

Este exemplar corresponde  
à versão final de Tese  
de Doutorado de Nilson  
Mendes Borges e aprovada  
pela comissão examinadora  
Campinas, 27 de Janeiro 1991

**APLICAÇÃO DE GRADES TRANSIENTES DE  
POPULAÇÃO À ESPECTROSCOPIA DE  
ESTADOS  
EXCITADOS DE MATERIAIS**

*por*

**NILSON MENDES BORGES**

*Orientador:* Prof. Dr. Hugo L. Fragnito

Tese de doutorado apresentada ao  
Instituto de Física Gleb Wataghin  
Universidade Estadual de Campinas

Dezembro de 1991

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE	IF
N.º CHAMADA	T/UNICAMP/D M
	B645a
V. _____	EX _____
TOMBO BC	167.00
PROC.	215/92
C <input type="checkbox"/>	D <input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 20.000,00
DATA	27/05/92
N.º CPD	

TD/899  
OK Dine  
07/05/95

CMOUD 24157-2

Este trabalho contou com o apoio financeiro da  
U.F.AI, CAPES,  
FINEP e FAP-UNICAMP.

**BANCA EXAMINADORA:**

- Dr. Hugo L. Fragnito (orientador - IFGW)
- Dr. Jose Antonio Sanjurjo (UNICAMP - IFGW)
- Dr. Luiz Carlos Barbosa (UNICAMP - IFGW)
- Dr. Carlos Alberto Caetano (UNICAMP - IQ)
- Dr. Sergio C. Zilio (USP - IFQSC)
- Dr. Carlos A. Ferrari (UNICAMP - IFGW)
- Dr. Paulo Roberto de Paula e Silva (UNICAMP - IFGW).

## AGRADECIMENTOS

### *AGRADEÇO:*

Ao meu orientador o prof. Hugo Fragnito, em especial, pela proposta de tese e acompanhamento durante todas as etapas desse trabalho.

Ao prof. A. Kiel pela participação na elaboração da proposta de tese, pelas discussões, ajuda na parte computacional, sem a qual este trabalho não teria sido realizado.

Aos colegas de sala Janúncio, Thoróh, Mané, Alexandre e todos que passaram pela sala 216, obrigado pelas discussões, pelo relacionamento sempre cordial que ajudaram a valorizar todos os momentos passados aqui.

Aos técnicos em geral pela participação na execução de peças, montagens ópticas, etc.. Gostaria de agradecer em especial aos técnicos do Lab. 209, Raimundo e Silvio pelo apoio na execução das tarefas e pela convivência comum durante todos esses anos.

Ao Departamento de Eletrônica Quântica do Instituto de Física da UNICAMP como um todo, professores, funcionários que de uma forma indireta contribuíram para a execução desse trabalho.

Finalmente aos órgãos e instituições pelo apoio financeiro: CAPES-PICD, UFAL e UNICAMP.

## RESUMO

Nos realizamos medidas de espectroscopia de estados excitados em dois corantes orgânicos, NILE BLUE e RODAMINA 640 e em dois vidros dopados com elementos semicondutores do tipo  $CdS_xSe_{1-x}$  (filtros de cor da CORNING), CS-2.59 e CS-2.61, utilizando a técnica de grades transientes de população.

As grades são criadas pela modulação espacial da população dos níveis de energia, induzida pelo padrão de interferência de dois feixes de um mesmo laser de corante. Um terceiro feixe de comprimento de onda variável foi utilizado para a leitura da grade.

A eficiência de difração de primeira ordem do feixe de prova é proporcional ao quadrado do módulo da diferença de susceptibilidade (complexa) dos estados excitado e fundamental.

Neste trabalho, os pontos essenciais da técnica foram verificados experimentalmente. Foram determinados os espectros de estados excitados e observados níveis de alta energia utilizando lasers no visível.

Esta técnica foi proposta à cinco anos atrás e a verificação experimental foi obtida pela primeira vez neste trabalho.

## DEDICATÓRIA

A Gilma  
Tadeu Augusto e Luis Fernando

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Grades Induzidas por Laser</b>	<b>9</b>
2.1	Formação da Grade . . . . .	9
2.2	Características que afetam a amplitude de modulação . . . . .	11
2.2.1	Superposição de pulsos curtos . . . . .	11
2.2.2	Superposição com diferentes polarizações . . . . .	12
2.2.3	Efeitos de tamanho finito dos feixes . . . . .	13
2.3	Relação com as propriedades ópticas do meio . . . . .	14
2.4	Deteção da Grade . . . . .	15
2.5	Grades induzidas e óptica não-linear . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Espectroscopia de Estados Excitados</b>	<b>21</b>
3.1	Modelo Proposto . . . . .	21
3.2	Expressão para a Susceptibilidade dos Níveis de Energia. . . . .	25
3.3	Resultados da Simulação . . . . .	27
3.4	Conclusão. . . . .	28
<b>4</b>	<b>Corantes Orgânicos e Vidros Dopados</b>	<b>33</b>
4.1	Corantes Orgânicos em Soluções . . . . .	33
4.2	Vidros Dopados com Elementos Semicondutores . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Sistema Experimental</b>	<b>41</b>
5.1	Aparato Experimental . . . . .	41
5.2	O experimento . . . . .	47

<b>6</b>	<b>Resultados Experimentais e Discussões</b>	<b>55</b>
6.1	Experimento nos Corantes Orgânicos . . . . .	55
6.2	Discussões dos resultados das medidas em corantes . . . . .	59
6.3	Experimento em vidros Dopados com Semicondutores . . . . .	62
6.4	Discussões dos resultados nos vidros dopados . . . . .	62
<b>7</b>	<b>Conclusão e Expectativa</b>	<b>67</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>69</b>
	<b>Apêndice B</b>	<b>71</b>

# Lista de Figuras

2.1	Produção da grade devido a interferência de duas ondas de luz. $\vec{k}_j$ e $\vec{E}_j$ ( $j= 1,2$ ), são os vetores de onda e de campo elétrico. $\vec{q}$ é o vetor de onda da grade e $\Lambda$ o período. A amostra está localizada no plano x-z e $l$ é a sua espessura. A relação entre os vetores de onda da grade $\vec{q}$ e os vetores de onda dos feixes de bombeio $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_2$ é mostrado no quadro à direita da figura. . . . .	10
2.2	Os campos $\vec{E}_1$ e $\vec{E}_2$ contidos no plano x-z, polarizados perpendicularmente ao eixo y. . . . .	12
2.3	A figura mostra o padrão de interferência de dois feixes gaussianos de intensidades iguais. $I_1$ e $I_2$ são as intensidades dos dois feixes. . . . .	14
2.4	Arranjo para produção e detecção de grades induzidas por laser descritas no texto . . . . .	16
2.5	Três feixes incidentes em um meio não linear de vetores de onda $\vec{k}_1$ , $\vec{k}_2$ e $\vec{k}_3$ , interagem no meio gerando um sinal em $\vec{k}_5$ . . . . .	17
3.1	A grade formada pelos feixes de intensidade $I_B$ difrata um feixe de prova, de intensidade $I_0$ , incidente no ângulo $\theta_0$ em diversas ordens. . .	22
3.2	Os níveis de energia de uma molécula de corante, excitada pelo bombeio na frequência $\omega_{01}$ e a leitura é realizada por um feixe de prova de frequência sintonizável. $S_0$ , $S_1$ e $S_n$ são níveis eletrônicos singletes; $\sigma_{i,j}$ ( $i = 0,1$ e $2$ ; $j = 1,f$ ) onde $f$ denomina a posição da fluorescência. . . .	26
3.3	A fig.3.3. mostra os espectros de absorção/emissão e dispersão (pontilhada) dos estados excitado (a) e absorção e dispersão do estado fundamental (b), e o espectro da grade resultante (c). . . . .	29
3.4	A fig.3.4. mostra os espectros de absorção e dispersão (pontilhado) do estado fundamental (a) e absorção/emissão e dispersão (pontilhado) dos estados excitado (b) e o espectro da grade resultante (c) expandidos, em função do comprimento de onda. . . . .	30

4.1	Superfícies de potenciais consistentes com o espectro medido da Rodamina 6G em solução.[4.4] . . . . .	34
4.2	Microscopia de transmissão de elétrons (TEM) para a amostra CS-2.61 da Corning. As microestruturas aparecem distribuídas aleatoriamente (esferas escuras).[4.10] . . . . .	37
5.1	O diagrama de blocos mostra algumas etapas percorridas pelo sinal proveniente do micro: Conversão lógica (A), disparo e sincronismo do laser (B), detecção de pico do sinal (C) e aquisição (D). . . . .	42
5.2	Circuito eletrônico utilizado na conversão lógica de sinal e disparo do laser. . . . .	43
5.3	Diagrama de evolução temporal do pulso proveniente do micro durante a conversão lógica e inversão (etapa A). . . . .	44
5.4	Circuito gerador de atraso (a) e esquema do circuito de amostragem (S&H) (b). . . . .	45
5.5	Sistema óptico utilizado no experimento. $Ph_i$ ( $i = 1, 4$ ) (Pin Holes), realizam a filtragem espacial do feixe; $M_i$ ( $i = 1, 6$ ) são espelhos de alta refletividade, $L_i$ ( $i = 1, 5$ ) são lâminas de vidro que funcionam como divisores de feixes, $D_i$ ( $i = 1, 3$ ) são detetores, e $P_i$ ( $i = 1, 2$ ) prismas posicionáveis que fazem casamento de fase de pulsos com diferente caminhos ópticos (os detetores D4 e D5 são na realidade o mesmo detetor, separados aqui para maior clareza). . . . .	50
5.6	Esquema de blocos do processo de aquisição. Esquema, independente, da detecção de pico do sinal proveniente de tres detetores. $Dg_i$ ( $i = 1, 3$ ) são geradores de atraso e $(S\&H)_i$ ( $i = 1, 3$ ) circuitos de amostragem. . . . .	51
5.7	Gráfico da eficiência de autodifração em função da diferença de percurso entre os feixes de bombeio, em Rodamina 640 a 0.3mM dissolvida em etileno glicol. O comprimento de onda do bombeio utilizado foi 580nm e a espessura da amostra 0.56mm. A largura a meia altura, neste gráfico, fornece o comprimento de coerência do laser. . . . .	51
6.1	Espectros de absorção (linha tracejada) e emissão (linha contínua) em função da energia em $cm^{-1}$ . As posições de pico em energia aparecem destacados (setas horizontais) e as possíveis transições são representadas pelas setas verticais. . . . .	56

6.2	Módulo do espectro da seção de choque complexa da grade superposta aos espectros de absorção e fluorescência do corante orgânico Nile Blue dissolvido em Etanol a 0.15mM. . . . .	57
6.3	Espectro medido da seção de choque complexa da grade e resultados de simulação superpostos, expandidos, em função do comprimento de onda para o corante orgânico Nile Blue. . . . .	58
6.4	Posições de pico em unidades de energia ( $cm^{-1}$ ) dos espectros de absorção e fluorescência e destaque das possíveis transições (setas verticais) na amostra Rodamina 640. . . . .	59
6.5	Espectros das seções de choque da grade, absorção a baixo sinal e fluorescência da amostra Rodamina 640. . . . .	60
6.6	Diagrama das superfícies de potenciais de uma molécula de corante típica, em função da coordenada estrutural generalizada. $S_i$ ( $i = 0,1$ e $2$ ) são estados eletrônicos singletes. . . . .	61
6.7	Espectros de Eficiência da grade, Absorção e Fotoluminescência em função do comprimento de onda, para a amostra CS-2.59. O comprimento de onda do bombeio foi mantido fixo em 610nm, o que para a espessura de 3mm corresponde a uma transmitância de aproximadamente 13%. . . . .	63
6.8	Espectros de Eficiência da grade, Absorção e Fotoluminescência em função do comprimento de onda, para a amostra CS-2.61. O comprimento de onda do bombeio foi mantido fixo em 600nm, o que para a espessura de 3mm corresponde a uma transmitância de aproximadamente 14% (o espectro de absorção mostrado nesta figura corresponde a espessura de 0.7mm com transmissão de aproximadamente 40%). . .	64

# Lista de Tabelas

4.1	Taxas de desexcitação típicas de moléculas orgânicas em solução. . . .	35
-----	--	----



# Capítulo 1

## Introdução

As técnicas convencionais utilizadas para realizar espectroscopia em materiais são limitadas à obtenção do espectro de absorção. Na técnica de bombeio e prova (fotólise por laser ou por flash), o que se mede é a variação induzida na transmitância de um feixe fraco, de prova, devido à presença de um feixe forte, saturador, que atua com agente de bombeio. Densidades ópticas muito pequenas tem a sua detecção limitada à sofisticação do aparato eletrônico utilizado.[1.1]

Recentemente muitos experimentos envolvendo grades induzidas por laser tem sido reportados na literatura. Um experimento típico envolve dois pulsos laser de mesma frequência, coincidentes temporalmente e que ao se cruzarem em uma amostra sólida ou líquida formam um padrão óptico de interferência. Nessa região o índice de refração e/ou o coeficiente de absorção ficam modulados espacialmente e a essa modulação denominamos de grade. Um terceiro feixe de prova é utilizado em sua leitura.[1.2]

As grades transientes tem sido produzidas em um grande número de materiais.[1.3,1.4] O nome "transiente" vem do fato que ao contrário das grades holográficas produzidas por processos fotográficos,[1.5] se apagam depois que a fonte de luz for desligada. Interessante por si só, as grades transientes induzidas por laser tornaram-se uma área fecunda da óptica não linear e tem sido utilizada para medir tempos de relaxação e fenômenos de transporte em cristais moleculares,[1.6] corantes orgânicos em soluções e vidros dopados com elementos semicondutores.[1.7] A dependência temporal da intensidade difratada provê informações sobre o tempo de vida do estado excitado, através do decaimento temporal da grade.[1.3] Experimentos de grades tem sido utilizados, também, para medir transporte de energia de estados excitados e difusão térmica.[1.8] A técnica num contexto mais amplo, relaciona-se com outras

espectroscopias (ecos de fótons, artefatos coerentes nos experimentos de “bombeio e prova”, mistura de quatro ondas, ecos incoerentes, etc. [1.9,1.10]).

A maioria dos experimentos envolvendo grades de estados excitados é atribuída a contribuições da modulação periódica da densidade óptica, porém existem contribuições de fase que não podem ser ignoradas. As contribuições de fase e/ou amplitude dependem somente da frequência do feixe de prova. Na ressonância a contribuição de fase se anula.

O método de grades oferece várias vantagens em relação aos métodos convencionais de bombeio e prova. Permite obter sinais livres de fundo, com alto contraste, o que permite que densidades ópticas muito pequenas, não acessíveis a outras técnicas, possam ser detetadas e amplificadas até o limite de saturação do sistema de deteção.

Neste trabalho de tese utilizamos o método de grades para realizar experimentos de espectroscopia de estados excitados. Esse método foi proposto na referência [1.11] e consiste em criar uma grade induzida pelo padrão de interferência de dois feixes intensos, provenientes de um mesmo laser com o comprimento de onda fixo. Devido à diferença de susceptibilidades do estado fundamental ( $\chi_0$ ) e excitado ( $\chi_1$ ) o meio atua como uma grade de população, que difrata um terceiro feixe de prova sintonizável utilizado para fazer a leitura da grade. Podemos observar que a intensidade difratada em primeira ordem do feixe de prova é proporcional a  $\omega^2 |\chi_1(\omega) - \chi_0(\omega)|^2$ , que denominamos espectro da grade. Esse espectro fornece uma medida direta, absoluta, das seções de choque de absorção/emissão e dispersão de estado excitado, além de permitir a deteção de pequenas variações nas populações dos níveis de energia e detectar níveis de alta energia no ultravioleta, utilizando lasers no visível.

Em nossas medidas utilizamos corantes orgânicos dissolvidos em álcool e vidros dopados com elementos semicondutores como amostras. A escolha desses materiais se deve ao fato do grande interesse que vem despertando atualmente.

Os corantes orgânicos apresentam um vasto campo de aplicações com muitos atrativos. São as substâncias mais utilizadas como meio ativo para lasers sintonizáveis devido a sua pureza espectral e larguras de linhas estreitas. Também são muito utilizados como amplificadores de luz e como absorvedores saturáveis para forçar os lasers a emitir pulsos coerentes de duração ultracurta.[1.12]

Os vidros dopados com elementos semicondutores apresentam altas não linearidades e tempos de resposta curtos, o que os habilitam à inúmeras aplicações em optoeletrônica.[1.13]

O objetivo desse trabalho foi o de verificar a eficácia da técnica de grades transientes de população induzidas por laser para realizar espectroscopia de estados excitados de materiais. Esta aplicação foi proposta há cinco anos e somente agora, neste tra-

balho, é que medidas experimentais foram obtidas.

A seguir faremos um breve descrição dos próximos capítulos.

- No capítulo 2 descrevemos a formação e detecção da grade e suas relações com a mistura de quatro ondas num meio não linear.
- No capítulo 3 apresentamos a proposta de tese e apresentamos alguns resultados de simulação da técnica.
- No capítulo 4 apresentamos um resumo da teoria das amostras utilizadas no experimento.
- No capítulo 5 descrevemos o sistema experimental desenvolvido para realizar o experimento.
- No capítulo 6 apresentamos os resultados das medidas realizadas e discussões.
- No capítulo 7 apresentamos a conclusão e expectativas.
- Nos apêndices A e B mostramos os cálculos para a normalização e obtenção do módulo da seção de choque complexa da grade e as listagens de programas desenvolvidos para realizar o sincronismo, disparo, aquisição, processamento e leitura de dados.



# Bibliografia

- [1.1] C.V. Shank, R. Yen, R.L. Fork, J. Orenstein, G.L. Baker, Phys. Rev. Lett. 49(22), 1660 (1982).
- [1.2] H.J. Eichler, P. Gunter, D. W. Pohl, "*Laser Induced Dynamic Gratings*", (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984).
- [1.3] H.J. Eichler, G. Salje, H. Stahl, J. Appl. Phys. 44, 5383 (1973).
- [1.4] D.W. Phillion, D. J. Kuizenga, A.E. Siegmann, Appl. Phys. Lett. 27, 85 (1985).
- [1.5] T.A. Shankoff, Appl. Opt. 7, 2101 (1968). M.E. Heller, J. Appl. Phys. 38, 205 (1967).
- [1.6] S. Rose, V.J. Newell, J.S. Meth, M.D. Fayer, Chem. Phys.Lett. 145, 475 (1988).
- [1.7] M.D. Fayer, Annu. Rev. Phys. Chem. 33, 63 (1982).
- [1.8] K.A. Nelson, J. Chem. Phys. 77(3), 1144 (1982).
- [1.9] N. Bloembergen, "*Non Linear Optics*", (Benjamin, Ney York, 1965).
- [1.10] W.H. Hesselink, D.A. Wiersma, "*Modern Problems in Condensed Matter Science*", vol.4, (Agranovich, Maradudim, North Holland, Amsterdam, 1983) p. 249.
- [1.11] H.L. Fragnito, International Quantum Electronic Conference, San Francisco, June (1986).
- [1.12] D.J. Dradley, "*Ultrashort Light Pulses*", (Ed. S.L. Shapiro, Topics in Applied Physics, vol.18, Spring-Verlag, Berlin, 1977).

- [1.13] Sérgio Tsuda, *“Comutação Óptica Ultrarápida com Vidros Dopados com Elementos Semicondutores”*, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1991.

# Capítulo 2

## Grades Induzidas por Laser

Neste capítulo apresentamos aspectos gerais da técnica de grades induzidas por laser. Na seção 1 discutimos a sua formação, na seção 2 algumas características que afetam a amplitude de modulação, na seção 3 a relação com as propriedades ópticas do meio e na seção 4 os arranjos experimentais para a sua formação e detecção.

Os efeitos de formação da grade e difração combinados correspondem ao processo de mistura de quatro ondas na linguagem da óptica não-linear, que forma a base para estudos da holografia em tempo real, computação óptica, conjugação de fase, etc.[2.1,2.2] Na seção 5 mostramos a relação que as grades tem com os processos de mistura de ondas num meio não-linear.

### 2.1 Formação da Grade

O arranjo experimental para produzir uma grade é relativamente simples. Considere o esquema da fig.2.1. Nesta figura  $\vec{k}_j$  e  $\vec{E}_j$  ( $j = 1, 2$ ) são os vetores de onda e de campo elétrico de dois feixes incidentes. Estes feixes estão contidos no plano x-z e a modulação se dá ao longo do eixo x, com período de modulação espacial  $\Lambda$ .

Os feixes se interceptam em pequeno ângulo, magnificado na figura, em uma amostra de face plana no eixo x e espessura  $l$  na direção z. Considere o campo total como a soma vetorial de dois campos incidentes (bombeio), propagando nas direções  $\vec{k}_1 = (-k_{0x}, k_{0z})$  e  $\vec{k}_2 = (k_{0x}, k_{0z})$ :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \vec{E} \exp[i(\omega t - k_{0z}z)] + c.c., \quad (2.1)$$

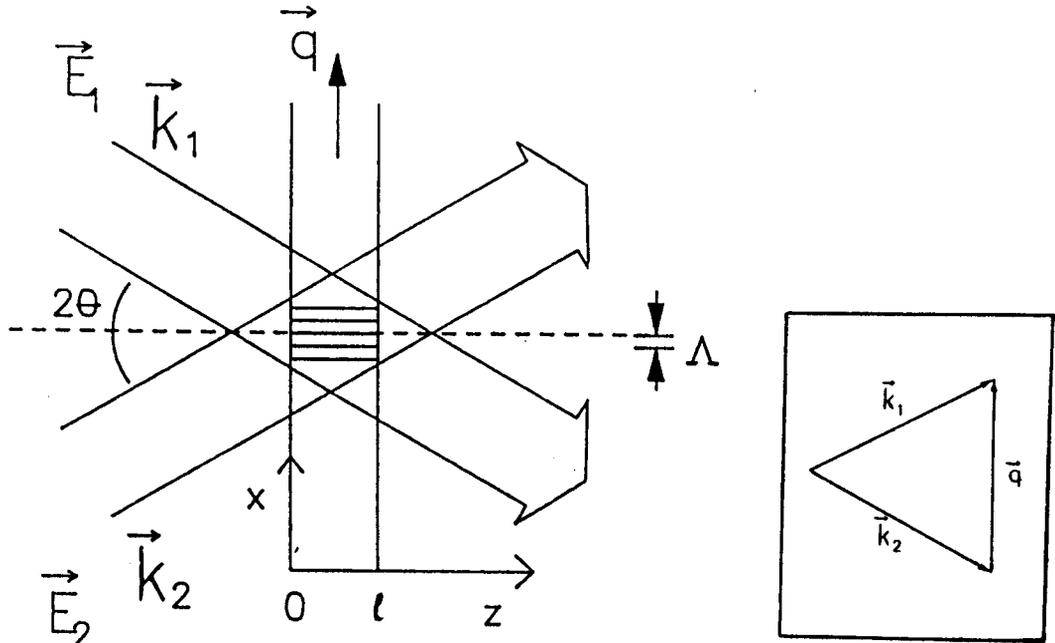


Figura 2.1: Produção da grade devido a interferência de duas ondas de luz.  $\vec{k}_j$  e  $\vec{E}_j$  ( $j=1,2$ ), são os vetores de onda e de campo elétrico.  $\vec{q}$  é o vetor de onda da grade e  $\Lambda$  o período. A amostra está localizada no plano  $x$ - $z$  e  $l$  é a sua espessura. A relação entre os vetores de onda da grade  $\vec{q}$  e os vetores de onda dos feixes de bombeio  $k_1$  e  $k_2$  é mostrado no quadro à direita da figura.

onde  $\vec{E}$  é a amplitude complexa do campo resultante:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 \exp(ik_{0x}x) + \vec{E}_2 \exp(-ik_{0x}x). \quad (2.2)$$

A distribuição de intensidade é dada pela relação:

$$I = \frac{1}{2} n_0 \epsilon_0 c (\vec{E} \cdot \vec{E}^*) \quad (2.3)$$

onde  $n_0$  é o índice de refração de fundo, no caso de corantes orgânicos em solução é o índice de refração do solvente,  $\epsilon_0$  e  $c$  são a permissividade elétrica e velocidade da luz do vácuo.

## 2.2. CARACTERÍSTICAS QUE AFETAM A AMPLITUDE DE MODULAÇÃO 011

Substituindo a eq.2.2 na eq.2.3, obtemos:

$$I = I_1 + I_2 + 2\Delta I \cos(2k_{0x}x), \quad (2.4)$$

com

$$\Delta I = \frac{1}{2}n_0\epsilon_0c\vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2. \quad (2.5)$$

No caso que as intensidades dos dois feixes de bombeio são iguais,  $I_1 = I_2 = I_B$ , obtemos:

$$I = 2I_B[1 + \cos(\frac{2\pi x}{\Lambda})], \quad (2.6)$$

onde  $\Lambda$  é a modulação espacial da distribuição de intensidade na amostra e  $\Lambda = \frac{2\pi}{|\vec{q}|}$  ( $|\vec{q}| = 2|\vec{k}_{0x}| = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$  é o vetor de onda da grade).

A amplitude de modulação  $\Delta I$  (eq.2.4,5) é o parâmetro mais importante na formação da grade. Em meios anisotrópicos, por exemplo, pode ser diferente de zero mesmo que  $\vec{E}_1$  e  $\vec{E}_2$  sejam ortogonais [2.3].

Dependendo das características de superposição, estas podem afetar a amplitude de modulação.

## 2.2 Algumas características que afetam a amplitude de modulação

### 2.2.1 Superposição de pulsos curtos

A amplitude de modulação da interferência depende do atraso temporal entre os feixes de bombeio. Por exemplo, um pulso de largura temporal a meia altura de 1.0 picosegundo, corresponde a um comprimento físico de 0.3 mm. Se a diferença de percurso de dois pulsos for maior que esse comprimento, pode não haver interferência ( $\Delta I = 0$ ).

Considere a dependência temporal dos pulsos gaussianas com largura  $t_p$  e intensidades dada por:

$$I_{1,2}(t) = I_{1,2} \exp\left\{-\left[\frac{t \pm \tau/2}{t_p}\right]^2\right\}, \quad (2.7)$$

onde  $\tau$  é o atraso de um pulso em relação ao outro, e  $I_{1,2} = \frac{1}{2}n_0c\epsilon_0|\vec{E}_{1,2}|^2$ , são as intensidades de pico dos dois pulsos.

A amplitude de modulação depende da sobreposição entre os pulsos dado pela razão  $\tau/t_p$ , ou seja:

$$\Delta I = \frac{1}{2} n_0 \epsilon_0 c \vec{E}_1 \vec{E}_2 \exp[-(\frac{\tau}{2t_p})^2] \exp[-(\frac{t}{t_p})^2], \quad (2.8)$$

a relação temporal de  $\Delta I(t)$  é a mesma que a dos pulsos originais, só que a amplitude decai com  $\exp[-(\frac{\tau}{2t_p})^2]$ . Com atraso de  $t_p$ , o pico de  $\Delta I$  seria aproximadamente 85% do atraso zero. Em atrasos maiores  $\Delta I$  cai muito rápido.

### 2.2.2 Superposição com diferentes polarizações

- a) *Polarização tipo s* ( $\vec{E}_1, \vec{E}_2$  paralelos entre si e ao eixo y)

Neste caso  $\Delta I$  corresponde a uma intensidade completamente modulada. A intensidade varia de 0 a  $4I_B$  quando a fase da modulação da grade ao longo do eixo x ( $\phi = qx$ ), varia de 0 a  $\pi$ .

- b) *Polarização tipo p* ( $\vec{E}_1, \vec{E}_2$  perpendiculares ao eixo y)

Considere a fig.2.2 abaixo,

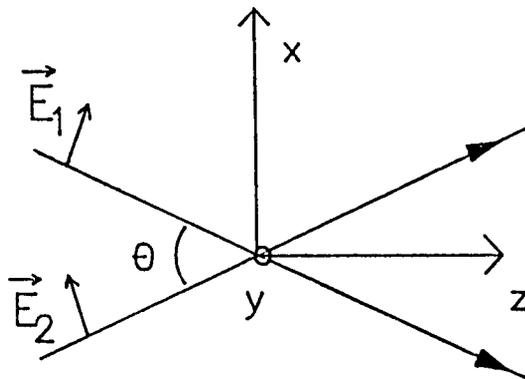


Figura 2.2: Os campos  $\vec{E}_1$  e  $\vec{E}_2$  contidos no plano x-z, polarizados perpendicularmente ao eixo y.

## 2.2. CARACTERÍSTICAS QUE AFETAM A AMPLITUDE DE MODULAÇÃO 13

$\vec{E}_1$  e  $\vec{E}_2$  estão no plano x-z, com as amplitudes de campo elétrico dadas por:  $\vec{E}_1 = E_1(\cos \frac{\theta}{2}, \sin \frac{\theta}{2})$  e  $\vec{E}_2 = E_2(\cos \frac{\theta}{2}, -\sin \frac{\theta}{2})$ . A amplitude de modulação se torna:

$$\Delta I = \frac{1}{2} c \epsilon_0 n_0 E_1 E_2 \cos \theta, \quad (2.9)$$

se  $\theta = 90^\circ$ ,  $\Delta I = 0$ . Note se que dependendo da fase da grade ( $\phi = q x$ ) a superposição de  $\vec{E}_1$  com  $\vec{E}_2$  resulta em polarizações diferentes. Assim, nos máximos de interferência ( $\phi = 0, \pi$ ) a polarização é linear e então que se  $\phi = \frac{\pi}{2}$  (e  $E_1 = E_2$ ) é circular.

A amplitude de modulação depende fortemente da polarização dos campos incidentes. A escolha adequada da polarização permite estudar meios ópticamente ativos e interações relacionadas.

### 2.2.3 Efeitos de tamanho finito dos feixes

A sobreposição finita dos feixes de bombeio limita a extensão lateral da zona de interferência. A fig.2.3 [2.4] mostra a distribuição de intensidade de um padrão de interferência, formado pela intersecção de dois feixes gaussianos de intensidades iguais. A interferência de dois feixes com modos  $TEM_{00}$  é o que mais se aproxima da superposição de ondas planas ideais. Neste caso, considerando a grade estacionária (frequências iguais para os feixes), tres condições experimentais devem ser satisfeitas para uma boa descrição de grades induzidas por laser:[2.5]

- a- A largura mínima da zona de interação deve ser grande comparada ao período da grade.
- b- O comprimento de sobreposição dos feixes na direção z deve ser grande comparado com a espessura da amostra.
- c- A atenuação dos feixes deve ser intermediária, nem grande nem pequena, dentro da amostra.

A primeira condição coloca um limite sobre a focalização dos feixes na amostra para aumentar a intensidade, a segunda limita o ângulo entre os feixes e a terceira impõe limites para a absorção do feixe de bombeio, uma transmitância de aproximadamente 30% permite boa visibilidade de várias ordens difratadas [2.6].

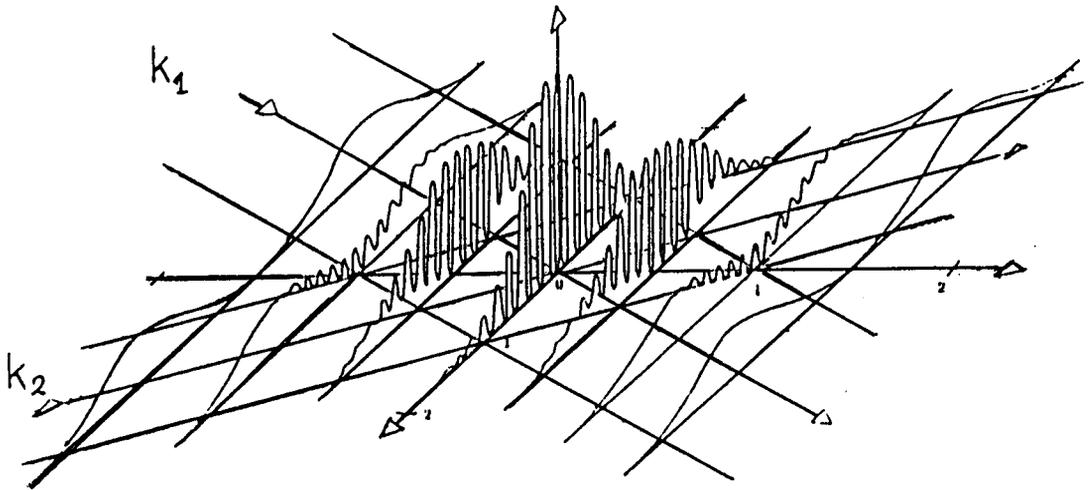


Figura 2.3: A figura mostra o padrão de interferência de dois feixes gaussianos de intensidades iguais.  $I_1$  e  $I_2$  são as intensidades dos dois feixes.

## 2.3 Relação com as propriedades ópticas do meio

A excitação modulada no material provoca variações nas propriedades ópticas, índice de refração ( $n$ ) e coeficiente de absorção ( $\alpha$ ). A modulação nessas propriedades ( $\Delta n$  e  $\Delta\alpha$ ) pode ser observada utilizando um terceiro feixe de prova que difrata nessa grade. Dependendo do comprimento de onda de prova ( $\lambda$ ), a grade formada pode ser somente de fase ( $\Delta\alpha = 0$ ) ou de amplitude ( $\Delta n = 0$ ) ou conter ambas contribuições.

De uma forma geral, podemos escrever um índice de refração complexo ( $\tilde{n}$ ), que leva em consideração os dois efeitos:

$$\tilde{n} = n - i(\lambda/4\pi)\alpha \quad (2.10)$$

e

$$\Delta\tilde{n} = \Delta n - i\left(\frac{\lambda}{4\pi}\right)\Delta\alpha. \quad (2.11)$$

Devido as relações entre o índice de refração complexo, a permissividade elétrica do meio ( $\epsilon$ ) e a susceptibilidade total ( $\chi$ ), ( $\tilde{n}^2 = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi$ ), podemos ter modulação

espacial de qualquer uma dessas quantidades. Como em geral  $\epsilon$  e  $\chi$  são tensores,

$$P_i = \sum_j \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (2.12)$$

e

$$\Delta P_i = \sum_j \epsilon_0 \Delta \chi_{ij} E_j, \quad (2.13)$$

onde a natureza tensorial de  $\Delta \chi$  pode incluir efeitos de birrefringência induzida e dicroísmo.

Dependendo do material e da excitação a grade pode ser formada mesmo que não haja sobreposição temporal dos feixes de bombeio. O pulso óptico coerente cria átomos excitados e como a função de onda eletrônica é também coerente, os dipolos oscilam em fase. Se o tempo de defasamento é suficientemente grande, é possível formar uma grade sem sobreposição dos pulsos ( $\Delta I = 0$ ). A grade, neste caso, é devida a interação do segundo pulso com os dipolos oscilantes criados após a aplicação do primeiro pulso. Nesse sentido, por exemplo, ecos fotônicos e outros fenômenos ópticos coerentes, podem ser interpretados pelo formalismo de grades induzidas por laser.

## 2.4 Detecção da Grade

A grade pode ser detectada por um terceiro feixe de prova (fig.2.4) na frequência ( $\omega$ ), geralmente diferente da frequência de bombeio. Quando este feixe de leitura atravessa a área da grade, cria uma polarização periódica. A radiação emitida de diferentes partes da grade de polarização interfere construtivamente em certas direções com respeito à orientação da grade e direção do feixe de prova. As amplitudes e intensidades das diferentes ordens difratadas são uma medida do índice de refração complexo e da excitação do material.

A fig.2.4 mostra diferentes configurações para a investigação de grades induzidas por laser.[2.7] Nesta figura, A e B referem-se ao feixe de bombeio; C, D e R aos feixes de prova, difratado e referência, respectivamente.

O feixe utilizado para a leitura da grade pode ser um dos feixes de bombeio (fig.2.4b,d,f). Este método é conveniente para pulsos ultracurtos. Variando o atraso temporal entre os feixes de bombeio e prova, podem ser investigados efeitos de grades transientes com resolução de pico ou femtosegundos.[2.8]

A grade pode ser investigada (fig.2.4e) utilizando polarizadores nos feixes de bombeio que diferem de  $45^\circ$ . Se o polarizador P3 é ortogonal ao polarizador ( $P_1$  ou  $P_2$ )

de um dos feixes de bombeio, a difração do prova (C) paralelo a ao feixe B pode ser observada sem perturbação do feixe A transmitido.

Quando um dos feixes de bombeio transmitido é refletido (fig.2.4f) de volta à grade, o feixe difratado é desviado de sua trajetória para uma outra conjugada em fase ( $-\vec{k}_A$ ).

O fenômeno de auto-difração é observado na fig.2.4d. Nesta figura os próprios feixes formadores da grade são auto difratados.

Uma teoria do processo de autodifração, tratada não perturbativamente, é encontrado em referência [2.9]. Nesta referência, utilizando uma expansão de Fourier da polarização em casos de pequena atenuação dos feixes de bombeio, obtém-se uma expressão analítica para a intensidade espalhada em qualquer ordem da autodifração.

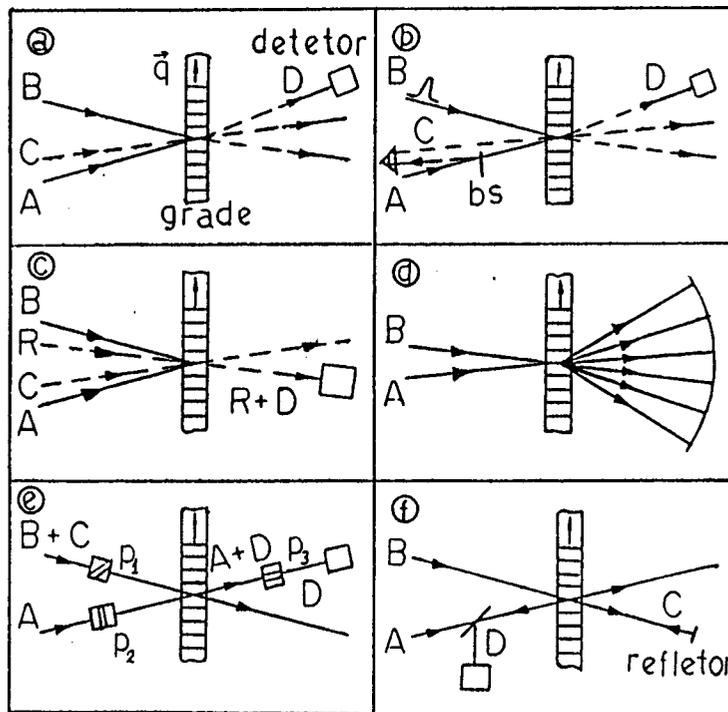


Figura 2.4: Arranjo para produção e detecção de grades induzidas por laser descritas no texto

A fig.2.4c, mostra o esquema experimental da detecção heterodina. Os feixes C

e R formam um segundo padrão de interferência, deslocado em relação ao primeiro formado pelo bombeio, com o mesmo vetor onda  $\vec{q}$ . O sinal detetado é sensível à diferença de fase entre as duas grades.

## 2.5 Grades induzidas por laser no formalismo de óptica não-linear

Na seção anterior vimos que a criação e detecção de uma grade, dois feixes de bombeio, um feixe de prova e um feixe difratado, estão envolvidos. Como os quatro feixes não se superpõem linearmente, mas um influencia o outro, a escrita e leitura de uma grade cai no regime de óptica não-linear, mais precisamente, na técnica particular de mistura de quatro ondas degeneradas (DFWM), onde as quatro ondas apresentam frequências iguais.

Na fig.2.5, abaixo, tres feixes incidentes de vetores de onda  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_3$ , interagem com um meio não linear e geram um sinal coerente, que é a combinação linear dos vetores de onda  $\pm\vec{k}_1 \pm \vec{k}_2 \pm \vec{k}_3$ . Do ponto de vista da óptica não linear, em regime

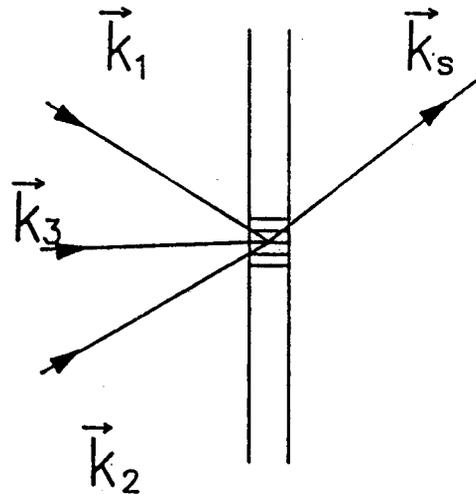


Figura 2.5: Três feixes incidentes em um meio não linear de vetores de onda  $\vec{k}_1$ ,  $\vec{k}_2$  e  $\vec{k}_3$ , interagem no meio gerando um sinal em  $\vec{k}_s$ .

estacionário, a polarização é uma função do campo. Para meios isotrópicos, pode ser

expandida como uma série de potências ímpares do campo:

$$\vec{P} = \chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots, \quad (2.14)$$

onde o primeiro termo é a parte da polarização que responde linearmente com o campo. O primeiro termo não linear descreve os efeitos de grade.

O sinal difratado na frequência  $\omega$  e vetor de onda,

$$\vec{k}_S = \vec{k}_2 - \vec{k}_1 + \vec{k}_3, \quad (2.15)$$

corresponde à difração de primeira ordem, que conecta a direção do vetor de onda de prova incidente e da onda difratada com o vetor de onda da grade,  $\vec{q} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$ .

A polarização pode ser escrita na forma:

$$P_{S,i} = \sum_j \epsilon_0 \chi_{ij}^{(1)} E_{S,j} + \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_{3,j} E_{2,k} E_{1,l}^*. \quad (2.16)$$

A magnitude do sinal difratado pode ser calculada, introduzindo este termo de fonte na equação de onda.

A equação 2.16, pode ser re-escrita como:

$$P_{S,i} = \sum_j \epsilon_0 (\chi_{ij} E_{S,j} + \Delta \chi_{ij} E_{3,j}), \quad (2.17)$$

com

$$\Delta \chi_{ij} = \sum_{kl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_{2,k} E_{1,l}^*. \quad (2.18)$$

A comparação da eq.2.18 e eq.2.13, mostra que os termos com  $\Delta \chi_{ij}$  nas duas equações apresentam a mesma forma.

Em suma, grades transientes induzidas por laser tornam-se um caso especial do formalismo de óptica não linear.[2.10] A descrição pela susceptibilidade não linear não fornece novas informações sobre a excitação material, porém pode servir de comparação ao tratar informações nos dois diferentes formalismos.

# Bibliografia

- [2.1] J.P. Hoignard, J.P. Herriau, *Appl. Opt.* 16, 180 (1977).
- [2.2] D.B Brayton, *Appl. Opt.* 13, 2346 (1974).
- [2.3] R.W. Hellwarth, *J. Opt. Soc. Am.* 67, 1 (1977).
- [2.4] A. Von Jena, *Appl. Phys.* B26, 1 (1981).
- [2.5] H.J. Eichler, P. Gunter, D.W. Pohl, *"Laser induced Dynamic Gratings"*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo).
- [2.6] H.L. Fragnito, *"Mistura de Ondas Ressonantes em Absorvedores saturáveis"*, tese de doutorado, UNICAMP - 1984.
- [2.7] H.J. Eichler, *Optica Acta*, 24,n 6, 631-642 (1977).
- [2.8] N.C. Nuss, W. Zinth, W. Kaiser, *Appl. Phys. Lett.* 49, 1717 (1986).
- [2.9] H.L Fragnito, S.F. Pereira, A.Kiel, *J. Opt. Soc. Am . B4*, 8, p.1309 (1987).
- [2.10] J. Knester, S. Mukamel, *Physics Reports* 205, n 1, june (1991).



# Capítulo 3

## Espectroscopia de Estados Excitados

Neste capítulo, vamos apresentar o modelo proposto para realizar espectroscopia de materiais com a utilização da técnica de grades de população transientes induzidas por laser, que motivou este trabalho. Embora essa aplicação tenha sido proposta a alguns anos,[3.1] nenhum resultado experimental tinha sido verificado até o momento.

Na seção 1 apresentamos o modelo proposto e na seção 2 discutimos um exemplo simples de simulação que comprova a eficácia do método.

### 3.1 Modelo Proposto

A fig.3.1 abaixo, mostra as diversas ordens  $I_i$  ( $i = 1, \pm n$ ) difratadas pela grade.  $I_0$ ,  $I_B$  são as intensidades do feixe de prova e bombeio, respectivamente.  $\theta_0$  é o ângulo de incidência do feixe de prova. A amostra está contida no plano x-z e a modulação ocorre na direção x.  $l$  é a espessura da amostra.

Considere, agora, que o meio é constituído de moléculas dispersas em uma matriz transparente (ex. microcristalitos difundidos em vidros) ou em solventes (ex. corantes orgânicos em soluções). Vamos supor que essas moléculas estão distribuídas entre dois estados. Seja  $N_0$  e  $N_1 = 1 - N_0$ , as frações de população do estado fundamental e excitado, respectivamente.

A resposta linear do meio à um campo monocromático (feixe de prova),

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \vec{E}(\vec{r}) \exp(i\omega t) + c.c., \quad (3.1)$$

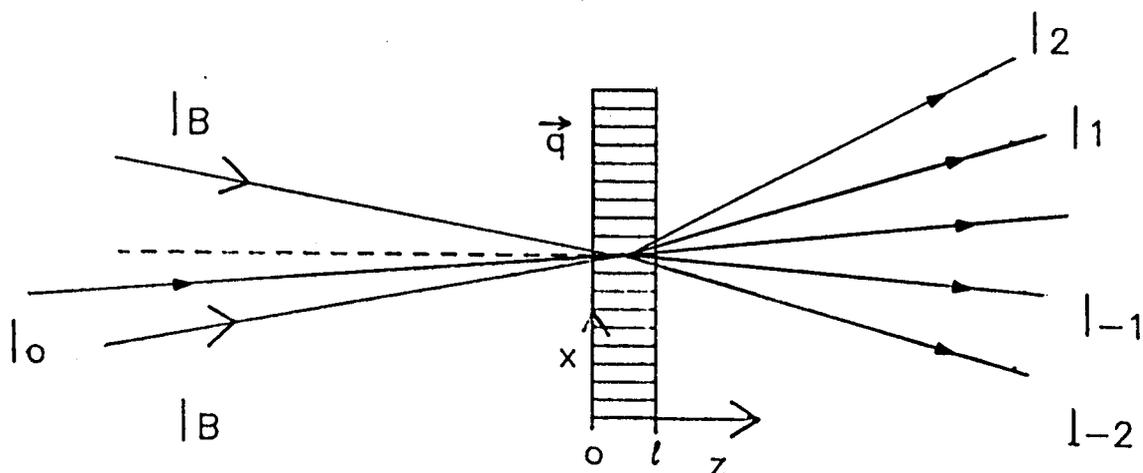


Figura 3.1: A grade formada pelos feixes de intensidade  $I_B$  difrata um feixe de prova, de intensidade  $I_0$ , incidente no ângulo  $\theta_0$  em diversas ordens.

pode ser descrita por uma polarização,

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \vec{P}(\vec{r}) \exp(i\omega t) + c.c. \quad (3.2)$$

com

$$\vec{P} = \epsilon_0(n_0^2 - 1)\vec{E} + \epsilon_0(N_0\chi_0 + N_1\chi_1)\vec{E}, \quad (3.3)$$

onde o primeiro termo é a polarização devido ao solvente (ou hospedeiro), que supomos linear, com índice de refração  $n_0$  ( $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo). O outro termo, representa a contribuição de todas as moléculas que interagem com o campo óptico. Se todas as moléculas estão no estado fundamental,  $N_0 = 1$  e  $N_1 = 0$  e a polarização é linear com susceptibilidade  $n_0^2 - 1 + \chi_0$ . Analogamente, se todas as moléculas estivessem no estado excitado, a susceptibilidade seria  $n_0^2 - 1 + \chi_1$ .

Separando a polarização em suas partes linear e não linear (que depende da intensidade do bombeio), obtemos:

$$\vec{P} = \epsilon_0(n_0^2 - 1 + \chi_0)\vec{E} + \vec{P}_{nl}, \quad (3.4)$$

com

$$\vec{P}_{nl} = \varepsilon_0 N_1 (\chi_1 - \chi_0) \vec{E}, \quad (3.5)$$

onde a polarização não linear é diretamente proporcional a população do estado excitado.

Levando em consideração a dependência da população do estado excitado com a intensidade do bombeio,  $N_1 = \frac{I}{I_s}$  ( $I \ll I_s$ ), onde  $I_s$  é a intensidade de saturação da amostra na frequência do bombeio e  $I$  a intensidade na região de interferência, dada pela eq.2.6, a eq.3.5 pode ser escrita como:

$$P_{nl} = \varepsilon_0 \left( \frac{2I_B}{I_s} \right) (\chi_1 - \chi_0) E + \varepsilon_0 \left( \frac{2I_B}{I_s} \right) (\chi_1 - \chi_0) \cos qx E, \quad (3.6)$$

onde o primeiro termo é não modulado. O segundo termo, não linear e modulado, é a parte que corresponde à grade induzida pelo bombeio.

A susceptibilidade associada à parte não linear e modulada da polarização é dada por:

$$\chi_{nL}(\omega) = 2 \frac{I_B}{I_s} [\chi_1(\omega) - \chi_0(\omega)] \cos qx, \quad (3.7)$$

onde essa expressão corresponde a uma grade com a amplitude de modulação proporcional à diferença de susceptibilidade dos estados excitado e fundamental.

Na ausência do feixe de bombeio, o de prova vem descrito pela eq.3.1, com

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{1}{2} E_0 \exp[i(-k_z z - k_x x)] + c.c. \quad (3.8)$$

onde  $k_z$  e  $k_x$  satisfazem a relação de dispersão

$$k_z^2 + k_x^2 = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 (n_0^2 + \chi_0). \quad (3.9)$$

Note-se que  $k_z$  é complexo,  $k_z = k'_z + ik''_z$ , de modo que na ausência do laser de bombeio  $E_0$  é constante e a atenuação do feixe de prova é levada em conta pelo fator  $|\exp(-ik_z z)|^2 = \exp(2k''_z z)$ . Então  $-2k''_z = \alpha$ , é o coeficiente de absorção do feixe de prova.

Na presença da grade, podemos escrever:

$$E(\vec{r}) = \frac{1}{2} E_0 \exp[-i(k_z z - k_x x)] + \frac{1}{2} E_{+1} \exp[-i[k_{+1} z + (k_x + q)x]] + \frac{1}{2} E_{-1} \exp[-i[k_{-1} z + (k_x - q)x]] \quad (3.10)$$

onde  $E_{+1}$  e  $E_{-1}$  são as amplitudes das ondas difratadas em primeira ordem e  $k_{\pm 1}$  vem dado por

$$k_{\pm 1}^2 + (k_x \pm q)^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2(n_0^2 + \chi_0). \quad (3.11)$$

A intensidade difratada em  $z = l$  é, então, dada pela relação

$$I_{\pm 1} = \frac{1}{2} c \varepsilon_0 n_0 |E_{\pm 1}(l)|^2 \cdot |\exp(-ik_{\pm 1}l)|^2. \quad (3.12)$$

Podemos obter a intensidade difratada, partindo da equação de onda

$$(\nabla^2 + \left(\frac{\omega}{c}\right)^2)E = -\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \chi_{TOT} E = -\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 [\eta^2 - 1 + \chi_0 + N_1(\chi_1 - \chi_0)]E. \quad (3.13)$$

Substituindo as equações 3.7, 3.10 em 3.13, e fazendo a aproximação de amplitudes lentamente variáveis (S.V.E.A.), [3.2] ou seja:

$$\left| \frac{\partial E_n}{\partial z} \right| \ll |k_n E_n|, \quad (3.14)$$

onde  $n = (\pm 1, 0)$  e

$$|E_{\pm 1}| \ll |E_0|. \quad (3.15)$$

Chegamos então, a duas equações acopladas na propagação dos campos.

$$2ik_z \frac{\partial E_0}{\partial z} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 (\chi_1 - \chi_0) \left(\frac{2I_B}{I_s}\right) E_0 \quad (3.16)$$

e

$$2ik_{\pm 1} \frac{\partial E_{\pm 1}}{\partial z} = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 (\chi_1 - \chi_0) \left(\frac{I_B}{I_s}\right) E_0 \exp[i(k_{\pm 1} - k_z)z]. \quad (3.17)$$

Se o meio é opticamente fino tanto para o laser de bombeio como o de prova ( $|k_0''|l \ll 1$  e  $|k_{\pm 1}''|l \ll 1$ ), e a incidência ocorre em pequeno ângulo (portanto, não temos efeitos de descasamento de fase,  $|k_{\pm 1}' - k_z'|l \ll 1$ ). Integrando a equação 3.17 e impondo as condições acima, obtemos para as ondas difratadas, a seguinte relação:

$$I_{\pm 1} = \left(\frac{\omega}{2n_0c}\right)^2 |\chi_1 - \chi_0|^2 \left(\frac{I_B}{I_s}\right)^2 I_0 l^2, \quad (3.18)$$

medindo uma destas intensidades como função de  $\omega$  e normalizando temos:

$$(2n_0c)^2 \frac{I_{\pm 1}}{I_0 \left(\frac{I_B}{I_s}\right)^2 l^2} = \omega^2 |\chi_1 - \chi_0|^2, \quad (3.19)$$

### 3.2. EXPRESSÃO PARA A SUSCEPTIBILIDADE DOS NÍVEIS DE ENERGIA.25

que denominamos fator espectral da grade.

A eq.3.19, estabelece a relação entre a eficiência de difração para a ordem  $n = \pm 1$  ( $\eta_n = \frac{I_n}{I_0}$ ) e o fator espectral da grade:

$$\eta(\omega) = A\omega^2|\chi_1 - \chi_0|^2, \quad (3.20)$$

onde

$$A = \frac{I_B^2 I^2}{(2n_0 c I_s)^2}. \quad (3.21)$$

Através da eq.3.20, podemos observar que a eficiência de difração de primeira ordem do feixe de prova, parâmetro obtido experimentalmente, pode fornecer informações sobre as partes real e imaginária da susceptibilidade do estado excitado. A intensidade de bombeio em um experimento típico é mantida fixa, próxima à posição de pico da absorção a baixo sinal. O termo A é uma constante determinada a partir dos resultados do espectro da grade.

## 3.2 Expressão para a Susceptibilidade dos Níveis de Energia.

A fim de mostrar a potencialidade desta aplicação, suponha os níveis de energia representados na fig.3.2. As susceptibilidades  $\chi_0$  e  $\chi_1$  podem ser aproximadas utilizando as expressões para osciladores harmônicos amortecidos.[3.3] O módulo da diferença destas susceptibilidades em função da frequência, conforme eq.3.20, determina o espectro da grade. A fig.3.2 mostra o diagrama energético de uma molécula de corante orgânico típica, bombeada por lasers de pulsos de nanosegundos. Nesta situação somente os estados singletes são relevantes.[3.4] Estados tripletes tem tempos de vida muito longos, aproximadamente microsegundos, e transições radiativas para estes estados são proibidas por regras de seleção.[3.5]

Quando a fonte de bombeio é ligada, a molécula absorve fótons com seção de choque  $\sigma_{01}$  passando a um nível vibracional excitado  $S'_1$  (um estado de Franck-Condon) do primeiro singlete excitado e relaxa rapidamente para o seu estado vibracional fundamental,  $S_1$ . No estado  $S_1$  o corante pode sofrer transições induzidas pelo feixe de prova para um estado  $S_n$ , de mais alta energia, com seção de choque  $\sigma_{12}$ , ou para o singlete fundamental (emissão estimulada) com seção de choque  $\sigma_f$  (fig.3.2).

Como o tempo de vida de estados mais excitados é muito rápido (da ordem de alguns picosegundos) comparada ao tempo de vida de  $S_1$  (nanosegundos), somente os estados  $S_0$  e  $S_1$  tem populações apreciáveis.

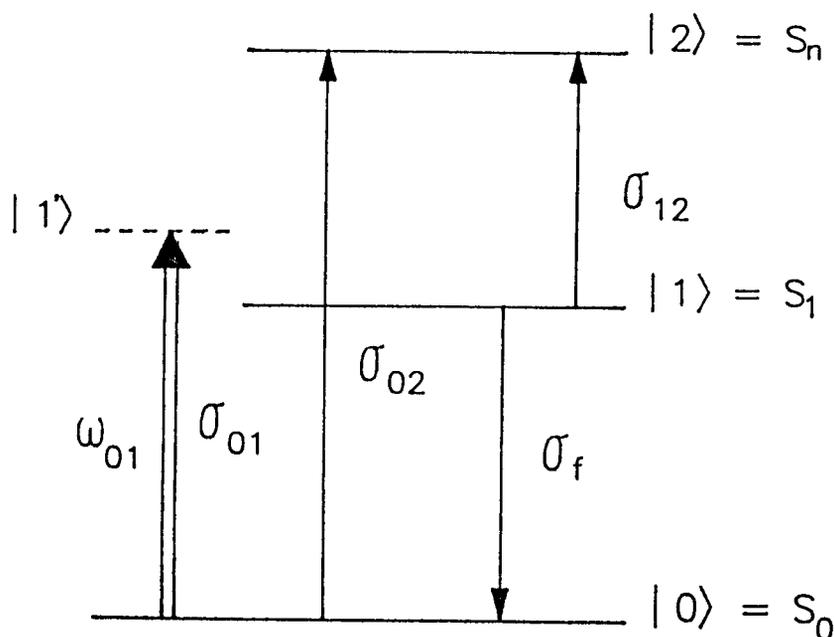


Figura 3.2: Os níveis de energia de uma molécula de corante, excitada pelo bombeio na frequência  $\omega_{01}$  e a leitura é realizada por um feixe de prova de frequência sintonizável.  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_n$  são níveis eletrônicos singletes;  $\sigma_{i,j}$  ( $i = 0,1$  e  $2$ ;  $j = 1,f$ ) onde  $f$  denomina a posição da fluorescência.

A susceptibilidade associada a uma ressonância na frequência  $\omega_0$  e largura de linha  $\gamma$  pode ser escrita como

$$\chi(\omega) = \frac{\alpha_0 n_0 c \gamma}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (3.22)$$

onde  $\alpha_0$  é o coeficiente de absorção/emissão exatamente na ressonância.

Através da eq.3.25, podemos então obter a susceptibilidade dos estados envolvidos no processo de excitação. De acordo com a fig.3.2, temos:

$$\frac{\omega \chi_0(\omega)}{n_0 c} = \frac{\alpha_{01} \omega \gamma_{01}}{\omega_{01}^2 - \omega^2 + i\gamma_{01} \omega_{01}} + \frac{\alpha_{02} \omega \gamma_{02}}{\omega_{02}^2 - \omega^2 + i\gamma_{02} \omega_{02}} \quad (3.23)$$

e

$$\frac{\omega\chi_1(\omega)}{n_0c} = \frac{\alpha_{12}\omega\gamma_{12}}{\omega_{12}^2 - \omega^2 + i\gamma_{12}\omega_{12}} - \frac{\alpha_f\omega\gamma_f}{\omega_f^2 - \omega^2 - i\gamma_f\omega_f}, \quad (3.24)$$

onde  $\omega_{jk} = \frac{2\pi c}{\lambda_{jk}}$ ,  $\gamma_{jk}$  e  $\alpha_{jk}$  são a frequência de ressonância, largura de linha e coeficiente de absorção na ressonância, da transição  $|j\rangle \rightarrow |k\rangle$ . O subscrito f refere-se a fluorescência,  $\alpha_f$  é o coeficiente de ganho na frequência  $\omega_f$  que se obteria se todas as moléculas estivessem no estado  $S_1$ .

A partir das equações 3.23 e 3.24, podemos obter o fator da grade do corante orgânico em solução (eq.3.19). Os resultados de simulações no computador desse fator, serão descritos na próxima seção.

### 3.3 Resultados da Simulação

A simulação da eq.3.19, utilizando as expressões 3.23 e 3.24 para a susceptibilidade dos níveis de energia da fig.3.2, foi obtido utilizando os seguintes parâmetros (valores próximos aos encontrados na literatura para os corantes orgânicos em solução):

$\lambda_{01} = 581\text{nm}$ ,  $\delta\lambda_{01} = 20\text{nm}$ ;  $\lambda_f = 610\text{nm}$ ,  $\delta\lambda_f = 20\text{nm}$ ;  $\lambda_{02} = 350\text{nm}$ ,  $\delta\lambda_{02} = 30\text{nm}$  e  $\delta\lambda_{12} = 40\text{nm}$ .

$(\frac{\delta\lambda_{jk}}{\lambda_{jk}} = \frac{\gamma_{jk}}{\omega_{jk}})$  e  $\frac{\alpha_{12}}{\alpha_{01}} = 1$ ,  $\frac{\alpha_f}{\alpha_{01}} = 0.7$  e  $\frac{\alpha_{02}}{\alpha_{01}} = 0.5$ .

O resultado da simulação pode ser visualizado na fig.3.3,abaixo. A fig.3.3a, mostra a parte imaginária ( $\chi''_1$ ) e a parte real ( $\chi'_1$ ) (pontilhada) da susceptibilidade do estado excitado. A fig.3.3b, mostra as partes imaginária ( $\chi''_0$ ) e real ( $\chi'_0$ ) da susceptibilidade do estado fundamental. Na região de fluorescência, a parte imaginária é de sinal oposto ao da região de absorção e a separação entre os picos positivo de um e negativo de outro é o deslocamento de Franck Condon. A Fig.3.3c. ilustra, então, o fator espectral da grade  $\omega^2|\chi_1(\omega) - \chi_0(\omega)|^2$ .

A forma espectral vai obviamente depender dos parâmetros verdadeiros do sistema de níveis.

Podemos observar que as alturas dos picos são aproximadamente proporcionais ao quadrado das seções de choque correspondentes, e que é possível determinar a seção de choque de fluorescência  $\sigma_f$  com uma precisão que melhora com o aumento da separação entre as bandas de absorção e emissão. Também posições de bandas de alta energia (no ultravioleta) podem ser determinadas usando lasers no visível.

A fig.3.4 mostra um resultado, expandido, de simulação das expressões 3.23 e 3.24, com valores dos parâmetros próximos aos obtidos para o corante orgânico Nile Blue, em função do comprimento de onda. Os parâmetros utilizados foram:

$\lambda_{01} = 625\text{nm}$ ,  $\delta\lambda_{01} = 20\text{nm}$ ;  $\lambda_f = 660\text{nm}$ ,  $\delta\lambda_f = 20\text{nm}$ ;  $\lambda_{02} = 260\text{nm}$ ,  $\delta\lambda_{02} = 20\text{nm}$  e  $\delta\lambda_{12} = 20\text{nm}$ .

$$\left(\frac{\delta\lambda_{jk}}{\lambda_{jk}} = \frac{\gamma_{jk}}{\omega_{jk}}\right) \text{ e } \frac{\alpha_{12}}{\alpha_{01}} = .2, \frac{\alpha_f}{\alpha_{01}} = 0.9 \text{ e } \frac{\alpha_{02}}{\alpha_{01}} = 0.5.$$

Na fig.3.4a são plotados as partes real (dispersão, pontilhada) e imaginária (absorção) da susceptibilidade do estado fundamental. Na fig.3.4.b são plotados as partes real (dispersão, pontilhada) e imaginária (absorção/emissão) da susceptibilidade do estado excitado e na fig.3.4c é mostrado o espectro da grade resultante. Nesta simulação as larguras de linha foram estreitadas em relação aos valores reais para melhor clareza das posições dos espectros.

### 3.4 Conclusão.

A técnica de grades transientes é altamente atraente, pois permite obter sinais livres de fundo. Pequenas variações nas populações dos níveis de energia podem ser detetadas e amplificadas até o limite de saturação do detetor.

Uma simulação simples (fig.3.3), mostra que a técnica de grades de população transientes induzidas por laser, permite fazer espectroscopia de estados excitados de materiais.

Os resultados de simulação mostram que podemos determinar as seções de choque de absorção/emissão e dispersão do estado excitado, além de poder determinar também a seção de choque de fluorescência. Posições de bandas no ultravioleta podem ser determinadas utilizando lasers no visível.

Veremos, depois, que os pontos essenciais dos resultados de simulação foram observados experimentalmente.

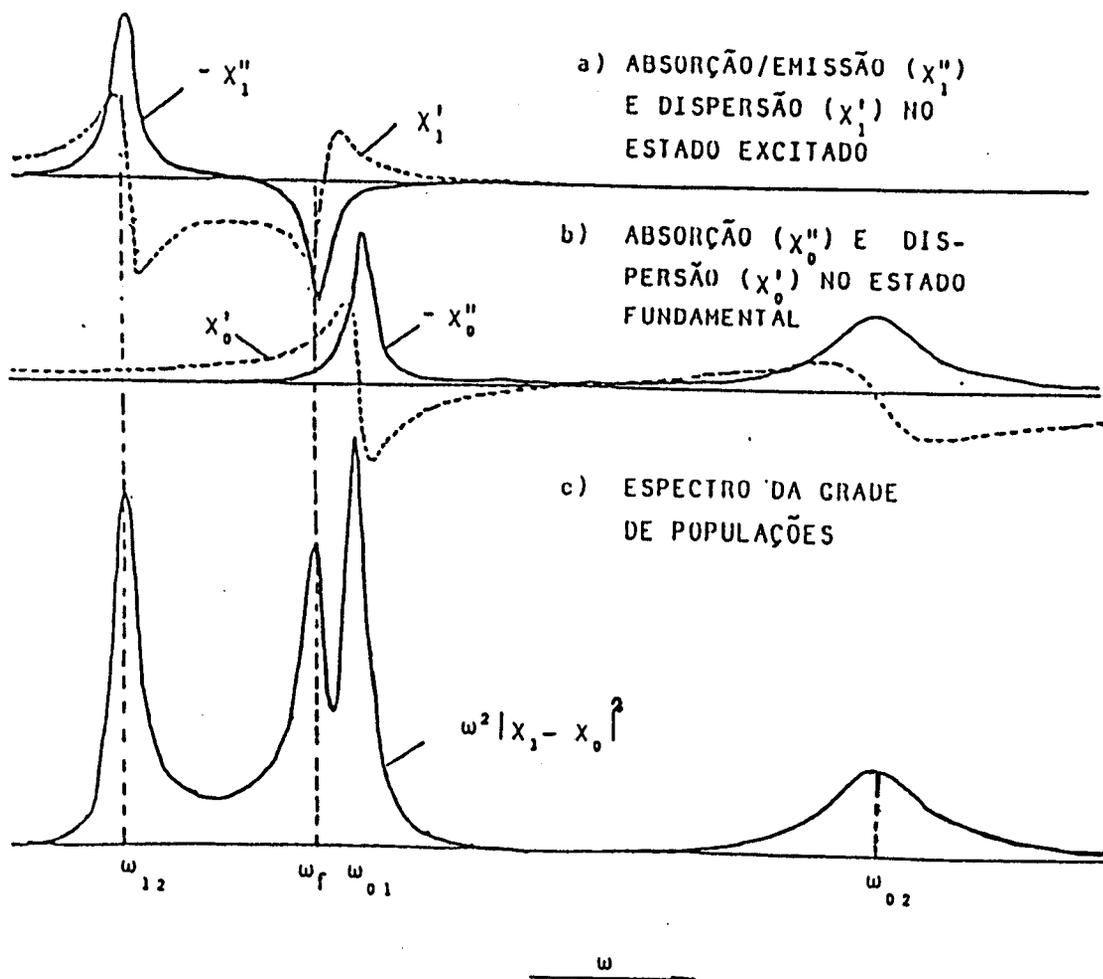


Figura 3.3: A fig.3.3. mostra os espectros de absorção/emissão e dispersão (pontilhada) dos estados excitado (a) e absorção e dispersão do estado fundamental (b), e o espectro da grade resultante (c).

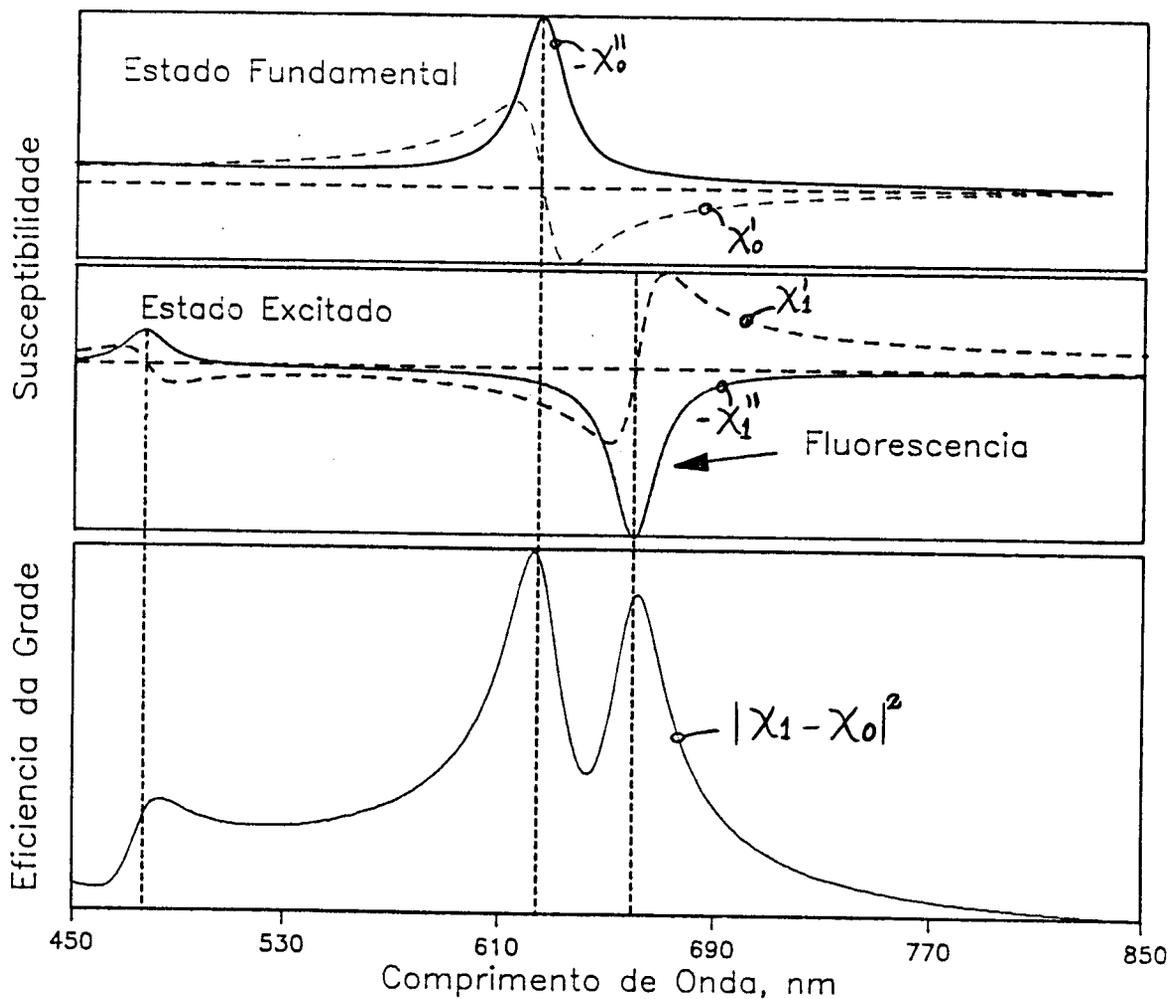


Figura 3.4: A fig.3.4. mostra os espectros de absorção e dispersão (pontilhado) do estado fundamental (a) e absorção/emissão e dispersão (pontilhado) dos estados excitado (b) e o espectro da grade resultante (c) expandidos, em função do comprimento de onda.

# Bibliografia

- [3.1] H.L. Fragnito, International Quantum Eletronics Conference, San Francisco, June (1986).
- [3.2] A. Yariv, "*Quantum Electronics*", (Third Edition, John & Sons Inc., Singapore, 1989).
- [3.3] C.J.F. Bottcher, "*Theory fo Electric Polarization*", (Elsevier, Amsterdan, 1952).
- [3.4] M. Maeda, "*Laser Dyes, Properties of Organic Compounds for Dye lasers*", (Academic Press, New York, 1984).
- [3.5] N.J. Turro, "*Molecular Photochemistry*", (Benjamin, New York, 1967).



## Capítulo 4

# Corantes Orgânicos e vidros Dopados com Elementos Semicondutores

Corantes orgânicos e vidros dopados com elementos semicondutores tem sido muito estudados nos últimos anos e recentemente tem atraído muita atenção devido aos efeitos de confinamento quântico tridimensional observado em vidros dopados com a liga semicondutora  $CdTe_xS_{1-x}$ [4.1] e devido às inúmeras aplicações dos corantes orgânicos, tais como: meio ativo de lasers sintonizáveis, amplificação e obtenção de pulsos ultracurtos, etc.[4.2]

Neste capítulo vamos apresentar alguns aspectos desses materiais, utilizados em nossas medidas.

### 4.1 Corantes Orgânicos em Soluções

Os corantes orgânicos pertencem a uma classe de substâncias que se caracterizam pela presença de ligações carbônicas duplas ( $C = C$ ) ou triplas ( $C \equiv C$ ) em sua estrutura. Formam moléculas grandes com muitos modos de vibração e emitem no visível.[4.3]

A fig.4.1 mostra as curvas de potenciais consistentes com um espectro medido para a molécula de Rodamina 6G.[4.4] As curvas de potenciais (fig.4.1a) estão em função de uma coordenada estrutural generalizada para os três primeiros estados singletes e três primeiros estados tripletes. A absorção e emissão de luz pela molécula, estão esquematizadas pelas flechas verticais (linha cheia) para cima e para baixo,

respetivamente. Os processos de desexcitação, flechas com linhas tracejadas, são muito rápidos em estados mais excitados, da ordem de alguns picosegundos, e o tempo de vida de  $S_1$  é da ordem de nanosegundos. A fluorescência de corantes orgânicos ocorre geralmente do nível vibracional fundamental de  $S_1$  para um estado vibracional excitado de  $S_0$ . [4.3,4.5]

Em equilíbrio térmico a distribuição de população nos subníveis de energia nas diversas bandas é mostrado na fig.4.1b e o espectro de absorção e emissão em função da energia é mostrado na fig.4.1c.

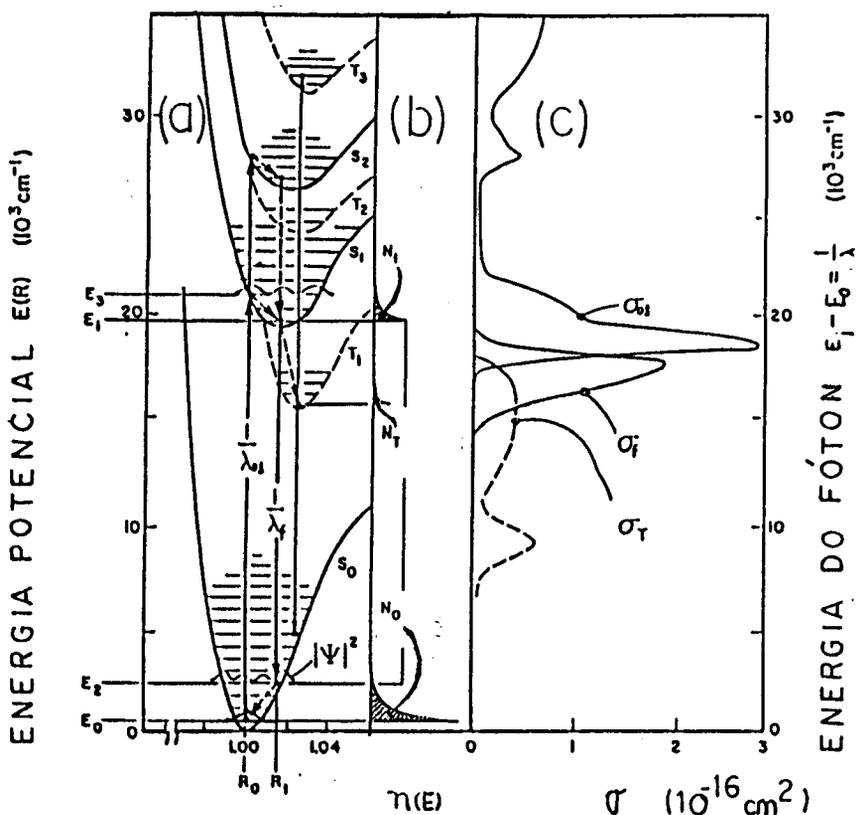


Figura 4.1: Superfícies de potenciais consistentes com o espectro medido da Rodamina 6G em solução. [4.4]

As características de propagação de pulsos de luz dependem sensivelmente dos mecanismos de relaxação de estados excitados, conversão de moléculas para o estado tripleto e propriedades do solvente. [4.6]

As ordens de grandeza das taxas de desexcitação, estão mostradas na tabela 4.1.[4.7] Nesta tabela  $\tau_r$ ,  $\tau_{rT}$  são os tempos de vida radiativos associados a fluorescência e fosforescência, respectivamente.  $K^S$ ,  $K^T$  e  $K^{ST}$  são as constantes de conversão interna entre estados de mesma multiplicidade (SS, TT) e cruzamento entre estados de diferentes multiplicidades (ST), respectivamente. O nível vibracional excitado é denotado por (\*) e  $K_\nu$  é o parâmetro de conversão vibracional.

<b>Transições Radiativas</b>			
Fluorescência	$S_1 \rightarrow S_0^*$	$1/\tau_r$	$10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$
Fosforescência	$T_1 \rightarrow S_0^*$	$1/\tau_{rT}$	$10^{-4} - 10^9 \text{ s}^{-1}$
<b>Transições não Radiativas</b>			
Conversão Interna	$S_2 \rightarrow S_1^*$	$K_{21}^S$	$10^{12} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$
	$T_2 \rightarrow T_1^*$	$K_{21}^T$	$10^{11} - 10^{12} \text{ s}^{-1}$
	$S_1 \rightarrow S_0^*$	$K_{SO}$	$10^8 - 10^{11} \text{ s}^{-1}$
<b>Cruzamento Intersistemas</b>			
	$S_1 \rightarrow T_1^*$	$K_{ST}$	$10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1}$
	$T_1 \rightarrow S_0^*$	$K_{TO}$	$10^4 - 10^6 \text{ s}^{-1}$
<b>Relaxação Vibracional</b>			
	$S_n^* \rightarrow S_n$	$K_\nu$	$10^{11} - 10^{13} \text{ s}^{-1}$
	$T_n^* \rightarrow T_n$		

Tabela 4.1: Taxas de desexcitação típicas de moléculas orgânicas em solução.

Os corantes orgânicos em soluções líquidas são as substâncias mais utilizadas como meio ativo para lasers sintonizáveis, apresentando sintonia contínua em aproximadamente 40nm. Através da troca adequada de corantes pode-se cobrir parte do ultravioleta e todo o visível, tornando esses lasers ferramentas espectrocópicas muito poderosas. Uma outra aplicação é na obtenção de pulsos ultracurtos. Os pulsos mais curtos atualmente foram obtidos utilizando um laser de Rodamina 6G, "Mode Locking" passivo, com o corante DODCI como absorvedor saturável intracavidade.[4.8]

A literatura sobre os corantes orgânicos é abundante, porém existem poucas informações sobre a dinâmica de estados excitados. Um conhecimento mais detalhado das propriedades ópticas de estado excitado seria importante, por exemplo, no desenvolvimento de novos lasers e no entendimento dos mecanismos de formação de pulsos de duração ultracurtos.

## 4.2 Vidros Dopados com Elementos Semicondutores ( $CdS_xSe_{1-x}$ )

Os vidros dopados com elementos semicondutores utilizados nesta tese consistem de inclusões do tipo  $CdS_xSe_{1-x}$ , de diâmetro médio 100 ângstrons, difundidas em matriz vítrea (borossilicatos). São obtidos comercialmente como filtros de cor tipo "Sharp Cutoff" (CORNING, SCHOTT, etc.).

A matriz vítrea é transparente desde o ultravioleta (UV), visível e infravermelho próximo; o corte no UV ocorre em aproximadamente 300nm. A absorção e as propriedades ópticas não lineares, no visível, são devidas aos microcristalitos, que ocupam um volume de cerca de 1% da composição do material.[4.9]

A energia do gap depende da fração  $x$  na liga semicondutora  $CdS_xSe_{1-x}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) e varia de 1.7 eV (Cd Se) a 3.0 eV (Cd S).[4.9]

A fig.4.2 mostra um resultado de micrografia de transmissão de elétrons (TEM) obtida com um microscópio eletrônico JEOL 100CX, do filtro de cor CS 2.61 (CORNING GLASS WORKS) reproduzida da ref.[4.10]. A figura apresenta uma distribuição aleatória de esferas escuras de diâmetro médio 100 ângstrons (microcristalitos).

O interesse nos vidros dopados com microcristalitos semicondutores tem aumentado recentemente devido a que apresentam algumas propriedades que os tornam atrativos em aplicações em dispositivos fotônicos: possuem um alto coeficiente não linear de terceira ordem, correspondendo a um índice de refração não linear ( $n_2$ ) da ordem de  $10^{-14} m^2/W$ , tempos de respostas da ordem de dezenas de picosegundos, e oferecem a possibilidade de obter gap de banda "band-gap" controlável através da estequiometria.[4.11,4.12,4.13]

Uma outra propriedade que vem despertando interesse é a obtenção de efeitos de confinamento quântico nesses materiais.[4.9] Em particular, vidros dopados com  $CdTe_xS_{1-x}$ , tem exibido efeitos de confinamento tridimensional.[4.1] Porém os filtros de cor da corning, utilizados nesta tese, não apresentam esses efeitos, devido ao grande tamanho médio de suas microestruturas.[4.10]

O método de grades induzidas por laser tem sido empregado nesses materiais para estudar, por exemplo, efeitos de formação de grades permanentes,[4.14] cuja origem parece ser comum ao efeito photodarkening,[4.15] que se relaciona aos níveis de armadilhas presentes próximo ao fundo da banda de condução. Essa técnica tem sido utilizada, também, para determinar tempos de apagamento de grade e tempos de vida de portadores.[4.16]

Uma característica importante nesses materiais é que o decaimento das grades por

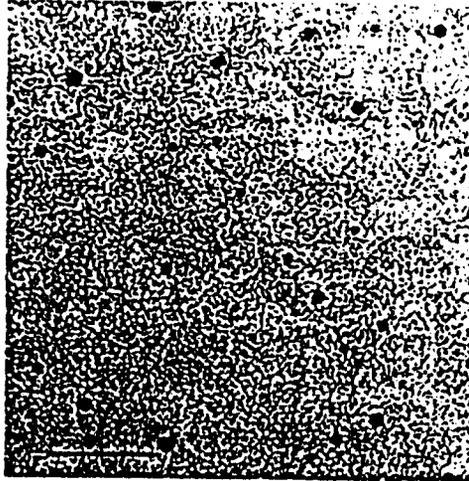


Figura 4.2: Microscopia de transmissão de elétrons (TEM) para a amostra CS-2.61 da Corning. As microestruturas aparecem distribuídas aleatoriamente (esferas escuras).[4.10]

difusão não ocorre, já que a excitação fica dentro do microcristalito. A eficiência de difração para pulsos longos, portanto, é independente do período da grade.[4.17]



# Bibliografia

- [4.1] J.A. Medeiros Neto, L.C. Barbosa, C.L. Cesar, *Appl. Phys. Lett.* 59,21 (1991).
- [4.2] L.G. Nair "*Dye Lasers*", *Prog. Quant. Electr.*, vol.7, 153 (1982). (Benjamin, INC. (1967)).
- [4.3] N.J. Turro, "*Molecular Photoquimistry*", (Benjamin, INC. (1967)).
- [4.4] B. Nikolaus, "*Dye Lasers (25 years)*", (Second Training College on Phisics and Technology of Lasers and Optical Fibers, ICCT- Tieste, January, 1991).
- [4.5] N.J. Turro, "*Modern Molecular Photoquimistry*", (Benjamin, Menlo Park, California, 1978).
- [4.6] J.B. Birks, "*Photophisics of Aromatic Molécules*", (John Wiley & Sons Ltd., London, 1970).
- [4.7] J.M.M. Rios, "*Evolução Temporal da Oscilação em Lasers de Corante Pulsado*", Tese de Mestrado, UNICAMP, 1987.
- [4.8] R.L. Fork, C.H. Brito Cruz, P.C. Becker, C.V. Shank, *Opt. Lett.* 12, 483 (1987).
- [4.9] V.S. Williams, G.R. Olbright, B.D. Fluegel, S.W. och, N. Peyghambarian, *J. of modern Optics* 35, 12, 1979 (1988).
- [4.10] N.F. Borrelli, D.W. Hall, H.J. Holland, D.W. Smith, *J. Appl. Phys.* 61 (12), 5399 (1987).
- [4.11] R.K. Jain, R.C. Lind, *J. Opt. Soc. Am.* 73, 647 (1983).
- [4.12] J.L. Coutaz, M. Kull, *J. Opt.Soc. Am.* B8, 1, 95 (1991).

- [4.13] Sérgio Tsuda, "*Comutação Óptica Ultra Rápida com Vidros Dopados com Semicondutores*", Tese de Mestrado, UNICAMP, (1991).
- [4.14] P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik, C. Flitzanis, J. opt. Soc. Am. B4, 5 (1987).
- [4.15] K.W. DeLong, A. Gabel, C.T. Seaton, G.I. teagman, J. Opt. Soc. Am. B6, 1306 (1989).
- [4.16] M. Mitsunaga, H. Shinajima, K. Kubodera, J. Opt. Soc. Am. B5, 1448 (1988).
- [4.17] R.K. Jain, Opt. Eng. 21, 199 (1982).

# Capítulo 5

## Sistema Experimental

Neste capítulo vamos apresentar o sistema experimental, desenvolvido com o propósito de realizar medidas de espectroscopia de estados excitados de materiais.

Na seção 5.1, mostramos as partes essenciais do sistema experimental (fig.5.1): o sistema óptico, as etapas de detecção de pico e aquisição de sinal pelo computador. Na seção 5.2, discutimos o procedimento experimental em si.

### 5.1 Aparato Experimental

A fig.5.1, mostra um diagrama de blocos esquematizando do sistema experimental. A,B,C e D, nesta figura, referem-se as etapas de conversão lógica de sinal, disparo do laser e sistema óptico, detecção de pico e aquisição de sinal pelo microcomputador, respectivamente.

Uma placa de aquisição de dados, Lynx AD/DA modificada (fig.5.1 e aquisição no lado esquerdo da fig.5.2), está alojada num dos compartimentos de expansão do computador NEXUS 2600, linha PC-XT (16 bits, 8 MHz) da Scopus S/A. A placa é programada para gerar pulsos, nível TTL (4.2 Volts), com taxas de repetição de 5 Hz e tempo de subida menor do que 100 nanosegundos. O pulso de saída é largo, 198 milisegundos de largura temporal e 2 milisegundos em nível baixo (0 volts). Esse sinal é convertido para a lógica CMOS, através do conversor TTL/CMOS (etapa A) e em seguida é invertido por um buffer inversor CMOS 4009.

A fig.5.2, mostra o circuito de conversão TTL/CMOS. O sinal proveniente da placa Lynx apresenta um tempo de subida rápido, porém é muito largo temporalmente, o que não é adequado para realizar o disparo do laser. A conversão foi realizada por

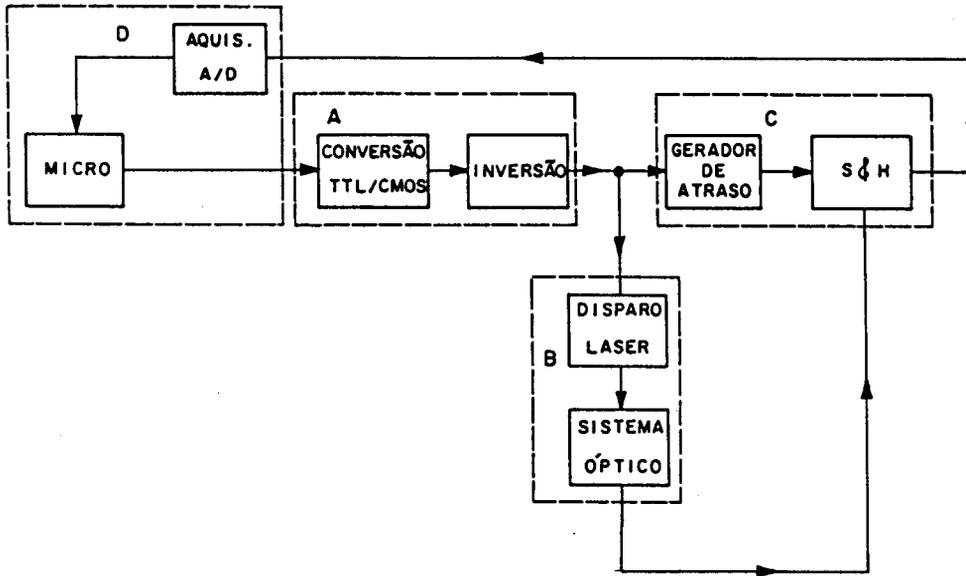


Figura 5.1: O diagrama de blocos mostra algumas etapas percorridas pelo sinal proveniente do micro: Conversão lógica (A), disparo e sincronismo do laser (B), detecção de pico do sinal (C) e aquisição (D).

ser a lógica CMOS menos sensível a ruído e serve, também, como uma etapa para o encurtamento temporal do pulso, mantendo o tempo de subida rápido.

A fig.5.3 a-d, mostra a evolução temporal do sinal de sincronismo até a saída do inversor. O sinal, nível TTL (a), é diferenciado (b) e amplificado (c) pelo transistor BC 327 da fig.5.2, na configuração de coletor comum. Na saída do inversor CMOS 4009 (d), o sinal apresenta a forma de um pulso mais estreito, 10 microsegundos de largura temporal a meia altura, nível CMOS (10 Volts), e tempo de subida menor que 100 nanosegundos. Esse sinal é dividido em dois, uma parte desse sinal é enviado a um transistor BC 337 na configuração de emissor comum (fig.5.2), que serve como fonte de corrente para o disparo do laser de nitrogênio (etapa B na fig.5.1). A outra parte é direcionada à entrada de um duplo multivibrador monoestável, CMOS 4528 (fig.5.4a), uma metade do 4528 é usada como gerador de pulsos de duração variável, sensível à transição positiva. A saída deste é injetado na outra metade do 4528, arranjada para gerar pulsos de duração variável, mas sensível à transição negativa. Desta forma, este

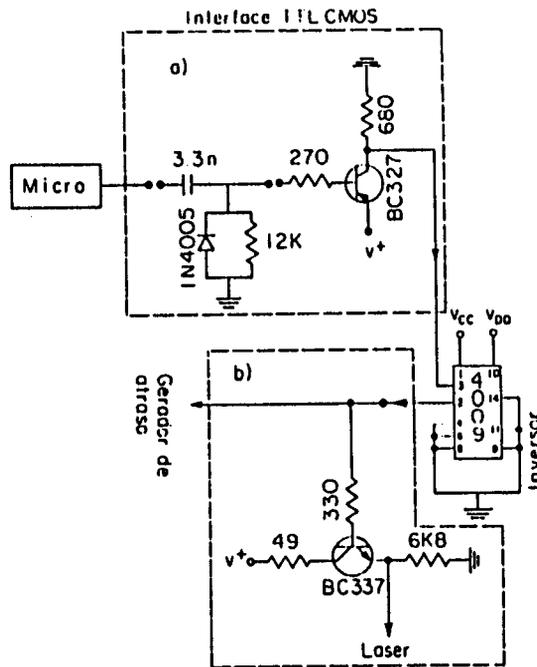


Figura 5.2: Circuito eletrônico utilizado na conversão lógica de sinal e disparo do laser.

circuito realiza as funções de gerador de pulsos com controle de atraso e de largura temporal (etapa C da fig.5.1). Os capacitores C1 e C2 e os potenciômetros R1 e R2, fazem esse controle.[5.1] Para os valores quotados na fig.5.4 o atraso podia ser variado entre 2 a 150 microsegundos e a largura do pulso entre 200 nanosegundos a 10 microsegundos.

O sinal de saída deste gerador é usado como controlador lógico de um circuito de amostragem (fig.5.4b), (Sample & Hold - LF 398), que funciona como uma janela posicionável, de forma que um sinal proveniente dos detetores D1, D2 e D3 (fig.5.6) seja amostrado em uma posição conveniente, longe de ruídos de alta frequência produzidos pelo disparo do laser, por exemplo.

O laser de Nitrogênio (Moletron, 1 MW de potência de pico, 5 Hz de taxa de repetição e 8 nanosegundos de largura temporal a meia altura e emissão em 337.1 nm), atua como agente de bombeio de dois lasers de corante sintonizáveis que funcionam em sincronismo (fig.5.5). Os lasers de corante foram montados na configuração de "grade em ângulo de incidência rasante". Um destes lasers é designado de bombeio (mais intenso), pois é agente formador da grade. O outro é chamado laser de prova,

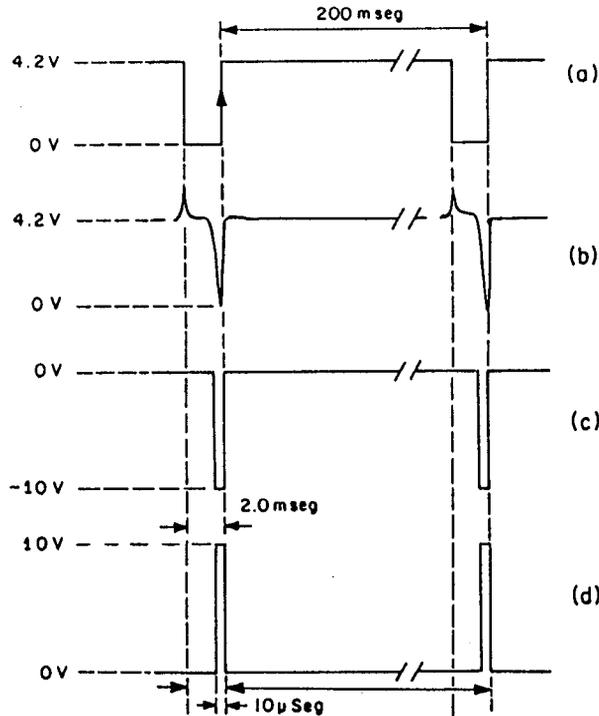


Figura 5.3: Diagrama de evolução temporal do pulso proveniente do micro durante a conversão lógica e inversão (etapa A). Esse sinal (a) é diferenciado (b), amplificado (c) e depois invertido (d).

por ser o laser que executará a leitura da grade. Estes lasers apresentam largura temporal de 5 nanosegundos e largura de linha aproximada de 0.1nm.

O laser de bombeio é dividido em dois pelo divisor (BS), com intensidades aproximadamente iguais e recombinados na amostra para induzir a grade de população. Um dos braços do interferômetro, prisma móvel (P1), é utilizado para ajustar o caminho óptico de um dos feixes e anular o deslocamento temporal entre os dois pulsos de bombeio. Para formar a grade é necessário que o atraso entre os pulsos seja menor que o tempo de coerência do laser. Isto fica garantido observando franjas de interferência. A visibilidade das franjas é adequada para obter o posicionamento ótimo do prisma. O espelho M3 está montado numa base de translação, de tal forma que com

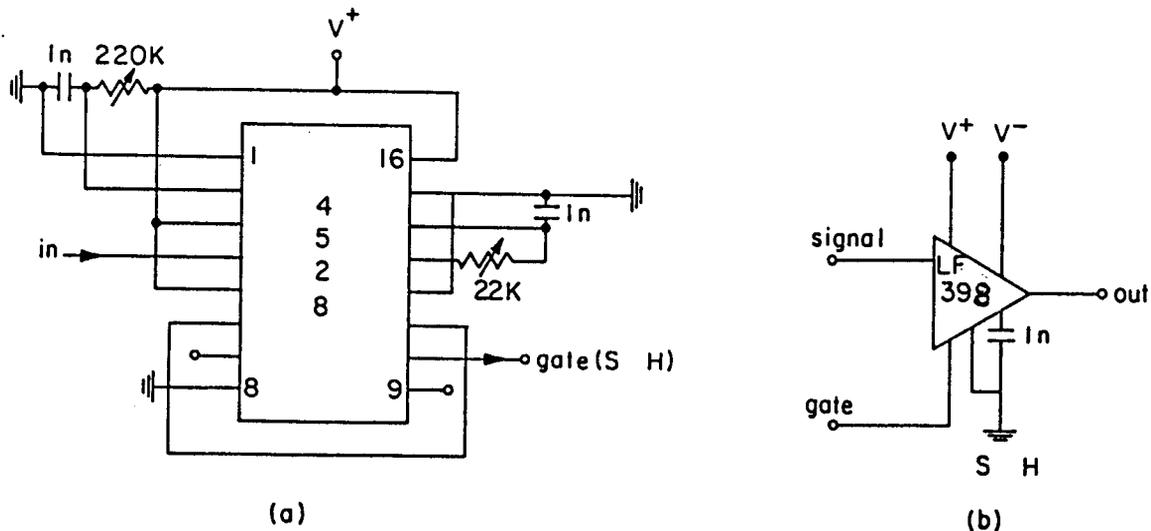


Figura 5.4: Circuito gerador de atraso (a) e esquema do circuito de amostragem (S&H) (b).

a escolha adequada da distância focal da lente ( $L$ ), tenhamos controle sobre a região de interferência e sobre o período da grade ( $\Lambda$ ).

O feixe de prova, também passa por uma linha de atraso variável (prisma P2), que compensa a diferença de caminho entre os pulsos de bombeio e o de prova. A mesma lente ( $L$ ) é utilizada para focalizar os dois feixes de bombeio e de prova no mesmo ponto. O feixe de prova é, então, difratado pela grade formada pelos feixes convergentes de bombeio. Um dos feixes de primeira ordem de difração do prova, cuidadosamente isolado da luz do bombeio e outras reflexões espúreas de luz é detetado pelo fotodiodo D3, principal sinal do experimento.

A lâmina L5 (próxima ao prova) age como divisor de feixes (reflete aproximadamente 8% da luz) e a luz refletida é dirigida a um monocromador CZERNY TURNER (CT - 130, CHROMATIX) de um metro de distância focal, com um analisador óptico multicanal (OMA) (série 1200, PRINCEPTON APPLIED RESEARCH) acoplado, para medir o comprimento de onda de prova. O monocromador dispersa o espectro, de maneira que no OMA tenhamos aproximadamente 0.02 nm/canal, e um limite de resolução de cerca de 0.1 nm.

O atraso entre o pulso do bombeio e o de prova na amostra é monitorada com

um detetor rápido (para maior clareza, na fig. 5.5 este detetor está representado por dois detetores diferentes D4 e D5) (PIN HS008 - UDT). O osciloscópio utilizado foi um TEKTRONIX 7904 de 500 MHz de largura de banda, com gaveta amplificadora 7A19 e gaveta horizontal (base de tempo) 7B80. O tempo de subida da combinação fotodiodo-osciloscópio é inferior a 1.0 nanosegundo. Para facilitar esse monitoramento foi introduzido um atraso fixo de 10 nanosegundos.

As intensidades dos feixes de bombeio e de prova, são monitoradas, respectivamente, pelos detetores D1 e D2, através de pequenas reflexões das lâminas L1 e L4. Ambos detetores apresentam a mesma resposta espectral (PIN 10 - UDT) e a qualidade transversal dos feixes de bombeio e prova é bastante melhorada, utilizando pares de orifícios ( $Ph_i$ ) em distâncias relativamente grandes. Os espelhos  $M_i$  são espelhos de alta qualidade óptica.

Os detetores D1, D2 e D3 são ligados a placa Lynx A/D (cartão CAD 10/28 LYNX TECNOLOGIA ELETRÔNICA LTDA), (fig.5.4) através circuitos de individuais de amostragem (Sample & Hold - LF 398), que retém esses sinais por um tempo longo para que seja efetuada a aquisição por parte do micro. O tempo de aquisição é de aproximadamente 20 microsegundos e o conversor tem resolução de 10 bits sendo que as tensões de entrada dos canais de leitura estão limitados valores menores ou iguais a + 4,99 volts. A placa Lynx opera normalmente com sinais analógicos de  $\pm 5$  volts. Visto que nossos sinais eram sempre positivos, modificamos a placa internamente de modo que aceitasse sinais de +5 volts aumentando assim a resolução das medidas ( $\pm 9$  bits para +10 bits). Em cada pulso laser, os sinais analógicos dos três detetores são convertidos para sinais digitais. O valor que corresponde a D3 (resposta do feixe de prova difratado) é apropriadamente normalizada pelos valores de D1 e D2, por um programa de computador e o resultado é armazenado em sua memória. Este processo é repetido para cada pulso. Geralmente, 50 pulsos foi adequado para cada comprimento de onda do laser de prova.

O comprimento de onda do laser de prova é mudado em intervalos de 0.2 a 2.0 nm. Uma região de aproximadamente 40nm pode ser varrida no experimento, para cada corante do laser de prova e, mudando o corante orgânico neste laser, podíamos cobrir uma faixa entre 450 a 670nm, para os corantes disponíveis no laboratório.

A sequência de valores para cada comprimento de onda são analisadas utilizando programas gráficos e critérios programados para identificar pontos inválidos (devido a flutuações grandes de intensidade do laser de nitrogênio, por exemplo) e médias são realizadas sobre os valores retidos. Os resultados finais são apresentados na forma de eficiência (VDS) e seção de choque da grade (corantes) versus comprimento de onda.

As listagens dos programas de aquisição, controle, leitura e análise estão apresen-

tados no apêndice B.

## 5.2 O experimento

O experimento consistia em medir a eficiência de difração de primeira ordem de um feixe de prova, fraco, sintonizável em uma grade formada por feixes, fortes, temporalmente coincidentes e derivados de um mesmo laser. Para uma dada amostra o comprimento de onda do laser de bombeio foi mantido fixo. Este comprimento de onda foi escolhido próximo ao pico de absorção no caso de corantes orgânicos e acima do gap nos vidros dopados com elementos semicondutores (VDS).

Vários materiais foram analisados mas nesta tese somente apresentamos os resultados para os corantes orgânicos Rodamina 640 e Nile Blue, e VDS: CS-2.59 e CS-2.61. A escolha destas amostras se deve ao fato de que todas elas apresentam muitas ordens de autodifração, no comprimento de onda do bombeio próximo ao pico de absorção (geralmente muito concentradas no caso dos corantes ou espessas no caso dos VDS). Estas amostras são candidatas naturais, e podem servir de alinhamento para as medidas de baixas concentrações ou transmitâncias elevadas.

No caso dos VDS a escolha de amostras com alta transmitância na região do gap depende da espessura. Esses vidros são obtidos comercialmente e com espessura nem sempre a desejável.

Os corantes são obtidos na forma de pó (EXCITON, KODAK, etc.) e foram dissolvidos em um volume conhecido de álcool etílico absoluto (MERCK S.A.). Concentrações bem conhecidas foram obtidas pesando o pó numa balança analítica de 1/100 de miligrama de precisão. As amostras foram colocadas em uma cela de espessura 0.56mm (cuidadosamente medida com um micrômetro calibrado). Trabalhamos com o corante Nile blue na concentração de 0.15 mM, o que corresponde a uma transmitância à baixo sinal do feixe de bombeio de aproximadamente 17% e, com o corante Rodamina 640 na concentração de 0.1mM e transmitância do bombeio à baixo sinal de aproximadamente 14%. Os VDS utilizados foram os de espessura 3mm, disponíveis no laboratório.

O padrão de interferência que induz à formação da grade é observado, com nitidez, através da visibilidade das franjas de interferência, ajustando a diferença de caminho óptico entre os feixes de bombeio (interferômetro fig.5.5) e observando-os em um anteparo à uma distância de aproximadamente 10m.

Na fig.5.7 mostramos o gráfico da eficiência de autodifração em função da diferença de percurso entre os feixes de bombeio, para o corante orgânico Rodamina 640 a

concentração de 0.3mM em etileno glicol. Neste gráfico a largura a meia altura fornece o valor para o comprimento de coerência do laser ( $l_c$ ) = 1mm. O tempo de coerência associado à esse comprimento  $\tau_{coer.} = \frac{l_{coer.}}{c} \approx 3ps$ , onde  $c$  é a velocidade da luz.

O feixe do laser de prova carrega junto com o comprimento de onda da emissão laser uma certa fração de ASE (Emissão Espontânea Amplificada), sendo que essa fração pode chegar a 1% quando sintonizado no pico da emissão laser mas a várias dezenas de % quando sintonizados nos extremos da faixa de ganho do laser. Para minimizar esta componente de ASE colocamos a cela em ângulo próximo ao de Brewster em relação ao eixo de oscilação da cavidade, fazendo com que a ASE realimentada pelas paredes da cela, não seja emitida na mesma direção que a emissão estimulada e também filtramos espectralmente o feixe fazendo-o incidir em um par de grades para desviar as componentes de ASE que ainda restaram.

O alinhamento do laser de corante foi realizado com o objetivo de obter uma oscilação laser nos comprimentos de onda maiores, região esta de ganho menor, o que garante um bom alinhamento e uma banda de sintonia maior. No outro extremo o ganho varia muito com o comprimento de onda e o fundo de ASE não pode ser eliminado totalmente.

Como já mencionamos o feixe de prova foi sintonizável de 450nm a 670nm, aproximadamente, através da troca adequada de corantes (Cumarinas 440, 480, 500 e 540A; Rodaminas 590, B e 640). As celas (cubetas) são de quartzo com capacidade de 5.0 mililitros e 1.0cm de caminho óptico. Em cada troca de corantes as celas foram limpas com álcool etílico.

Cada corante foi utilizado apenas na região aproximadamente plana do espectro de emissão, longe dos extremos da banda. Os corantes foram escolhidos de forma que os seus espectros tivessem uma boa sobreposição.

Um cuidado extremamente importante nestes experimentos é o atraso temporal entre os pulsos dos lasers de bombeio e de prova, que deve se manter fixo. É conhecido o fato que o atraso do pulso emitido por um laser sintonizável em relação ao pulso de bombeio (laser de N<sub>2</sub>) depende do comprimento de onda escolhido. Este efeito, chamado "Efeito  $\lambda - \tau$ " [5.2] produz tipicamente um atraso de vários nanosegundos nos extremos da curva de ganho em relação ao pico de emissão. É por esta razão que a nossa montagem experimental permite controlar o atraso entre os dois lasers de corante. O atraso entre bombeio e prova foi mantido fixo ( $\leq 1$  ns), variando o comprimento de onda de prova e monitorando a coincidência temporal para assegurar que o bombeio antecede ao prova em um tempo fixo. O efeito  $\lambda - \tau$  pode ser diminuído operando cada corante do laser de prova apenas na região central da banda de emissão.

As medidas nos VDS foram realizadas a ponto fresco. A cada ponto obtido, colocamos um anteparo em frente da amostra para diminuir o tempo de exposição a luz laser, procurando evitar efeitos inconvenientes como o photodarkening que altera o espectro de luminescência da amostra.

Os sinais dos feixes pulsados, de referência, prova incidente e difratado em primeira ordem, foram coletados a cada comprimento de onda de prova (cada ponto corresponde aproximadamente a 50 pulsos do sistema de aquisição e armazenamento de dados fig.5.6). O comprimento de onda foi variado, como descrito anteriormente, em passos de 1.0 a 2.0nm, até a completar a varredura do espectro de emissão do laser de prova. Um outro corante substitui o anterior e o experimento prossegue. Ao tratar os dados todas as trocas de corante são levadas em consideração transladando um espectro inteiro correspondente a um corante do laser de prova; de forma que os últimos pontos desse espectro coincidam com os primeiros do próximo espectro.

Os procedimentos tomados na normalização e obtenção da seção de choque complexa da grade são mostrados no apêndice A.

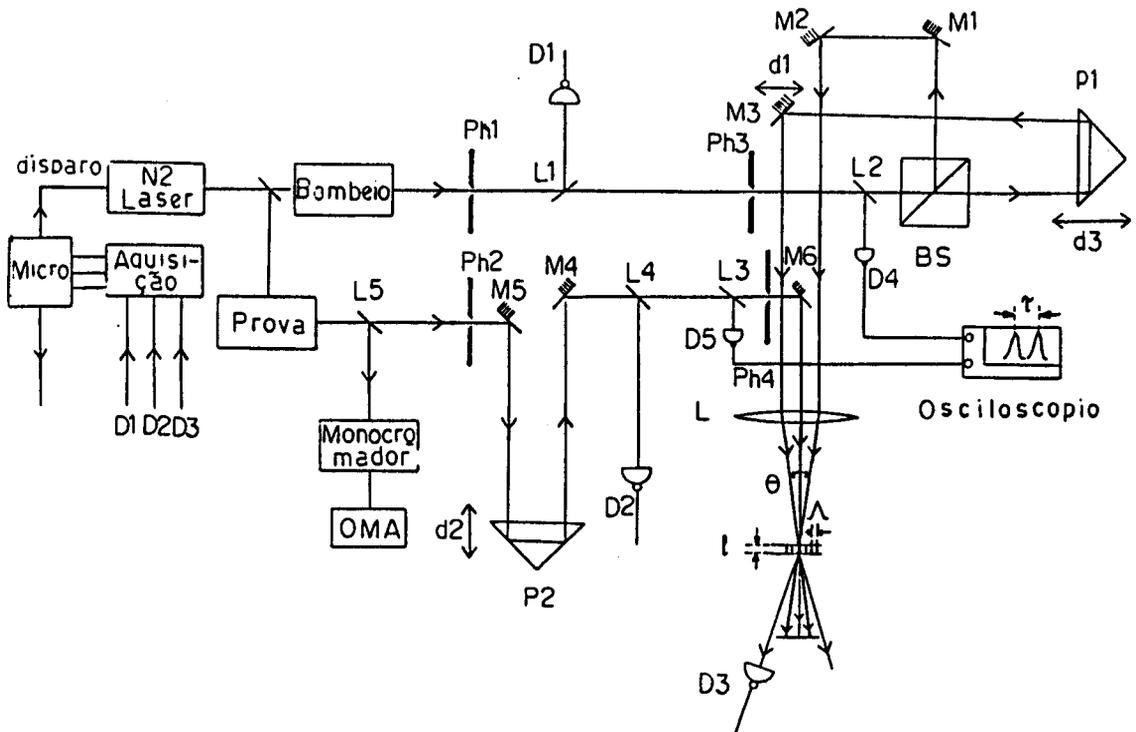


Figura 5.5: Sistema óptico utilizado no experimento.  $Ph_i$  ( $i = 1, 4$ ) (Pin Holes), realizam a filtragem espacial do feixe;  $M_i$  ( $i = 1, 6$ ) são espelhos de alta refletividade,  $L_i$  ( $i = 1, 5$ ) são lâminas de vidro que funcionam como divisores de feixes,  $D_i$  ( $i = 1, 3$ ) são detetores, e  $P_i$  ( $i = 1, 2$ ) prismas posicionáveis que fazem casamento de fase de pulsos com diferentes caminhos ópticos (os detetores  $D_4$  e  $D_5$  são na realidade o mesmo detetor, separados aqui para maior clareza).

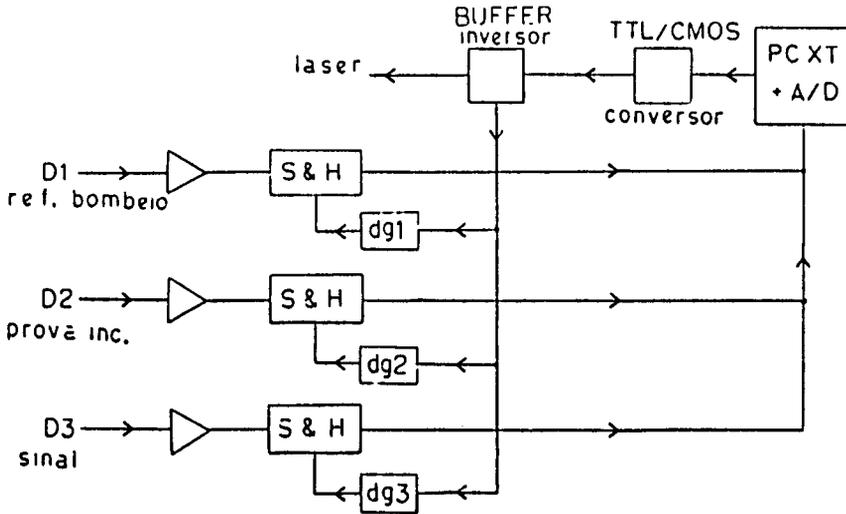


Figura 5.6: Esquema de blocos do processo de aquisição. Esquema, independente, da detecção de pico do sinal proveniente de tres detectores.  $Dg_i$  ( $i = 1, 3$ ) são geradores de atraso e  $(S\&H)_i$  ( $i = 1, 3$ ) circuitos de amostragem.

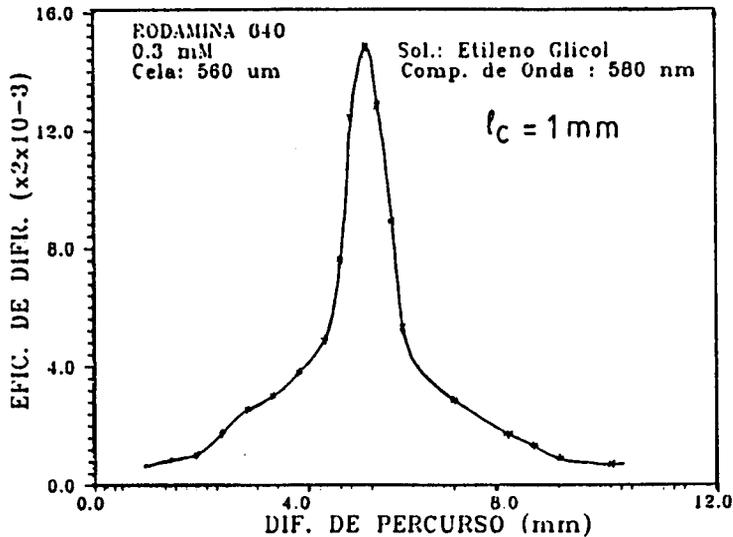


Figura 5.7: Gráfico da eficiência de autodifração em função da diferença de percurso entre os feixes de bombeio, em Rodamina 640 a 0.3mM dissolvida em etileno glicol. O comprimento de onda do bombeio utilizado foi 580nm e a espessura da amostra 0.56mm. A largura a meia altura, neste gráfico, fornece o comprimento de coerência do laser.



# Bibliografia

- [5.1] Joseph J. Carr, "*IC Timer Handbook*", (Tab Books INC.,USA, 1981).
- [5.2] J.M.M. Rios, "*Evolução Temporal da Oscilação em Lasers de Corante Pulsado*", Tese de Mestrado, UNICAMP, 1987.



# Capítulo 6

## Resultados Experimentais e Discussões

Neste capítulo vamos apresentar os resultados experimentais obtidos nos corantes orgânicos (Nile Blue e Rodamina 640) e vidros dopados com elementos semicondutores do tipo  $CdSe_xS_{1-x}$ . Esses resultados são os primeiros obtidos com esse novo método de espectroscopia de grades induzidas por laser.

### 6.1 Experimento nos Corantes Orgânicos

- a) NILE BLUE

O corante orgânico Nile Blue foi dissolvido em álcool etílico na concentração de 0.15mM. A grade nesta amostra foi escrita no comprimento de onda de bombeio a 625nm ( $16000\text{cm}^{-1}$ ), que foi mantido fixo durante o experimento, e a sua leitura foi realizada pelo feixe de prova na região de 480nm a 670nm. Quando o comprimento de onda de prova é mudado, este induz transições para estados mais excitados ou para o próprio estado fundamental através da emissão estimulada.

A fig.6.1 mostra os espectros de absorção e fluorescência, em unidades arbitrárias, em função da energia em  $\text{cm}^{-1}$ . Essa figura ressalta as posições de pico da absorção, a baixo sinal, no visível e ultravioleta e da posição de pico da fluorescência. Uma estimativa de possíveis transições que podem ocorrer no estado excitado, pode ser obtida considerando que as superfícies de potenciais dos corantes são simétricas nos estados  $S_0$  e  $S_1$  e que em estados mais excitados essas superfícies são planas. Com esta consideração a absorção no estado excitado ocorre a  $\Delta/2$  da posição de pico da

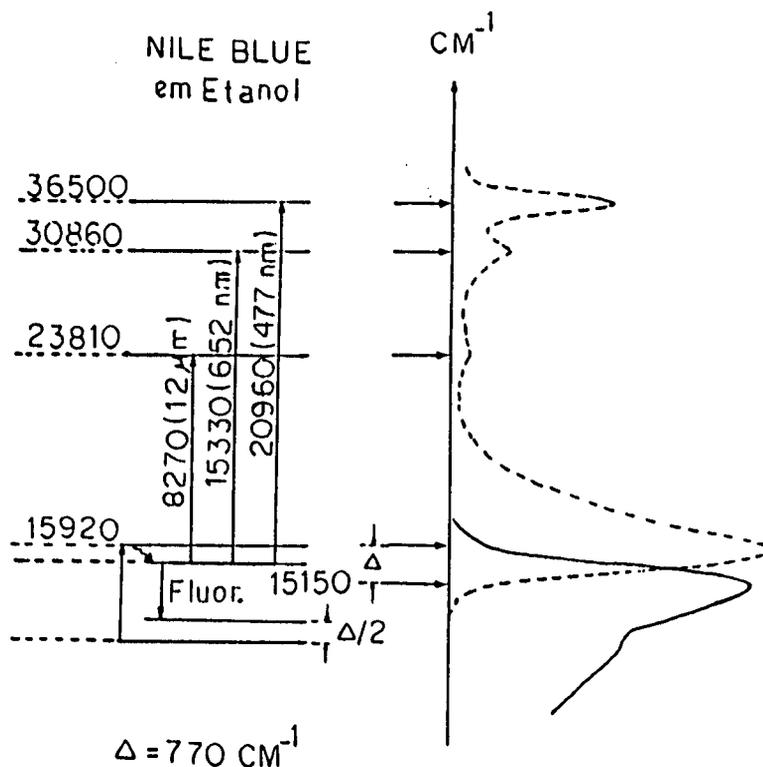


Figura 6.1: Espectros de absorção (linha tracejada) e emissão (linha contínua) em função da energia em  $\text{cm}^{-1}$ . As posições de pico em energia aparecem destacados (setas horizontais) e as possíveis transições são representadas pelas setas verticais.

fluorescência ( $\Delta$  é o deslocamento de Stokes entre os picos de absorção e emissão, que é de  $770 \text{ cm}^{-1}$  para o Nile Blue). Várias transições podem ser esperadas: em  $8270 \text{ cm}^{-1}$  (1200nm);  $15330 \text{ cm}^{-1}$  (652nm);  $20960 \text{ cm}^{-1}$  (477nm) e  $15150 \text{ cm}^{-1}$  (660nm). Dessas transições as que poderíamos verificar experimentalmente são as que ocorrem em  $20960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $15920 \text{ cm}^{-1}$  e  $15150 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem a transições no visível: absorção no estado do estado fundamental e excitado e fluorescência.

A fig.6.2 mostra o módulo do espectro de seção de choque da grade (que é proporcional à raiz quadrada da eficiência da grade) em função do comprimento de onda de prova (pontos não ligados), superposto aos espectros das seções de choque de absorção (linha tracejada) a baixo sinal, e de fluorescência (linha contínua). O valor obtido experimentalmente para a posição de pico da absorção do estado excitado foi de  $19760 \text{ cm}^{-1}$  (506nm). A diferença entre o valor experimental e estimado foi

de  $1190\text{cm}^{-1}$ . Podemos observar que o pico de absorção, correspondente ao estado fundamental, é mais estreito e a fluorescência aparece um pouco deslocada para o vermelho. Nas posições de pico (ressonâncias), a parte real do espectro da grade se

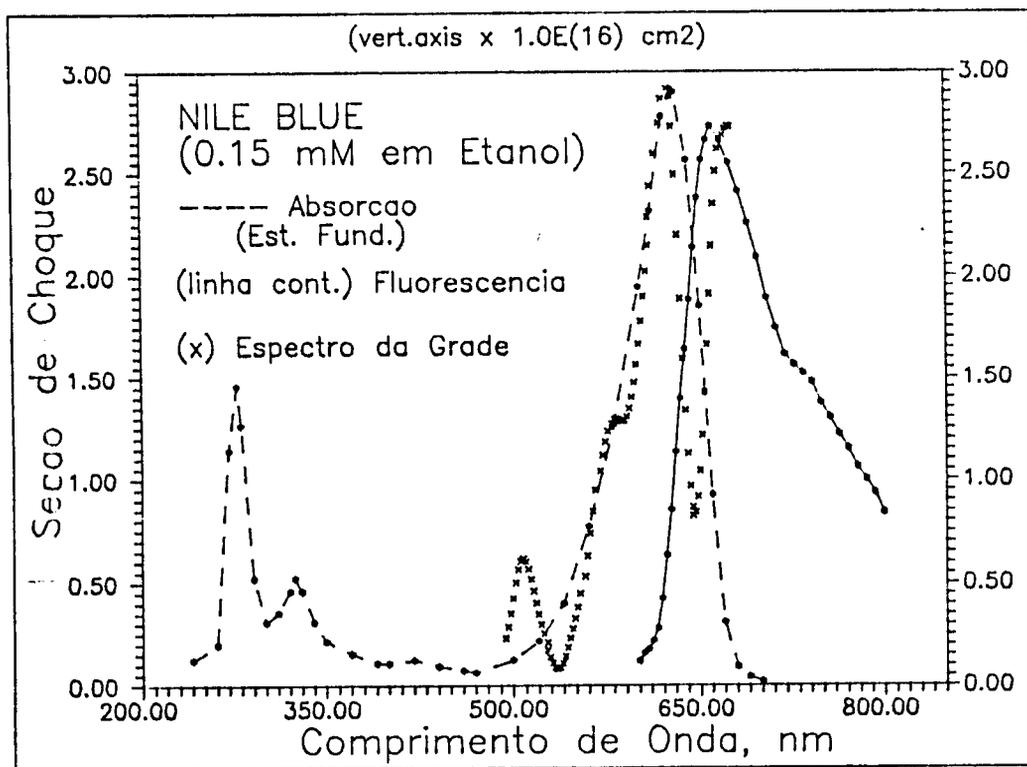


Figura 6.2: Módulo do espectro da seção de choque complexa da grade superposta aos espectros de absorção e fluorescência do corante orgânico Nile Blue dissolvido em Etanol a 0.15mM.

anula e portanto a seção de choque da grade fornece os valores das seções de choque de absorção e fluorescência.

Utilizando como parâmetro de normalização o valor da seção de choque de absorção a baixo sinal ( $\sigma_{10}$ ), no máximo de absorção, obtivemos o valor  $\sigma_{21} = 0.28\sigma_{10}$ , para a absorção do estado excitado ( $\sigma_{21}$ ) e, usando o valor medido  $\sigma_{10} = 2.9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ , obtemos finalmente  $\sigma_{21} = 0.8 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ .

A fig.6.3 mostra o espectro da grade medido e o resultado de simulação, superpostos, em função do comprimento de onda. Os parâmetros da simulação correspondem aos valores reais obtidos para o Nile Blue. As larguras de linhas foram estreitadas para melhor visualização das posições de pico dos espectros (conforme fig.3.4).

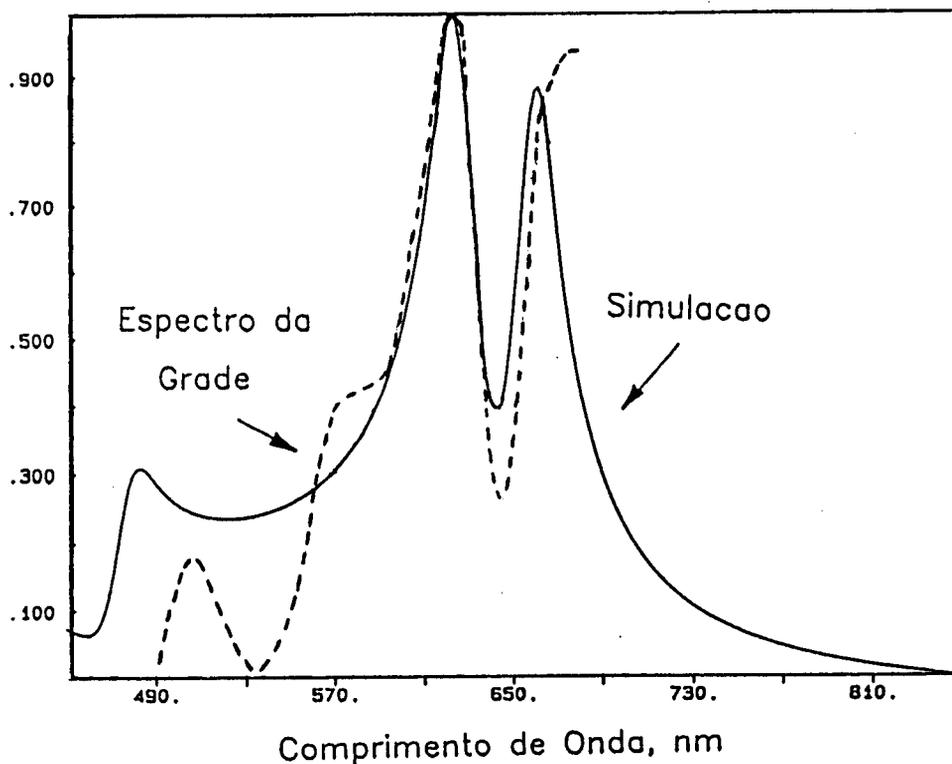


Figura 6.3: Espectro medido da seção de choque complexa da grade e resultados de simulação superpostos, expandidos, em função do comprimento de onda para o corante orgânico Nile Blue.

• b) RODAMINA 640

O corante orgânico Rodamina 640 foi dissolvido em álcool etílico à 0.1mM e o bombeio foi realizado no comprimento de onda 565nm. Os seus espectros de absorção e emissão em função da energia são mostrados na fig.6.4. Esta figura mostra a estimativa das possíveis transições que poderiam ocorrer induzidas pelo laser de prova. Em virtude desse comprimento de onda estar limitado à região de 470nm a 650nm nesse experimento, somente as transições no viável:  $20570\text{cm}^{-1}$  (486nm),  $17700\text{cm}^{-1}$  (565nm) e  $16530\text{cm}^{-1}$  (605nm) poderiam ser verificadas experimentalmente. A fig.6.5 mostra o espectro da seção de choque da grade (pontos não ligados), para a Rodamina 640 dissolvida em etanol a 0.1 mM e comprimento de onda de bombeio em 565nm ( $17700\text{cm}^{-1}$ ), superposto aos espectros das seções de choque de absorção medida com espectrofotômetro (linha tracejada) e fluorescência medido com espectrofluorímetro

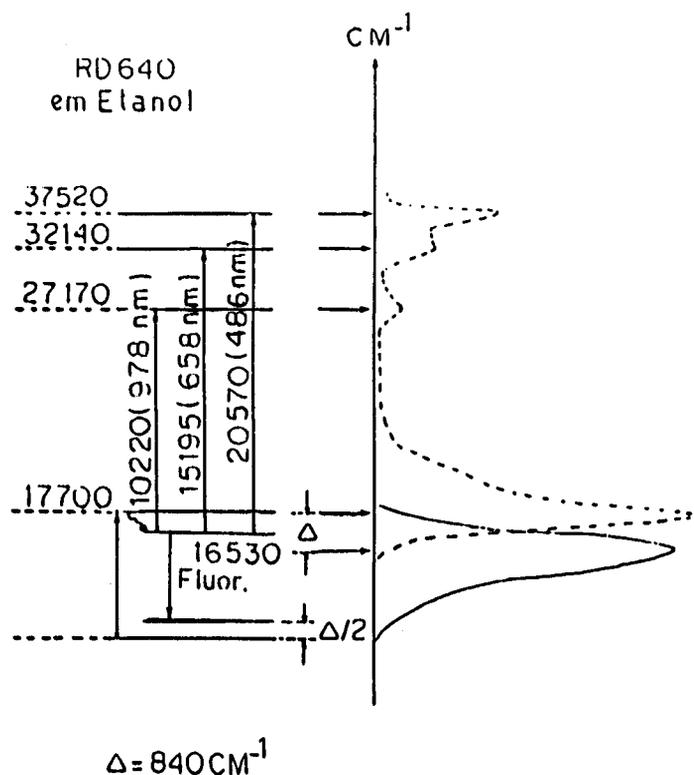


Figura 6.4: Posições de pico em unidades de energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) dos espectros de absorção e fluorescência e destaque das possíveis transições (setas verticais) na amostra Rodamina 640.

(linha contínua). O valor medido para a posição de pico correspondente a absorção do estado excitado coincide com o valor estimado,  $20570 \text{ cm}^{-1}$  (486nm). Podemos verificar também que o espectro da apresenta uma coincidência muito boa com o espectro de fluorescência, nessa região.

## 6.2 Discussões dos resultados das medidas em corantes

A discrepância observada entre os valores medido e estimado para a absorção do estado excitado, de cerca de  $1190 \text{ cm}^{-1}$ , pode ter uma explicação simples, em parte devido ao efeito da absorção elevada desloca o espectro de absorção do estado exci-

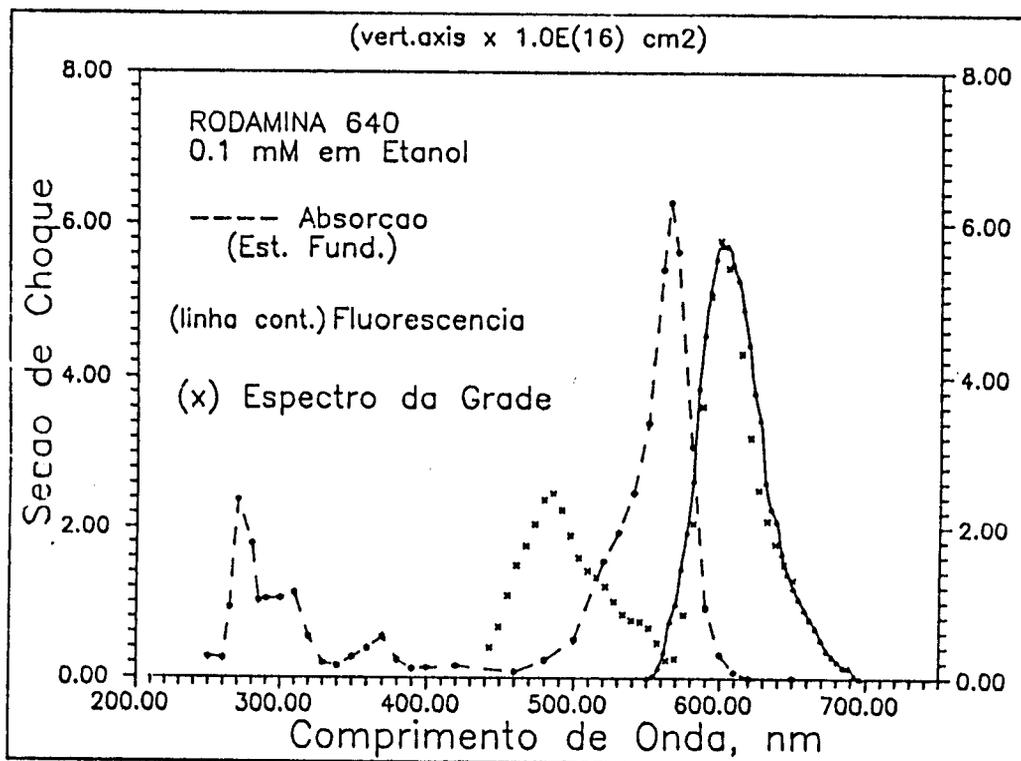


Figura 6.5: Espectros das seções de choque da grade, absorção a baixo sinal e fluorescência da amostra Rodamina 640.

tado, e em parte devido à curvatura das superfícies de potenciais.

A fig.6.6 mostra um diagrama das superfícies de potenciais de uma molécula de corante típica em função da coordenada estrutural generalizada, onde os números para as energias das transições correspondem à molécula do Nile Blue.  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_n$  são estados eletrônicos singletes. Estes estados estão superpostos por níveis vibracionais e rotacionais formando quase um contínuo. As posições de equilíbrio destes estados aparecem deslocados, sendo que esse deslocamento é maior em estados mais excitados devido a diminuição da estabilidade e participação dos elétrons  $\pi^*$  antiligantes. A molécula ao ser bombeada com fótons de energia  $h\omega_{A0}$  realiza uma transição para um nível A ( $15920\text{cm}^{-1}$  de  $S_1$ , que relaxa rapidamente para A' ( $15150\text{cm}^{-1}$ ) e, também, se a fonte tiver fótons de energia suficiente pode absorver na frequência  $\omega_{B0}$ , do ultravioleta ( $36500\text{cm}^{-1}$ ). Ao incidir um laser de prova sintonizável, pode haver transições induzidas de A'  $\rightarrow$  B' com frequência  $\omega_{B'A'}$  e de A'  $\rightarrow$  0', com frequência  $\omega_{A'0'}$ . Podemos observar que a energia correspondente a transição A'  $\rightarrow$  B ( $h\omega_{A'B}$ ) é

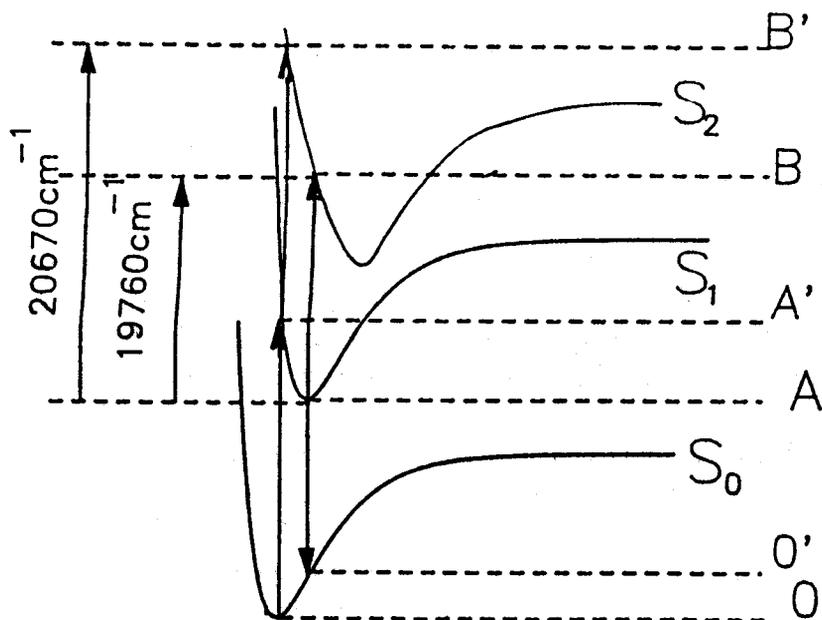


Figura 6.6: Diagrama das superfícies de potenciais de uma molécula de corante típica, em função da coordenada estrutural generalizada.  $S_i$  ( $i = 0, 1$  e  $2$ ) são estados eletrônicos singletes.

maior do que a da transição  $A' \rightarrow B'$  ( $h\nu_{A'B'}$ ). Essa diferença é devida a curvatura da superfície de potencial no estado  $S_n$ . Em nossa estimativa supomos que esse estado apresentava uma superfície de potencial plana. Portanto esse argumento simples poderia explicar o deslocamento para o vermelho da posição de pico medida, da absorção do estado excitado em relação ao valor estimado para o Nile blue.

No caso da Rodamina 640, devido a coincidência observada entre os valores medido e estimado, o efeito da absorção e o deslocamento provocado pela curvatura da superfície de potencial parece que se compensam.

Como as superfícies de potenciais são características de cada corante, isto é, podem variar de corante para corante, essas medidas poderiam fornecer informações importantes sobre a curvatura dessas superfícies.

### 6.3 Experimento em Vidros Dopados com Semicondutores do tipo $CdS_xSe_{1-x}$

Os vidros dopados com elementos semicondutores do tipo  $CdS_xSe_{1-x}$  foram obtidos comercialmente como filtros de cor da CORNING. As amostras que trabalhamos são as de referências CS-2.59 e CS-2.61, de espessura 3mm. A grade foi escrita nos comprimentos de onda de bombeio 610nm para o CS-2.59, com transmitância à baixo sinal de aproximadamente 13% e 600nm para a CS-2.61 com transmitância à baixo sinal de aproximadamente 14%. O laser de bombeio foi posicionado de forma a popular a banda de condução e a leitura foi realizada por um feixe de prova que teve o comprimento de onda mudado de 620nm a 670nm (CS-2.59) e 600nm a 644nm (CS-2.61).

Os espectros de absorção foram obtidos utilizando um espectrofotômetro PERKIN ELMER e os espectros de fluorescência foram obtidos irradiando a amostra com um laser de argônio na linha 488nm e observando o sinal de fotoluminescência emitida com um duplomonocromador (SPEX).

A fig.6.7 mostra o resultado das medidas de eficiência de difração de primeira ordem do feixe de prova, na grade, realizada na amostra CS-2.59. Os espectros de absorção (nesta figura corresponde à amostra de espessura 3mm) e fotoluminescência a temperatura ambiente aparecem superpostos e normalizados. O espectro da grade apresenta um deslocamento em relação ao espectro de fotoluminescência e estruturas na região de pico do espectro. A fig.6.8 mostra outro resultado das medidas de eficiência de difração de primeira ordem do feixe de prova realizada na amostra CS-2.61. Os espectros de absorção (amostra de 0.7mm) e fotoluminescência também aparecem superpostos e normalizados. O espectro da grade novamente apresenta um deslocamento em relação ao espectro de fotoluminescência e estruturas também são visualizadas na região de pico do espectro.

### 6.4 Discussões dos resultados das medidas com vidros dopados com semicondutores

Esses materiais apresentam grandes não linearidades associadas ao tamanho e efeitos de superfícies das microestruturas semicondutoras [6.1] Outros efeitos como a formação de grades permanentes [6.2] estão relacionados à presença de níveis de armadilha no gap dessas microestruturas.

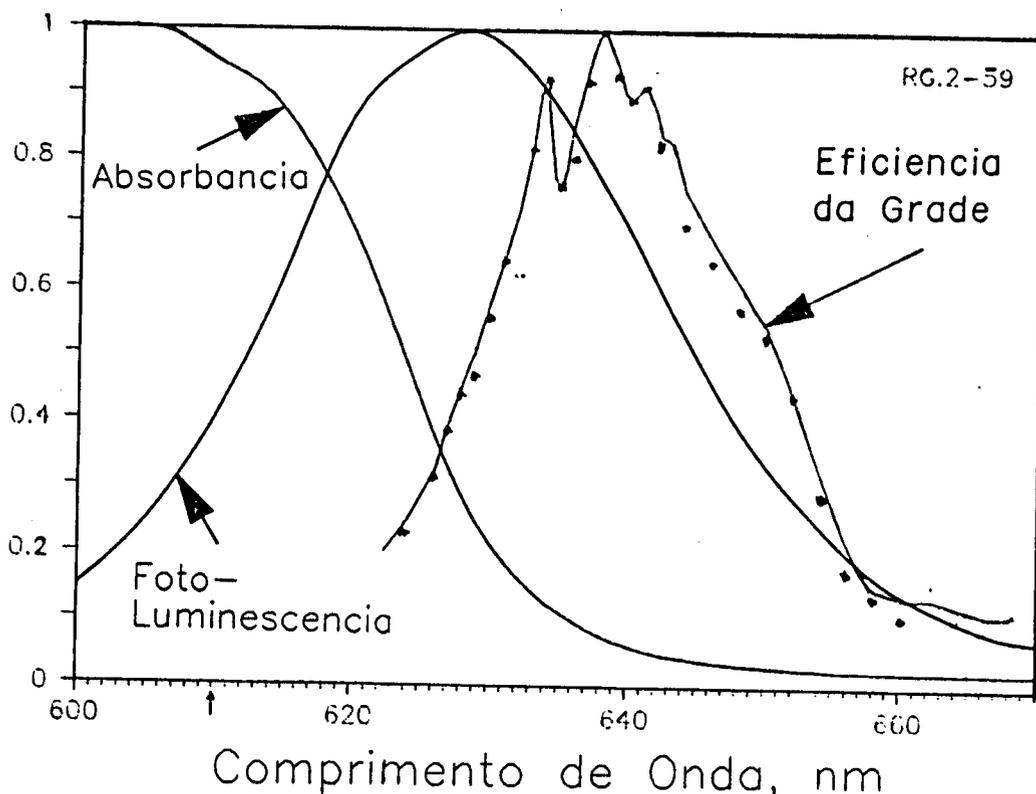


Figura 6.7: Espectros de Eficiência da grade, Absorção e Fotoluminescência em função do comprimento de onda, para a amostra CS-2.59. O comprimento de onda do bombeio foi mantido fixo em 610nm, o que para a espessura de 3mm corresponde a uma transmitância de aproximadamente 13%.

O tamanho médio dos microcristalitos (da ordem de 100 ângstrons) é muito menor que o comprimento de onda de qualquer um dos feixes de bombeio e prova. A grade criada tem um diâmetro de área de aproximadamente  $50\mu\text{m}$  com quatro a cinco períodos  $\Lambda \simeq 10\mu\text{m}$ . Nos máximos, milhares de microcristalitos estão uniformemente iluminados e, como essas estruturas não interagem entre si, devido a grande distância entre eles e por estarem imersos em um meio dielétrico que isola uns dos outros, o espectro da grade é o resultado de todas as contribuições que cada um microcristalito dá para o sinal.

Os espectros de fotoluminescências destas amostras foram obtidos através da técnica de "backscattering", incidindo a linha 488nm do laser de argônio em ângulo ( $30^\circ$ ) e o sinal emitido é colhido por um duplomonocromador. As amostras são muito

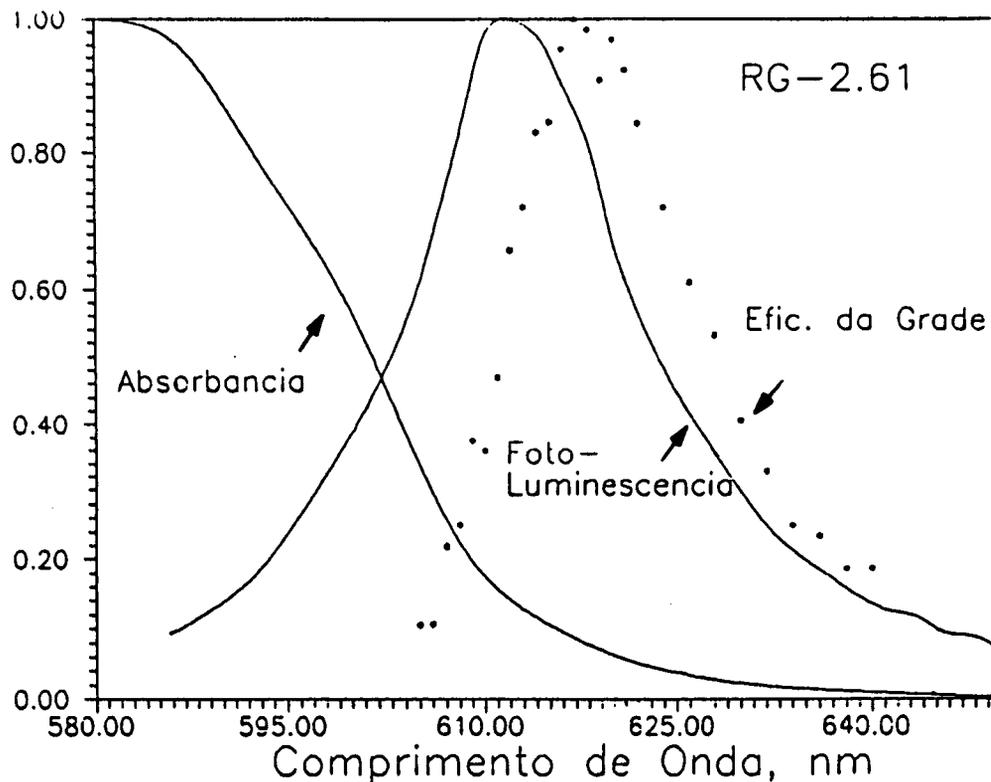


Figura 6.8: Espectros de Eficiência da grade, Absorção e Fotoluminescência em função do comprimento de onda, para a amostra CS-2.61. O comprimento de onda do bombeio foi mantido fixo em 600nm, o que para a espessura de 3mm corresponde a uma transmitância de aproximadamente 14% (o espectro de absorção mostrado nesta figura corresponde a espessura de 0.7mm com transmissão de aproximadamente 40%).

espessas (3mm) e o comprimento de onda incidente é quase todo absorvido na superfície, penetrando pouco no material (aprox.  $1000 \text{ \AA}$ ).

Parte do deslocamento entre o espectro da grade e o sinal de fotoluminescência observado se deve ao fato de que o espectro da grade não foi corrigido por re-absorção e em parte devido à níveis de armadilhas, próximos ao fundo da banda de condução. Esses níveis podem estar sendo mapeados pelo feixe de prova.

# Bibliografia

[6.1] R.K. Jain, R.C. Lind, J. Opt. Soc. Am. 73, 647 (1983).

[6.2] P. Roussignol, D. Ricard, J. Lukasik, C. Flytzanis, J. Opt. Soc. Am. B4, 1 (1987).



# Capítulo 7

## Conclusão e Expectativa

Verificamos a viabilidade da técnica de grades transientes de população induzidas por laser, para realizar espectroscopia de estados excitados de materiais. A grande vantagem desta técnica é a de obtenção de sinais livres de fundo e sua grande sensibilidade para observar sinais muito pequenos, que podem ser amplificados até o limite de saturação do sistema de detecção. Pequenas variações nas populações dos níveis de energia que não seriam detetadas pela técnica convencional de fotólise podem ser facilmente medidas com o método de grades. Cuidados devem ser tomados com a monitoração do experimento, porém constitui uma técnica simples, que pode ser automatizada para maior reproduzibilidade. Observamos que à partir de uma medida de espectro da grade, podemos obter os espectros de absorção (fundamental e excitado) e de fluorescência ou fotoluminescência.

Os pontos essenciais da técnica foram comprovados experimentalmente. Nos corantes orgânicos temos determinado as posições de picos de estados excitados e os valores de seção de choque de transições entre vários estados excitados.

Os espectros da grade aparecem deslocados em relação às posições estimadas. Em Nile Blue pode ser devido em parte a alta concentração do corante e em parte devido a curvatura das superfícies de potenciais, este efeito poderia ser usado para estudar o comportamento dessas superfícies em estados mais excitados, fato que é de grande interesse para os químicos. Em Rodamina 640 os efeitos de absorção devido a alta concentração e curvatura das superfícies de potenciais parece que se compensam, pois os espectros da grade não aparecem deslocados.

Os resultados das medidas eficiência da grade nos vidros dopados com elementos semicondutores apresentam deslocados em relação ao espectro de fotoluminescência. O deslocamento pode ser atribuído à presença de níveis de armadilhas próximos ao

fundo da banda de condução. A presença de níveis de armadilhas profundos poderia ser verificada e mapeada com um laser de prova com emissão mais para o vermelho.

Concluindo esse método novo de espectroscopia é simples porém adequado para realizar medidas de absorção (fundamental e excitado) e luminescência simultâneas com muita sensibilidade.

Este trabalho deve ser continuado para explorar ainda mais todo o potencial da técnica de grades, com medidas à baixas concentrações. Vários estudos de dinâmica poderiam ser realizados variando o atraso temporal entre o laser de bombeio e o pulso de prova, como exemplo, a dinâmica temporal de espectros de fotoluminescência dos vidros dopados com microcristalitos semicondutores e o mapeamento dos níveis de armadilhas. Uma modificação que poderia acelerar a aquisição de dados seria utilizar uma lâmpada de Flash de nanosegundos para realizar a leitura da grade e um OMA (Analisador Óptico multicanal) para colher o espectro da grade inteiro de uma só vez.

## APÊNDICE A

### Normalização e Espectro da Grade (para o caso dos corantes orgânicos)

Neste apêndice mostramos o procedimento seguido para a normalização do espectro e obtenção da seção de choque da grade.

A eficiência de difração de primeira ordem do feixe de leitura verdadeira ( $\eta(\omega)$ ) é dada pela expressão:

$$\eta(\omega) = \frac{D_2}{D_1 b}, \quad (.1)$$

onde  $D_1$  e  $D_2$  são, respectivamente, os sinais nos detetores dos feixes de prova incidente e difratado. O detetor  $D_1$  mede o sinal do feixe de prova incidente refletido por uma lâmina de vidro(8%) que funciona como um divisor de feixe (L4 na fig.5.5) e  $b$  é um parâmetro de correção.

A eficiência da grade dada pela expressão 3.19 pode ser reescrita como:

$$\eta(\omega) = \left(\frac{\omega}{n_0 c} |\chi_1 - \chi_0|\right)^2 y^2, \quad (.2)$$

onde  $y = \frac{I_B l}{2 I_S}$ .

Supondo que no pico de absorção do estado fundamental ( $\omega_1$ ),  $\chi_1 \approx 0$  (susceptibilidade do estado excitado) e  $\chi'_0 \approx 0$  (parte real da susceptibilidade do estado fundamental), podemos escrever:

$$\eta(\omega_1) = \left| -\frac{\omega_1}{n_0 c} \chi''_0 \right|^2 y^2 = a, \quad (.3)$$

onde  $a$  é o valor experimental do espectro da grade na posição do bombeio,  $n_0$  é o índice de refração de fundo,  $c$  a velocidade da luz e  $\chi''_0$  é a parte imaginária da susceptibilidade do estado fundamental. Portanto, na posição  $\omega_1$ ,  $\eta(\omega_1) = \alpha(\omega_1)^2 y^2 = a$ , onde  $\alpha(\omega_1)$  é o valor do coeficiente de absorção nesta posição.

O termo  $y$  pode ser calculado a partir dos dados experimentais. Seja  $C_0$  a concentração da amostra nas medidas de absorção à baixo sinal e  $C_1$  a concentração da amostra utilizada nas medidas de espectros da grade. Como  $\alpha(\omega_1) = C_1 \sigma_0$ , onde  $\sigma_0$

é a seção de choque de absorção a baixo sinal ( $\sigma_0 = \frac{a\alpha}{C_0}$ ), podemos escrever:

$$y^2 = \frac{a}{\left(\frac{C_1 a \alpha}{C_0}\right)^2}, \quad (.4)$$

se  $C_1 = C_0$ , obtemos:

$$y^2 = \frac{a}{\alpha_0^2}. \quad (.5)$$

O módulo da seção de choque da grade em função da frequência é dada, então, por:

$$|\sigma_1(\omega) - \sigma_0(\omega)| = (\eta(\omega))^{1/2} (C_1 y)^{-1}, \quad (.6)$$

onde  $\sigma = \sigma' + \sigma''$  (soma das contribuições das partes real e imaginária do espectro da grade) e  $y$  é dado pela eq.4 (admitindo que  $a$  e as concentrações  $C_0$  e  $C_1$  sejam conhecidas).  $C_1$  na eq.6 é expresso em  $Cm^{-3}$ .

O espectro da grade é normalizado à posição de pico da absorção à baixo sinal e o módulo da seção de choque da grade é obtido em termos de parâmetros conhecidos e da eficiência de difração verdadeira do feixe de prova na grade (eq.1).

## APÊNDICE B

### PROGRAMAS:

Neste apêndice apresentamos as listagens dos programas utilizados para controle do experimento. Os programas foram desenvolvidos com a utilização do software QUICK BASIC. A aquisição e armazenamento de dados foi realizada pela placa AD/DA LYNX (LYNX TECNOLOGIA ELETRÔNICA), através do programa WAD-PRTST.BAS desenvolvido para essa aplicação específica. A leitura é realizada pelo programa LERRND.BAS e a apresentação gráfica (smoothing, etc.) foi realizada através software ASYST.

# Programa:

```

*****
*****
***** PROGRAMA PARA AQUISIÇÃO DE DADOS DE DEBORA *****
*****
***** NOME DE PROGRAMA WADPCIST.DAS *****
*****
*****
*****
DEFINT A-B, I-N

***** AS SEGUINTE-CONST- DEFINEM PARAMETROS QUE HAQ MUDAR FREQUENTEMENTE ***
***** PARA MUDA-LOS DEVE-SE MUDAR O VALOR NA -CONST- *****
***** UMA MUDANCA NA -CONST- AUTOMATICAMENTE MUDA OS DADOS EM TODA PROBLEMA *****

CONST LAMBDA = 670 ***** LAMBDA DE TUBO (nm) *****
CONST EXCOR# = "NITEBLUE" ***** CORRENTE DE EXPERIMENTO *****
CONST LASCOR# = "RHODAMINE 0" ***** CORRENTE DO LASER DE BORRITO *****
CONST LASSCOR# = "RHODAMINE 640" ***** CORRENTE DO LASER DE SONDIA *****
CONST MULT# = 100 ***** PROPRIETARIO DE DEBORA *****

TYPE paramsad
  DAT AS STRING * 20 ***** DATE 2021 = 50 JUN 17
  TIM AS STRING * 10 ***** TIME 1107 = 14 hrs 7 min
  XCOR1 AS STRING * 20 ***** POSICAO DO EXPERIMENTO
  XCOR2 AS STRING * 20 ***** CORRENTE DO LASER DE BORRITO
  XCOR3 AS STRING * 20 ***** CORRENTE DO LASER DE SONDIA
  SLANS AS STRING * 4 ***** LAMBDA DE SONDIA
  SNaq AS STRING * 4 ***** # AQUISIÇÕES
  SNd AS STRING * 2 ***** # DETECTORES
  SNUMREC AS STRING * 6 ***** # DE RECORDS
  SMedia1 AS STRING * 8 ***** Medias - Opcional
  SMedia2 AS STRING * 8
  SMedia3 AS STRING * 8
  RECN# AS STRING * 32 ***** NOME DO RECORD
  BINDAT# AS STRING * 32 ***** NUM. DO DATA FILE
  CMT1 AS STRING * 80 ***** COMENTARIOS ESPECIAIS
  CMT2 AS STRING * 80
  CMT3 AS STRING * 80
      'S INICIAL GERALMENTE INDICA UM STRING
      'DE UMA VARIÁVEL NUMÉRICA
END TYPE

DIM prms AS paramsad
DECLARE SUB FARO (Naq, LAMBDA)
DIM a(1 TO 3, 1 TO 100), b(1 TO 3, 1 TO 100), ab(1 TO 3, 1 TO 100)
DIM c(1 TO 3, 1 TO 100)
DIM ganho(1 TO 3), CSUM(1 TO 3), Vmedio(1 TO 3)

** DATA - READ ABAIXO ESTAO VALORES INICIAIS PODENDO MUDAR DATA VOLS **

DATA 590,50,3
READ LAMBDA, Naq, nd

NEWINPUTS: C1S ***** ROTULA(LABEL) PARA COMECAR NOVA AQUISIÇÃO

LOCATE 2, 13
PRINT " ENTRADA DE PARAMETROS ORDEN ( LAMBDA DE SONDIA E # DE AQUISIÇÕES )"
LOCATE 3, 20
PRINT "APORTE <RETURN> PARA MANTER O MESMO VALOR"

```

# Programa:

```

LOCATE 4, 15
PRINT "CASO CONTRARIO INPUT NOVO VALOR E APERTE A TECLA"
x$ = SPACE$(5)

LOCATE 8, 1
PRINT " INPUT COMPRIMENTO DE ONDA DE SONDA(Lamb): " VALOR PRESENTE = "; Lamb$: x$
LOCATE 12, 1
PRINT "INPUT # DE AQUISICOES (MAX 100); VALOR PRESENTE = "; Naq: x$
LOCATE 16, 1
PRINT " INPUT # DETETORES = "; nd: x$

LOCATE 8, 74
CLAMB$ = STR$(LAMB$)
INPUT ; dum$
IF dum$ = "" THEN
    LAMB$ = VAL(CLAMB$)
ELSE
    LAMB$ = VAL(dum$)
END IF

LOCATE 12, 64
CNaq$ = STR$(Naq)
INPUT ; dum$
IF dum$ = "" THEN
    Naq = VAL(CNaq$)
ELSE
    Naq = VAL(dum$)
END IF

LOCATE 16, 64
CNd$ = STR$(nd)
INPUT ; dum$
IF dum$ = "" THEN
    nd = VAL(CNd$)
ELSE
    nd = VAL(dum$)
END IF

CLS
SP$ = SPACE$(1)
LOCATE 2, 17
PRINT "*****  PARAMETROS ESCOLHIDOS  *****"

LOCATE 5, 35: PRINT "COMPRIMENTO DE ONDA (Lamb$) "; SP$: LAMB$
LOCATE 5, 1: PRINT "NUMERO DE AQUISICOES (Naq)"; Naq
LOCATE 9, 1: PRINT "NUMERO DE DETETORES (nd) "; SP$: nd
LOCATE 9, 35: PRINT "FATOR MULTIPLICATIVO(Mult) "; SP$: MULT
LOCATE 13, 1: PRINT "COMPRIMENTO-ONDA-CORANTE "; LAMB$
LOCATE 16, 1: PRINT "CORANTE BOMBETO-"; SP$: LASPCOR$
LOCATE 16, 35: PRINT "CORANTE DO SONDA "; SP$: LASSCOR$
LOCATE 18, 10: PRINT "CORANTE DO EXPERIMENTO <<< "; EXPCOR$ " >>>"
LOCATE 20, 3: PRINT STRING$(60, "*"); LOCATE 24, 3: PRINT STRING$(60, "*")
LOCATE 21, 4: PRINT "PARA MUDAR DADOS DA TECLA <Esc> <SPACE> PARA CONTINUAR"
LOCATE 22, 4: PRINT "PARA MUDAR PARAMETROS NAS -CONST- <CONTROL/BR>"

QC$ = INPUT$(1)
IF QC$ = CHR$(27) THEN GOTO NEWINPUT$
CLS

q = 5! / 1023!
***** FATOR DE CONVERSAO DEI PARA VOLTI *****

```

## Programa:

```

OUT &H2D3, &H34          ?PROGRAMA MOD0 2 PARA CANAL 0
OUT &H2D3, &H74          ?PROGRAMA MOD0 2 PARA CANAL 1
OUT &H2D0, &H51          ?CONT.LO: ESCREVE O USO
OUT &H2D0, &H9           ?          ESCREVE DEPOIS O HSB
OUT &H2D1, MULTK        ?CONT.1 EM SERIE COM CONT.0
OUT &H2D1, &H0

?          ***** LOOPS DE AQUISICAO *****

FOR j = 1 TO Naq
DO
ks = INP(&H2D5) AND &H10          ?**** TESTA FLIP-FLOP PARA ***
LOOP UNTIL ks <> 0
FOR i = 1 TO nd
OUT &H2D7, 4B + i              ?***** ESCOLHA CANAL DE ENTRADA *****
a(i, j) = INP(&H2D4)           ?***** LER MENOS SIGNIFICATIVO *****
b(i, j) = INP(&H2D5)           ?***** LER MAIS SIGNIFICATIVO *****
NEXT i
PRINT j;
NEXT j

?***** FIM DE AQUISICAO *****
LOCATE 8, 12
PRINT "***** AQUISICAO DE DADOS COMPLETADA *****"

?***** CALCULO 10 BIT VALOR DE A-D *****
FOR idet = 1 TO nd
FOR jaq = 1 TO Naq
ab10(idet, jaq) = 256 * (b(idet, jaq) AND 3) + a(idet, jaq)
NEXT
NEXT

?***** impressao de dados na tela: *****
LOCATE 12, 15
PRINT "QUER IMPRIMIR DADOS NA TELA (Y/N) ";
x$ = INPUT$(1)
IF UCASE$(x$) = "Y" THEN
LOCATE 15, 15
PRINT "QUER CONVERSAO A VOLTS (Y/N) OU DADOS CRU"
w$ = INPUT$(1)
IF Naq > 50 THEN npr = 50: ELSE npr = Naq
CLS
IF UCASE$(w$) = "Y" THEN
PRINT "          ***** VOLTAGENS MEDIDAS *****"
FOR idet = 1 TO nd
FOR jaq = 1 TO npr
PRINT USING "##.####"; ab10(idet, jaq) * q5
NEXT
PRINT : PRINT
NEXT
ELSE
PRINT "          ***** 10 BIT VALORES DO A-D *****"
FOR idet = 1 TO nd
FOR jaq = 1 TO npr
PRINT USING "#####"; ab10(idet, jaq);
NEXT
PRINT : PRINT
NEXT
END IF
END IF

```

# Programa:

```

***** calculo das medias: *****
FOR idet = 1 TO nd
  CSUM(idet) = 0
  FOR j = 1 TO Naq
    CSUM(idet) = CSUM(idet) + ab10(idet, j)
  NEXT j
  CSUM(idet) = CSUM(idet) / Naq
NEXT

***** imprime as medias: *****
LOCATE 24, 5
IF UCASE$(w$) = "Y" THEN
  PRINT "MEDIAS DE VOLTAGENS MEDIDAS      ":
  FOR idet = 1 TO nd
    PRINT USING "###.###"; CSUM(idet) * q;
  NEXT
ELSE
  PRINT "MEDIAS DOS VALORES DOS A-D's ":
  FOR idet = 1 TO 3
    PRINT USING "###.##"; CSUM(idet);
  NEXT
END IF
**** fim da impressao *****

**** congela a tela para dar tempo para ler: ****
LOCATE 23, 16
PRINT "**** APERTE UMA TECLA PARA CONTINUAR ****"
DO WHILE INKEY$ = "": LOOP

**** secao de armazenamento dos dados: *****
CLS
LOCATE 10, 10
PRINT "***** QUER ARQUIVAR OS DADOS (Y/N)*****"
QA$ = INPUT$(1)
IF UCASE$(QA$) = "Y" THEN
  CALL EARQ(Naq, LAMBS)
END IF

**** Nova aquisicao: *****
CLS
LOCATE 12, 20: PRINT "QUER COMECAR UMA NOVA ADQUISICAO (Y,N)      ":
QC$ = INPUT$(1)
IF QC$ = CHR$(89) OR QC$ = CHR$(121) THEN GOTO NEWINPUTS

```

END

```

DEFINT A-B, I-N
SUB EARQ (Naq, LAMBS)
  SHARED pms AS paramсад
  SHARED CSUM()
  SHARED a(), b(), ab10()
  SHARED c()
  SHARED nd

```

# Programa:

```

STATIC NEWRECORD
STATIC NUHREC
STATIC RNDFLNM$
STATIC BINDAD$

NEWRECORD = NEWRECORD + 1
CLS
IF NEWRECORD > 1 THEN
  LOCATE 2, 10
  PRINT "NOME DO ARQUIVO DE PARAMETROS E : "; RNDFLNM$, " QUER BINDAR? (Y/N) ";
  QC$ = INPUT$(1)
  IF QC$ = CHR$(89) OR QC$ = CHR$(121) THEN NEWRECORD = 1
END IF
IF NEWRECORD = 1 THEN
  LOCATE 2, 12
  PRINT "NOME DO ARQUIVO DE PARAMETROS : C:\QB45\DADOS\          .PRM",
  LOCATE 2, 58
  INPUT "", RNDFLNM$
  RNDFLNM$ = "C:\QB45\DADOS\" + RNDFLNM$ + ".PRM"
END IF
LOCATE 4, 10
PRINT "O nome do arquivo de dados ANTERIOR foi:", BINDAD$
LOCATE 5, 3
PRINT "Nome do novo arquivo de DADOS BINARIOS?: C:\QB45\DADOS\          .BIN".
LOCATE 5, 58
INPUT "", BINDAD$
BINDAD$ = "C:\QB45\DADOS\" + BINDAD$ + ".BIN"
prms.BINDATFL = BINDAD$

OPEN RNDFLNM$ FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(prms)
OPEN BINDAD$ FOR BINARY AS #2

LOCATE 7, 20: INPUT "DATE=", d$ "***** DATA - VER TIPO DE COMENTARIO *****"
prms.DAT = d$
LOCATE 8, 20: INPUT "TIME=", T$ "***** HORAS- MINUTOS - VER COMENTARIO ***"
prms.TIM = T$
LOCATE 10, 10: INPUT " AMOSTRA DO EXPERIMENTO ? ", XC1$
prms.XCOR1 = XC1$
LOCATE 11, 10: INPUT " LASER DE IONHEIO ? ", XC2$
prms.XCOR2 = XC2$
LOCATE 12, 10: INPUT " LASER DE PROVA ? ", XC3$
prms.XCOR3 = XC3$
LOCATE 15, 10: INPUT " NOME DESTA RECORD? :", RN$
prms.RECNM = RN$
LOCATE 20, 1: PRINT " ENTRE 3 COMENTARIOS (ATE 80 CARACTERES CADA):"
LOCATE 21, 1: INPUT " 1)", CM$
prms.CMT1 = CM$
LOCATE 22, 1: INPUT " 2)", CM$
prms.CMT2 = CM$
LOCATE 23, 1: INPUT " 3)", CM$
prms.CMT3 = CM$

prms.SNaq = STR$(Naq)
prms.SlAMS = STR$(LAMBS)
prms.SNd = STR$(nd)
prms.SMedia1 = STR$(CSUM(1))
prms.SMedia2 = STR$(CSUM(2))
prms.SMedia3 = STR$(CSUM(3))

```

## Programa:

```

*PARA ENTRAR EM UM NOVO RECORD EM UM ARQUIVO JA EXISTENTE
*TEM QUE INCREMENTAR O NUMERO DE RECORDS JA EXISTENTES NO ARQUIVO
*AS DUAS LINHAS SEQUINTES FAZEM ISTO

NUMREC = LOF(1) \ LEN(prms)
NUMREC = NUMREC + 1          ***** NOVO # RECORD *****

prms.SNUMREC = STK$(NUMREC)

PUT #1, NUMREC, prms

*RANDOM PARAMETER FILE NOW WRITTEN
*NOW WE WILL WRITE DINARY RAW DATA FILE

nd = VAL(prms.SNd)          ***** # DETETORES *****
Naq = VAL(prms.SNaq)        ***** # AQUISIÇÕES *****

FOR i = 1 TO nd
  FOR j = 1 TO Naq
    PUT #2, , ab10(i, j)
  NEXT
NEXT

CLOSE #1
CLOSE #2

END SUB

```

# Programa:

```

*****
***** LE ARQUIVOS BINARIOS (INTEIROS DO TIPO L PARA OS TIPOS*****
***** NOME DO PROGRAMA E TERMINO.1993 *****
*****

```

```

DEFINT I-N
DEFINT A-B

```

```

a = 5! / 1023!

```

```

TYPE paramsad
  dat          AS STRING * 20
  TIN          AS STRING * 10
  xcor1        AS STRING * 20
  xcor2        AS STRING * 20
  xcor3        AS STRING * 20
  SLAMS        AS STRING * 4
  SNaq         AS STRING * 4
  SNd          AS STRING * 2
  SNUMREC      AS STRING * 6
  SMedia1      AS STRING * 8
  SMedia2      AS STRING * 8
  SMedia3      AS STRING * 8
  RECNM       AS STRING * 32
  BINDATEFL   AS STRING * 32
  cmt1         AS STRING * 80
  cmt2         AS STRING * 80
  cmt3         AS STRING * 80

```

```

'S INICIAL GERALMENTE INDICA UM STRING DE UMA VARIÁVEL NUMÉRICA
END TYPE

```

```

DIM prms AS paramsad
DIM A(1 TO 3, 1 TO 100), B(1 TO 3, 1 TO 100), ab10(1 TO 3, 1 TO 100)
DIM c(1 TO 3, 1 TO 100), CSUM(1 TO 3), Vmedio(1 TO 3)

```

```

CLS

```

```

LOCATE 8, 10
PRINT "***** PROGRAMA PARA LER PARAMETROS RANDOM FILE *****"
LOCATE 12, 10
PRINT " NOME DO ARQUIVO RANDOM? C:\QB45\ADADOS\          .RND"
LOCATE 12, 51
INPUT "", rndflnm$

```

```

LOCATE 16, 10
PRINT " ***** APERTE TECLA PARA CONTINUAR *****"
DO WHILE INKEY$ = "": LOOP
rndflnm$ = "C:\QB45\ADADOS\" + rndflnm$ + ".RND"
OPEN rndflnm$ FOR RANDOM AS #1 LEN = LEN(prms)

```

```

INREC:

```

```

CLS

```

```

nr = LOF(1) \ LEN(prms)

```

```

LOCATE 10, 10
PRINT "INPUT UM # DE RECORD -- MAX # : "; nr;
INPUT nrec
IF nrec = 0 THEN
  nrec = nr

```

# Programa:

```

END IF
IF nrec > nr THEN
  LOCATE 15, 5
  PRINT "???" RECORD # FORA DO ARQUIVO - Leia de novo (Y/N)???"
  DO: dum$ = INKEY$: LOOP UNTIL dum$ <> ""
  IF UCASE$(dum$) = "Y" THEN
    GOTO INREC
  ELSE
    END
  END IF
END IF
GET #1, nrec, prms

CLS

LOCATE 12, 2

NOVOPARM:
LOCATE 2, 1
PRINT "Arquivo de dados:      "; prms.JUNDA1FL
PRINT "Record:                "; nrec
PRINT "Data:                   "; prms.dat
PRINT "Hora:                    "; prms.TM
PRINT "Laser de bombeio:       "; prms.scor2
PRINT "Laser de prova:         "; prms.scor3
PRINT "Amostra:                 "; prms.scor1
PRINT "Probe wavelength (nm):  "; prms.SLWMS
PRINT "Numero de pontos:       "; prms.SNaq
PRINT "Numero de detetores:    "; prms.SNd

PRINT "Comentarios:"
PRINT "1) "; prms.cmt1
PRINT "2) "; prms.cmt2
PRINT "3) "; prms.cmt3

n1 = CSRLIN

DO: dum$ = INKEY$: LOOP UNTIL dum$ <> ""
IF UCASE$(dum$) = "Y" THEN
  LOCATE n1, 1
  PRINT SPACE$(78)
  LOCATE n1, 1
  GOTO NOVOPARM
END IF

CLS

FOR i = 1 TO 8: PRINT SPACE$(78): NEXT

LOCATE 14, 10
PRINT "          QUER LER PARAMETROS DE OUTRO RECORD - (Y/N)"
DO: dum$ = INKEY$: LOOP UNTIL dum$ <> ""
IF UCASE$(dum$) = "Y" THEN
  CLS
  GOTO INREC
ELSE
  END IF

Nd = VAL(prms.SNd)
Naq = VAL(prms.SNaq)

```

# Programa:

```

BNFL$ = prms.BINDATFL
OPEN BNFL$ FOR BINARY AS #2

FOR Id = 1 TO Nd
  FOR jaq = 1 TO Naq
    GET #2, , aa
    ab10(Id, jaq) = aa
  NEXT
NEXT

CLOSE #2
CLS
PRINT "
PRINT "
***** VOLTAGENS MEDIDAS 10 DTIS *****
***** file name: "; prms.BINDATFL; "*****

FOR Id = 1 TO Nd
  FOR jaq = 1 TO Naq
    PRINT USING "#####"; ab10(Id, jaq);
  NEXT
  PRINT : PRINT
NEXT

  FOR Id = 1 TO Nd
    CSUM(Id) = 0
    FOR jaq = 1 TO Naq
      CSUM(Id) = CSUM(Id) + ab10(Id, jaq)
    NEXT jaq
    CSUM(Id) = (CSUM(Id) / Naq)
  NEXT Id

LOCATE 10, 21
PRINT " QUER IMPRIMIR MEDIA EM VOLTS (Y/N) "

w$ = INPUT$(1)
IF UCASE$(w$) = "Y" THEN
  LOCATE 21, 1
  FOR Id = 1 TO Nd
    PRINT USING "#####.###"; CSUM(Id) * q;
  NEXT Id
ELSE
  LOCATE 21, 1
  FOR Id = 1 TO Nd
    PRINT USING "#####.###"; CSUM(Id);
  NEXT Id
END IF

LOCATE 23, 30
INPUT "G = "; g

***** CALCULO DO FATOR ESPECTRAL *****

DALFA = 0!
Nbons = 0

***** DESVIO PADRAO DO LUMENIO *****

SB = 0!
MB = CSUM(1)
FOR j = 1 TO Naq
  SB = (ab10(1, j) - MB) * (ab10(1, j) - MB) + SB
NEXT

SB = SQR(SB / (Naq - 1))

*****

```

## Programa:

```

FOR j = 1 TO Naq
  ref = ab10(3, j) * q
  pump = ab10(1, j)
  IF pump < HB + (1.7 * SD) AND pump > HB - (1.7 * SD) THEN
    DALFA = DALFA + ab10(2, j) / (ref * pump * 11 * pump)
    Nbons = Nbons + 1
  END IF
NEXT j
DALFA = DALFA / Nbons
EFIC = CSUM(2) / (CSUM(3) * q)

CLS
LOCATE 4, 6
PRINT "DALFA =", DALFA / q / q      "***** resultado em g/l/s *****"
LOCATE 4, 38
PRINT " LASER DE PROVA = ", prms.SLANS
LOCATE 6, 10
PRINT " EFICIENCIA DO FEIXE DE PROVA =", EFIC
LOCATE 10, 20
PRINT " MEDIA BOMBEIO = ", CSUM(1) * q
LOCATE 11, 20
PRINT " MEDIA SINAL = ", CSUM(2) * q
LOCATE 12, 20
PRINT " MEDIA REF = ", CSUM(3) * q

LOCATE 21, 10
PRINT "          ***** QUER LER NOVO RECORD ***** - (Y/N) "
DO: dum$ = INKEY$: LOOP UNTIL dum$ <> ""
IF UCASE$(dum$) = "Y" THEN
CLS
  GOTO INREC
ELSE
CLOSE #1
LOCATE 23, 10
PRINT "          ***** APERTE UMA TECLA PARA CONTINUAR *****"
DO WHILE INKEY$ = "": LOOP
END IF

```