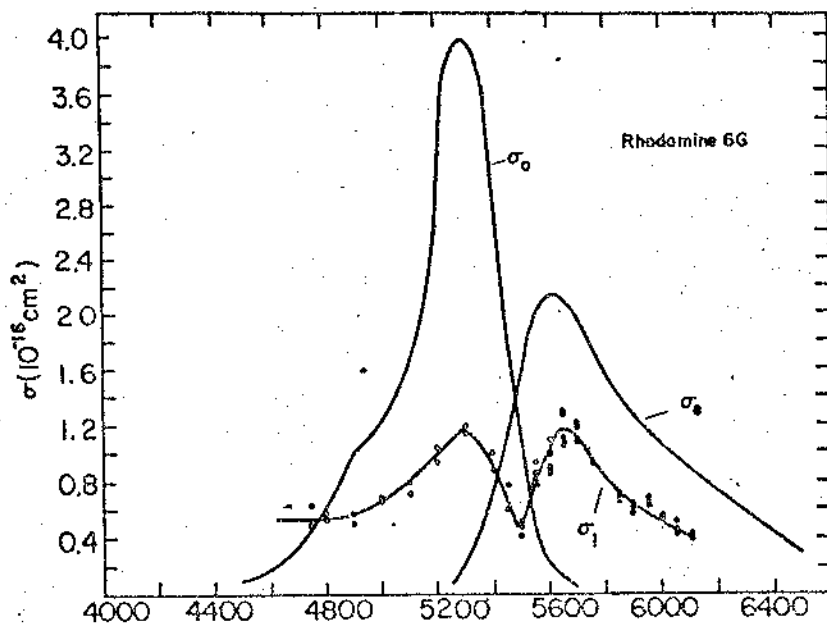


FIGURA A2

Espectros de absorção e emissão para a Rodamina 590, onde σ_0 é a secção molecular de absorção, σ_e é a secção molecular de emissão e σ_1 é a secção molecular de absorção do estado excitado S_1 . [571]

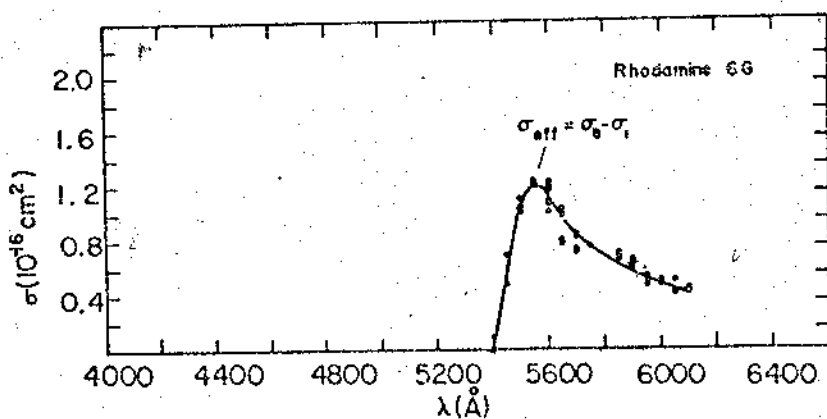


FIGURA A3

Secção molecular de emissão efetiva $\sigma_{ef} = \sigma_e - \sigma_1$. [571]

As figuras A4 e A5 apresentam os espectros de absorção e emissão para a Coumarina 440 medidos por nós. A figura A4 apresenta a absorção em termos da seção eficaz de absorção, $\sigma_0(\text{cm}^2)$. Os espectrômetros em geral fornecem os espectros na escala de absorbância (a definição de absorbância é $A = -\text{Log}_{10}T$, onde T é a transmitância interna); para passar a seções eficazes de absorção usamos

$$\sigma_0(\lambda) = \frac{A(\lambda)[\text{Log}_{10}e]^{-1}}{Nd}$$

$N = 6.02 \times 10^{23} \times 10^{-3} \times \text{concentração [Molar]} = 6.02 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ e $d=1.0 \text{ cm}$, a distância percorrida pelo feixe luminoso na amostra. As concentrações foram determinadas a partir dos pesos moleculares (tabela II, capítulo 3.1, e das medidas de peso e volume usando uma balança de precisão ($\pm 0.01 \text{ mg}$) e pipetas graduadas ($\pm 0.01 \text{ ml}$).

Usando um espectrofluorímetro Perkin-Elmers MPF 44B, obtivemos a forma de linha de fluorescência $E(\lambda)$ de cada amostra.

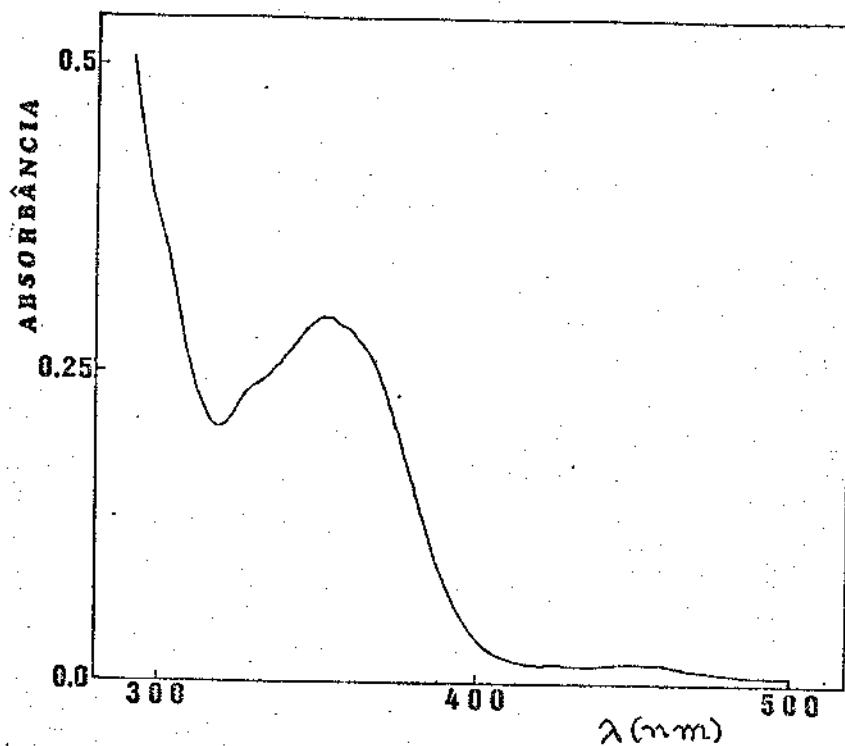


FIGURA A4 .

Espectro de absorção da Coumarina 440.

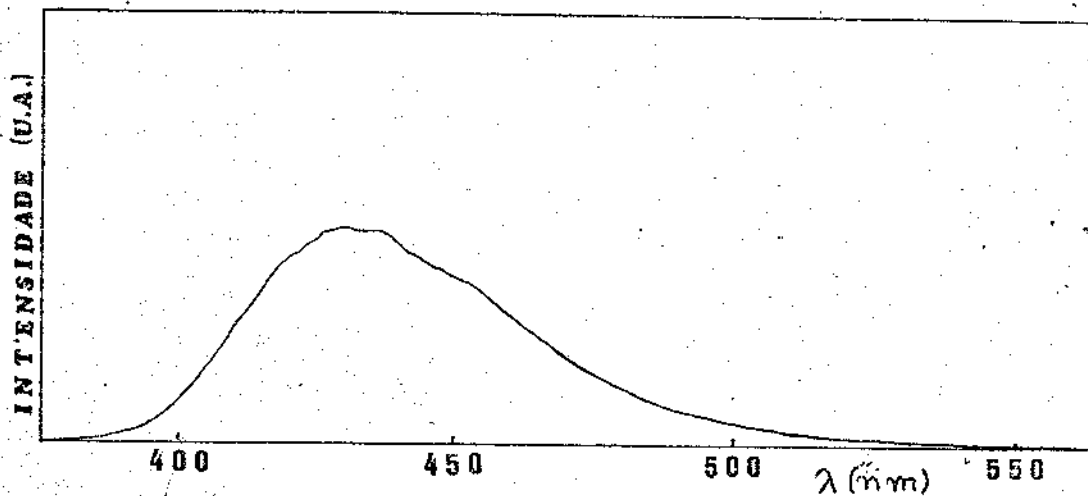


FIGURA A5

Espectro de fluorescência da Coumarina 440.

Medidas da eficiência das grades de difração

A grade de difração é um elemento de grande importância na cavidade do laser de corante, não só sob o aspecto de elemento de dispersão para sintonia do comprimento de onda, mas também devido à sua participação nas perdas da cavidade. Consideramos que a grade de difração introduz perdas praticamente infinitas para os comprimentos de onda fora da largura de linha sintonizada, que é de cerca de 0.1 nm . Entretanto, para este comprimento de onda selecionado, a grade de difração apresentará uma eficiência de reflexão que dependerá do valor deste comprimento de onda, do ângulo de incidência do feixe laser na grade, e da polarização deste feixe. Por isto, para têmos bem determinadas as perdas do nosso laser de corante, decidimos efetuar medidas do comportamento da eficiência da grade de difração utilizada em nossa cavidade do laser de corante.

A grade utilizada é de 1200 linhas/mm, quadrada (1.0 polegada de lado), com blaze para 500 nm, adquirida da Edmund Scientific.

Inicialmente medimos a dependência da eficiência da grade com o comprimento de onda. Para tanto, utilizamos a montagem esquematizada na figura B.1. A luz emitida por uma lâmpada de filamento (L_p), de 24 Volts/150 Watts é focalizada por uma lente esférica (L_1) de distância focal pequena que capta um grande ângulo sólido da emissão, proporcionando um feixe de alta intensidade. Esta lente focaliza a luz emitida pela lâmpada num monocromador (MC), com o qual selecionamos comprimentos de onda com uma precisão de 0.5 nm . O feixe que sai do monocromador passa por um modulador mecânico (chopper, Ch), que transforma o

sinal em alternado, a.c., para eliminarmos prováveis ruídos de fundo, c.c.. Em seguida temos um polarizador (P), para que o feixe que incide na grade tenha uma polarização perpendicular às linhas da grade, que como veremos adiante, aproveita melhor a eficiência da grade. A lente L_2 tem por finalidade corrigir a divergência do feixe, colimando-o o melhor possível.

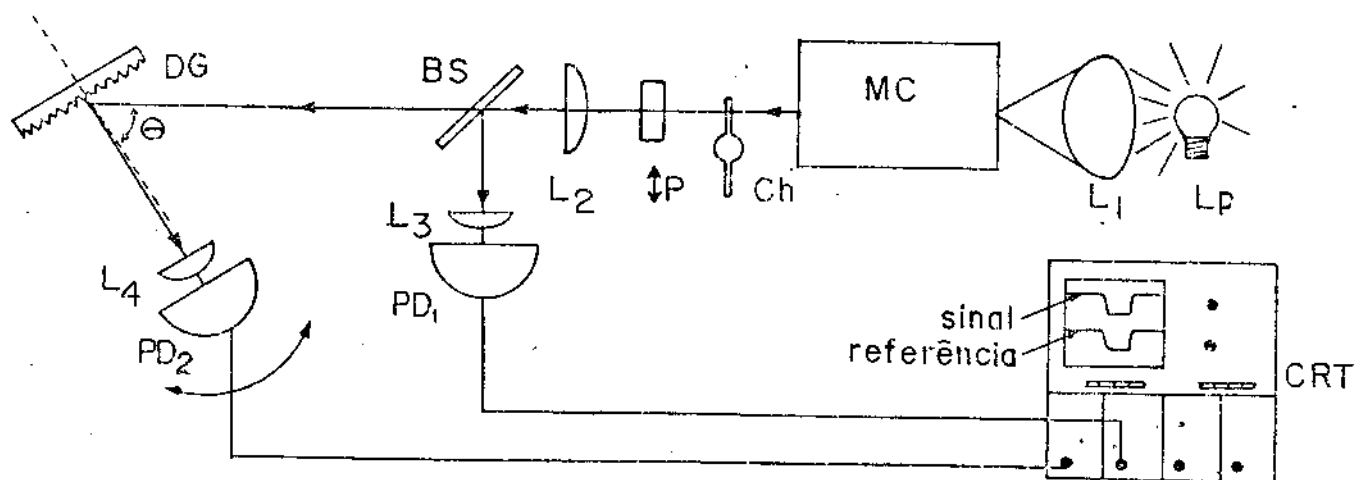


FIGURA B.1

Montagem para a medida da eficiência da grade de difração, em função do comprimento de onda. L_3 , lâmpada de filamento; L_1 , lente esférica de distância focal pequena; Ch , chopper; P , polarizador; L_2 , lente para colimação de distância focal grande; D , divisor de feixe; L_3 e L_4 , lentes para focalizar os sinais nos detetores, PD_1 e PD_2 ; CRT, osciloscópio; DG , grade.

Antes que o feixe incidente I_0 chegue a grade, temos um divisor de feixe que retira parte deste como um sinal de referência, I_r , para monitorarmos as alterações da intensidade de emissão da lâmpada com o comprimento de onda ou, ainda, flutuações na alimentação. Este sinal de referência é focalizado por uma lente, L_4 , num fotodetector PD_1 fixo. O sinal captado pelo fotodetector é então enviado ao osciloscópio, que está equipado com uma gaveta 7A22 (amplificador diferencial), pois o sinal de referência é muito fraco ($\sim 4\%$ de I_0).

A grade de difração é montada sobre uma base com goniômetro, de modo que o ângulo de incidência, θ , entre a normal à superfície da grade e o feixe I_0 , é bem determinado. Para estas medidas utilizamos dois valores de ângulo de incidência, 49° e 81° .

O sinal transmitido, I_t , é captado por um fotodetector PD_2 , após ser focalizado por uma lente L_3 , que se movimenta para acompanhar o ângulo de difração e cada comprimento de onda. O sinal do fotodetector é enviado ao osciloscópio 7904, equipado com gaveta amplificadora 7A26 com dois canais de entrada.

A eficiência da grade em função do comprimento de onda, $E_f(\lambda)$, é dada por

$$E_f(\lambda) = \frac{I_r}{I_0} \times \frac{I_t(\lambda)}{I_r(\lambda)}$$

onde a razão I_t/I_r é medida para vários comprimentos de onda, enquanto que a razão I_r/I_0 é um fator de calibração medido antes de iniciarmos as medidas dos vários pontos.

Os resultados dessas medidas são apresentados na figura B.2, e mostram que a eficiência depende consideravelmente do comprimento de onda para grades com o feixe incidindo em ângulo de Littrow. Vemos que para a incidência rasante, $\theta \sim 81^\circ$, a eficiência da grade de difração

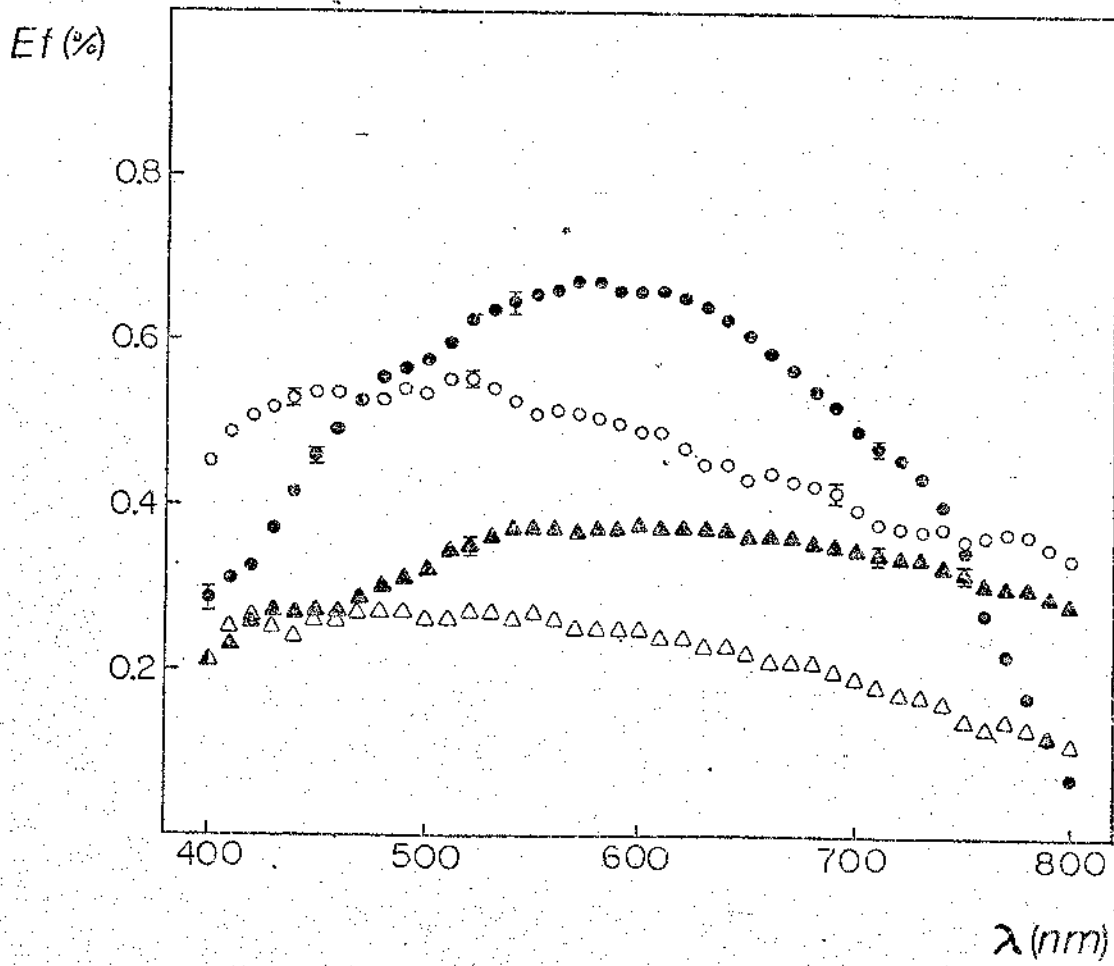


FIGURA B.2

Eficiência de reflexão, E_f , de uma grade de difração em função do comprimento de onda, λ , para dois ângulos de incidência do feixe, Littrow e rasante. Para uma grade de 1200 linhas/mm, com ângulo de incidência com a normal $\theta = 47^\circ$ (●) e $\theta = 81^\circ$ (▲). Para uma grade de 600 linhas/mm, com $\theta = 51^\circ$ (○) e com $\theta = 81^\circ$ (△).

difração tem uma variação muito suave, principalmente na região de emissão laser das rodaminas (550-650 nm), onde é praticamente constante. Medidas semelhantes para grades de 600 linhas/mm, mostraram um comportamento semelhante para ângulos de incidência rasante, mas um comportamento mais suave para ângulos de incidência Littrow (fig.B.2).

Outra medida realizada, foi para determinar a eficiência da grade de difração em função do ângulo de incidência do feixe luminoso com a normal à superfície da grade. Como para esta medida podemos utilizar uma fonte de luz monocromática, optamos por um laser de He-Ne com polarização definida (Spectra Physics modelo 145-02), que fornece um feixe de intensidade suficiente, e muito bem colimado: é importante para este tipo de medida termos um feixe com o menor diâmetro possível, como é o caso do feixe do laser de He-Ne, pois como podemos ver na figura B.3, o alinhamento do feixe incidente na grade é muito importante. A montagem é basicamente a mesma da medida de $E_f \times \lambda$, apenas substituímos a lâmpada e o monocromador pelo laser de He-Ne. Devido à pequena divergência do feixe é desnecessário o uso de lentes colimadoras. Por outro lado temos de introduzir alguns filtros para reduzir a intensidade do feixe que é muito alta, e dispensamos a utilização do amplificador diferencial 7A22, que é demasiado sensível, bastando a gaveta 7A26 que possui dois canais de entrada, para o sinal e para a referência. Outro elemento que introduzimos é uma goniômetro com leitura de décimos de grau através de um Vernier, para girarmos o plano da grade de difração em relação a feixe incidente, I_0 .

Medimos então a eficiência da grade de difração em função do ângulo de incidência do feixe I_0 , $E_f(\theta)$, como

$$E_f(\theta) = \frac{I_r}{I_0} \times \frac{I_t(\theta)}{I_r}$$

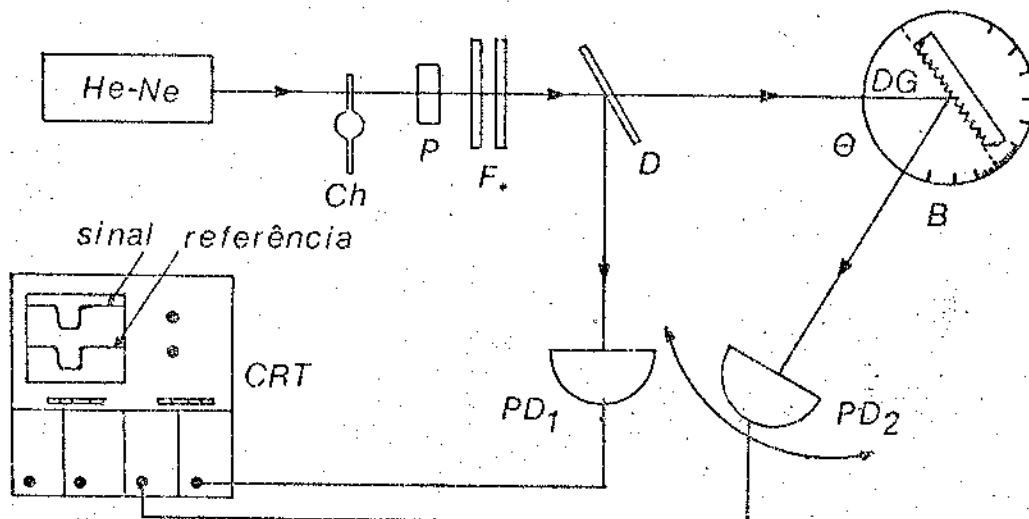


FIGURA B.3

Montagem para a medida da eficiência da grade de difração, em função do ângulo de incidência do feixe. Laser de He-Ne; Ch, chopper; P, polarizador; F, filtros para atenuação; D, divisor de feixe; PD₁ e PD₂, detetores de sinal e referência; CRT, osciloscópio; B, base graduada; DG, grade de difração.

Neste experimento obtivemos as curvas apresentadas na figura B.4. Usamos a polarização do feixe incidente na grade como um parâmetro, escolhendo a polarização como paralela ou perpendicular às linhas da grade, ao girarmos o polarizador P. Com isto podemos ver pela figura B.4, que a grade de difração é mais eficiente quando a direção da polarização do feixe é perpendicular à direção das linhas da grade, desde que o feixe incida no sentido contrário ao blaze. Com estas curvas, podemos agora determinar de maneira segura a influência das grade de difração nas perdas da cavidade do laser de corante, pois vemos que nos ângulos de incidência rasante a variação de E_f é muito crítica.

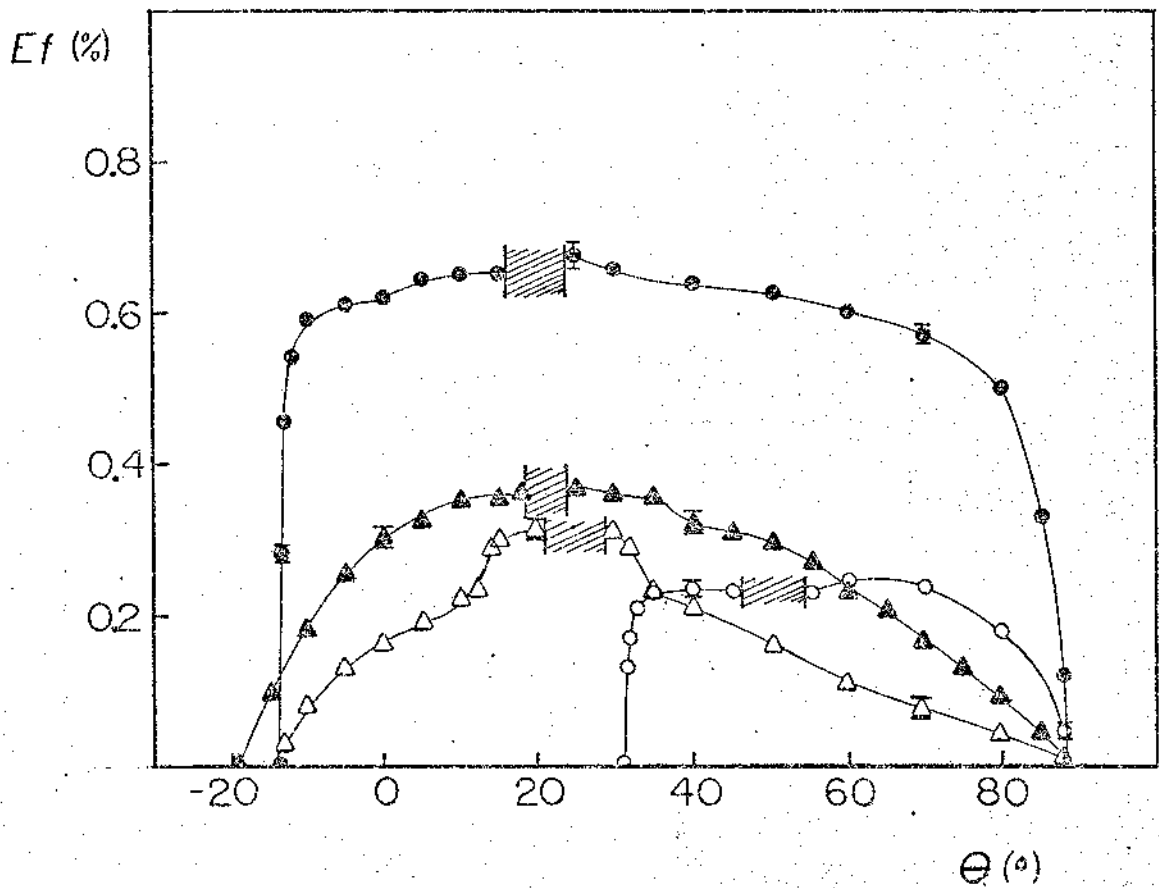


FIGURA B.4

Eficiência de reflexão de uma grade de difração em função do ângulo de incidência do feixe, $E_f(\theta)$. Grade de 1200 linhas/mm. Curvas com pontos cheios, incidência do feixe no sentido contrário ao blaze da grade. Curvas com pontos claros incidência no mesmo sentido. Curvas com pontos circulares, polarização do feixe perpendicular às linhas da grade. Curvas com pontos triangulares, polarização do feixe no sentido paralelo às linhas da grade.

REFERÊNCIAS.

- 1 - P.P.Sorokin and J.R.Lankard - "Stimulated Emission Observed from an Organic Dye, Chloro-Aluminum Phthalocyanine" - IBM Jour. Res. Develop., **10**, 162, 1966.
- 2 - F.P.Schafer, W.Schmidt and J.Volze - "Organic Dye Solution Laser" - Appl.Phys.Lett. **2**, 306, 1966.
- 3 - P.P.Sorokin, W.H.Culver, E.C.Hammond and J.R.Lankard - "End-Pumped Stimulated Emission from a Thiocarbocyanine Dye" - IBM Jour.Res. Develop., **10**, 401, 1966.
- 4 - M.L.Spaeth and D.P.Bortfeld - "Stimulated Emission from Polymethine Dyes" - Appl.Phys.Lett. **2**, 179, 1966.
- 5 - F.P.Schafer, W.Schmidt and K.Marth - "New Dye Lasers Covering the Visible Spectrum" - Phys.Lett.**24A**, 280, 1967.
- 6 - B.B.Mcfarland - "Laser Second-Harmonic-Induced Stimulated Emission of Organic Dyes" - Appl.Phys.Lett. **10**, 208, 1967.
- 7 - W.E.K.Gibbs and H.A.Kellock - "New Laser Oscillation in Chloro-Aluminum Phthalocyanine" - IEEE Jour.Quant.Elect. **QE-3**, 419, 1967.
- 8 - B.B.Snavely O.G.Peterson and R.F.Reithel - "Blue Laser Emission from a Flashlamp-Excited Organic Dye Solution" - Appl.Phys.Lett. **11**, 275, 1967.
- 9 - T.F.Deutsch, M.Bass and P.Meyer - "Emission Spectrum of Rhodamine B Dye Lasers" - Appl.Phys.Lett.**11**, 373, 1967.
- 10- P.P.Sorokin and J.R.Lankard - "Flashlamp Excitation of Organic Dye Lasers: A Short Communication" - Appl.Phys.Lett. **11**, 148, 1967.
- 11- F.P.Schafer (Ed.) - "Topics in Applied Physics, Vol.1- Dye Lasers" Springer-Verlag, Berlin, 1973.
- 12- T.W.Hansch, "Repetitively Pulsed Tunable Dye Laser for High Resolution Spectroscopy", Appl.Opt., **11**, 895, 1972.

- 13- B.H.Soffer and B.B.Mcfarland - "Continuously Tunable, Narrow-Band Organic Dye Lasers" - Appl.Phys.Lett. **10**, 266, 1967.
- 14- M.Bass and J.I.Steinfeld - "Wavelength Dependent Time Development of the Intensity of Dye Solution Lasers"- IEEE Jour.Quant.Elect. **QE-4**, 53, 1968.
- 15- G.I.Farmer, B.G.Huth, L.M.Taylor and M.R.Kagan - "Time-Resolved Stimulated Emission Spectra of an Organic Dye Laser"- Appl.Phys.Lett. **12**, 136, 1968.
- 16- W.E.K.Gibbs and H.A.Kellock - "Time-Resolved Spectroscopy of Organic Dye Lasers" - IEEE Jour.Quant.Elect. **QE-4**, 293, 1968.
- 17- H.Furumoto and H.Ceccon - "Time Dependent Spectroscopy of Flashlamp Pumped Dye Lasers" - Appl.Phys.Lett. **13**, 335, 1968.
- 18- C.M.Ferrar - "Wavelength Variations of a Flashlamp-Pumped Sodium Fluorescein Dye Laser" - IEEE Jour.Quant.Elect. **QE-5**, 621, 1969.
- 19- B.S.Neporent and V.B.Shilov - "Spectral Shifts in the Laser Emission of Laser-Pumped Dye Solutions" - Opt.Spectros.**30**, 576, 1971.
- 20- Q.H.F.Vreben - "Spectral Distribution of the Stimulated Emission of a Rhodamine B Dye Laser" - Opt.Comm. **3**, 144, 1971.
- 21- M.Bass and T.F.Deutsch - "Broad-Band Light Amplification in Organic Dyes" - Appl.Phys.Lett. **11**, 89, 1967.
- 22- M.Bass, T.F.Deutsch and M.J.Weber - "Frequency- and Time-Dependent Gain Characteristics of Laser- and Flashlamp-Pumped Dye Solution Lasers" - Appl.Phys.Lett. **13**, 120, 1968.
- 23- M.J.Weber and M.Bass - "Frequency- and Time-Dependent Gain Characteristics of Dye Lasers"- IEEE Jour.Quant.Elect.**QE-5**, 175, 1969.
- 24- P.P.Sorokin, J.R.Lankard, E.C.Hammond and V.L.Moruzzi - "Laser-Pumped Stimulated Emission from Organic Dyes: Experimental Studies and Analytical Comparisons."- IBM Jour.Res.Develop.**11**, 130, 1967.
- 25- Y.H.Meyer and P.Flamant - "A Basic Property of Dye Lasers: Spectral Evolution" - Opt.Comm. **12**, 20, 1976.

- 26- J.O.Tocho, H.F.Ranea-Sandoval, R.Duchowicz and M.Garavaglia - "The Time-Resolved Spectrum of a Pulsed Dye Laser" - Opt.Quant.Elect. **16**, 393, 1984.
- 27- H.Kuhn - "The Electron Gas Theory of the Color of Natural and Artificial Dyes: Problems and Principles." - Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, Vol.**16**, 169, 1958.
- 28- L.G.S.Brooker - "IX.Spectra of Dye Molecules, Absorption and Resonance in Dyes" - Rev.Mod.Phys. **14**, 275, 1942.
- 29- L.G.Nair - "Dye Lasers" - Prog.Quant.Elect. **Z**, 153, 1982.
- 30- H.L.Fraguito - "Mistura de Ondas Ressonante em Absorvedores Saturáveis" - Tese de Doutorado, UNICAMP, 1984.
- 31- O.G.Peterson - "Dye Lasers" do livro "Methods of Experimental Physics", Vol.**15A**, Academic Press, New York, 1979.
- 32- J.B.Dirks - "Photophysics of Aromatic Molecules", John Wiley & Sons Ltd., London, 1970.
- 33- M.Maeda - "Laser Dyes, Properties of Organic Compounds for Dye Lasers", Academic Press, New York, 1984.
- 34- "Laser Dyes" Exciton Chemical Co., Inc., 5760 Burkhardt Road, Dayton, OH 45431.
- 35- G.A.Reynolds and K.H.Drexhage - "New Coumarin Dyes with Rigidized Structure for Flashlamp-Pumped Dye Lasers"-Opt.Commun.**13**, 222, 1975
- 36- P.R.Hammond - "Comparison of Experimental and Theoretical Excited State Spectra for Rhodamine 6G" - IEEE Jour.Quant.Elect. **QE-16**, 1157, 1980.
- 37- A.Penzkofer and Y.Lu - "Fluorescence Quenching of Rhodamine 6G in Methanol at High Concentration" - Chem.Phys. **103**, 399, 1986.
- 38- J.G.Calvert and J.N.Pitts, Jr. - "Photochemistry", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.

- 39- F.P.Trebino - "Subpicosecond-Relaxation Studies Using Tunable-Laser-Induced-Grating Techniques" - Phd.Tesis, Stanford University, 1983
- 40- U.Ganiel, A.Hardy, G.Neumann and D.Treves - "Amplified Spontaneous Emission and Signal Amplification in Dye Laser Systems" - IEEE Jour.Quant.Elect. QE=11, 881, 1975.
- 41- P.P.Sorokin, J.R.Lankard, V.L.Moruzzi and E.C.Hammond - "Flashlamp Pumped Organic-Dye Lasers" - Jour.Chem.Phys. 48, 4726, 1968.
- 42- B.B.Snavely - "Flashlamp-Excited Organic Dye Lasers" - Proceedings of the IEEE, 57, 1374, 1969.
- 43- R.A.Keller - "Effect of Quenching of Molecular Triplet States in Organic Dye Lasers" - IEEE Jour.Quant.Elect., QE=6, 411, 1970.
- 44- R.Pappalardo, H.Samelson and A.Lempicki - "Calculated Efficiency of Dye Lasers as a Function of Pump Parameters and Triplet Lifetime" - Jour.Appl.Phys. 43, 3776, 1972.
- 45- J.B.Moreno - "Volume-Averaged Rate Equations for Planar and Disk Cavity Lasers" - Jour.Appl.Phys. 48, 4152, 1977.
- 46- P.Juramy, P.Flamant and Y.H.Meyer - "Spectral Properties of Pulsed Dye Lasers" - IEEE Jour.Quant.Elect. QE=13, 855, 1977.
- 47- Y.Reuven and M.Baer - "A Theoretical Approach to Saturation Effects in Lasers" - Opt.Commun. 32, 320, 1980.
- 48- J.B.Atkinson and F.P.Pace - "The Spectral Line Width of a Flashlamp-Pumped Dye Laser" - IEEE Jour.Quant.Elect. QE=9, 569, 1973.
- 49- P.Flamant - "Rate Equations for Dye Lasers: Comments on the Spiking Phenomenon" - Opt.Commun. 25, 247, 1978.
- 50- O.G.Peterson, J.P.Webb, W.C.McColgin and J.H.Eberly - "Organic Dye Laser Threshold" - Jour.Appl.Phys. 42, 1917, 1971.
- 51- L.Singer, Z.Singer and S.Kimel - "Wavelength Shifts in Tuning Dye Lasers" - Appl.Opt. 15, 2678, 1976.

- 52- M.M.Martin, E.Br    ret and Y.H.Meyer - "Spectral Dynamics in Dye Lasers: A New Picosecond Source" - Opt.Commun. 56, 61, 1985.
- 53- Y.H.Meyer, M.M.Martin, E.Br    ret and O.Benoist d'Azy - "Ultra-short Dye Laser Pulses Using the Sweeping Oscillator Method" -
- 54- L.G.Nair and K.Dasupta - "Amplified Spontaneous Emission in Narrow-Band Pulsed Dye Laser Oscillators: Theory and Experiment" - IEEE Jour.Quant.Elect. QE-21, 1782, 1985.
- 55- R.C.Weast (Ed.) - "Handbook of Chemistry and Physics" - CRC Press, Inc., Cleveland, 1974.
- 56- Y.Lu and A.Penzkofer - "Absorption Behaviour of Methanolic Rhodamine 6G Solutions at High Concentration" - Chem.Phys.10Z, 175; 1986.
- 57- E.Sahar and D.Treves - "Excited Singlet-State Absorption in Dyes and Their Effect on Dye Lasers" - IEEE Jour.Quant.Elect.QE-13, 962, 1977.
- 58- Y.H.Meyer, O.Benoist D'Azy, M.M.Martin and E.Br    ret - "Spectral Evolution and Relaxation Oscillations in Dye Lasers" - Opt.Commun. 60, 64, 1986.
- 59- C.Lin and C.V.Shank - "Subnanosecond Tunable Dye Laser Pulse Generation by Controlled Transients" - Appl.Phys.Lett.26, 389, 1975.
- 60- R.Wyat - "Transient Behaviour of Pulsed Dye Lasers" - Appl.Phys. 21, 353, 1980.
- 61- S.A.Tuccio K.H.Drexhage and G.A.Reynolds - "CW Laser Emission from Coumarin Dyes in the Blue and Green" - Opt.Commun. Z, 248, 1973.
- 62- D.Roess - "Giant Pulse Shortening by Resonator Transients" - Jour. Appl.Phys. 3Z, 2004, 1966.
- 63- Y.Miyazoe and M.Maeda - "On the Spiking Phenomenon in Organic Dye Lasers" - IEEE Jour.Quant.Elect. QE-7, 36, 1971.
- 64- J.H.Richardson, L.L.Steinmetz and B.W.Wallin - "Variable Frequency Sweeping of a Dye Laser" - Appl.Opt. 16, 1133, 1977.