**Departamento de Física e Ciência dos Materiais
Instituto de Física e Química de São Carlos
Universidade de São Paulo**

**Medidas de tempos de relaxação
ultra-curtos em DODCI com a
técnica de eco de fótons
com luz incoerente**

Guido Nunes Lopes

Dissertação apresentada ao Instituto
de Física e Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em
Física Básica.

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQ87
FÍSICA

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio

**São Carlos
1989**

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Guido Nunes Lopes

APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI

DADE DE SÃO PAULO, EM 02 DE fevereiro DE 1989.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Sergio Carlos Zilio Orientador

Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes

Dr. Alvim Kiel

Agradecimentos

A Deus.

Ao Prof. Sérgio Carlos Zilio pelo tema proposto e pela orientação ao longo dos anos em que estive ligado ao Grupo de Ótica. Aos demais Professores e alunos de Pós-Graduação do Grupo de Ótica e do Instituto de Física e Química de São Carlos, que de uma forma ou de outra, contribuíram para minha formação profissional. Espero no futuro continuar merecedor da estima e confiança que depositaram em mim.

Ao corpo técnico do Departamento de Física e Ciência dos Materiais - IFQSC, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

Ao CNPq, FAPESP e a Fundação Universidade do Amazonas, pelo apoio financeiro.

À minha família, por sua decisiva ajuda, incentivo e apoio por trás dos bastidores. Em especial à minha Mãe Dulciméa Nunes Lopes, minha Vó Maria Pinheiro Nunes, ao Irmão Thomé (in memorium), e ao meu tutor Domingos Roseiral (in memorium).

Dedico este trabalho ao Om Śrī Satya Sai Baba.

Índice

Lista de Figuras	(i)
Resumo	(iii)
Abstract	(iv)
Introdução	1
Capítulo I. Eco de fótons com luz temporalmente incoerente	
1.1. Considerações preliminares	6
1.2. Cálculo da polarização induzida	11
1.3. Cálculo da intensidade do sinal	14
Capítulo II. Técnicas Experimentais	
2.1. Arranjo experimental	18
2.1.1. Parte ótica	20
2.1.2. Parte eletrônica	22
2.2. Laser de corante	23
2.3. Amostras	28
Capítulo III. Resultados Experimentais	
3.1. Resultados de EFLI em DODCI	31
3.2. Variação de δt e Δ com a temperatura	34
3.3. Comportamento de $(\delta t/\Delta)$ como função de T_2	36
3.4. Dependência do tempo de relaxação transversal com a temperatura	39
Capítulo IV. Discussão e Conclusões	41
Capítulo V. Contribuições originais e sugestões para trabalhos futuros	46

Apêndice A. Simulação numérica	48
Apêndice B - Programa EFLI.FOR para aquisição de dados	51
Bibliografia	65

Lista de Figuras

- Figura 1.** Montagem experimental para medidas de eco de fótons com luz temporalmente incoerente.
- Figura 2.** Espectro de potência típico de um feixe incoerente.
- Figura 3.** Comparação entre o espectro de potência $S(\omega, \vec{r})$ e a linha Lorentziana $h(\omega)$ para $T_{21} \ll T_2$ (a) e $T_{21} \gg T_2$ (b).
- Figura 4.** Gráfico típico de $I_e(I_{12})$.
- Figura 5.** Diagrama em bloco do arranjo experimental.
- Figura 6.** Vista de topo da linha de atraso.
- Figura 7.** Diagrama em bloco do rack.
- Figura 8.** Arranjo experimental do laser de corante de banda larga.
- Figura 9.** Desenho da cubeta cilíndrica usada no laser de corante.
- Figura 10.** Espectro de saída do laser operando com Kiton Red 620.
- Figura 11.** Espectro de saída do laser operando com rodamina 640.
- Figura 12.** Estrutura molecular do DODCI.
- Figura 13.** Espectro de absorção do DODCI em adesivo ótico.
- Figura 14.** Eco de fótons com luz incoerente obtido no DODCI para o laser de corante operando com Kiton Red 620.
- Figura 15.** Eco de fótons com luz incoerente obtido no DODCI para o laser de corante operando com rodamina 640.

Figura 16. Variação de $(\delta t/\Delta)$ como função do inverso da temperatura para o laser operando com Kiton Red 620.

Figura 17. Variação de $(\delta t/\Delta)$ como função do inverso da temperatura para o laser operando com rodamina 640.

Figura 18. Comparação entre os pontos experimentais e a curva teórica do modelo de dois níveis para o laser com Kiton Red 620.

Figura 19. Comparação entre os pontos experimentais e a curva teórica do modelo de dois níveis para o laser com rodamina 640.

Figura 20. Comportamento de T_2 com a temperatura a 598 nm.

Figura 21. Comportamento de T_2 com a temperatura a 610 nm.

Resumo

A técnica de eco de fótons com luz temporalmente incoerente (EFLI) foi utilizada neste trabalho para a medida do tempo de relaxação transversal T_2 do Iodeto de 3-3'-Dietiloxadicarbonocianina (DODCI) como função da temperatura. Nestes experimentos foi utilizado um laser de corante de banda larga, bombeado pelo 2º harmônico de um laser de Nd^{3+} : YAG "Q-switched". Este laser operou com os corantes Kiton Red 620 e rodamina 640, cujos máximos do espectro de emissão estão respectivamente em 598 e 610 nm. O tempo de relaxação T_2 , que é proporcional ao inverso da largura de linha homogênea, segue uma dependência funcional com a temperatura do tipo $T^{-1.9}$. Encontramos o valor de T_2 entre 0 e 30 fs para $\lambda = 598$ nm e entre 30 e 590 fs para $\lambda = 610$ nm, no intervalo de temperatura entre 300 e 60 K. Os perfis das medidas de EFLI podem ser descritos por um modelo baseado num sistema quântico de dois níveis.

Abstract

The photon echo with incoherent light technique (EFLI) has been used in this work for the measurement of the transverse relaxation time T_2 in 3-3'-Diethylxadicarboncyanine Iodide (DODCI) as a function of the temperature. A broad-band dye laser, pumped by the second harmonic of a Q-switched Nd^{3+} : YAG laser, was used in this experiment. The laser used Kiton Red 620 and rodamine 640 dyes, whose maxima output power are respectively around 598 and 610 nm. The relaxation time T_2 , which is inversely proportional to the homogeneous linewidth, depends on the temperature according to a $T^{-1.9}$ law. We found the value of T_2 ranging from 0 to 30 fs at 598 nm and from 30 to 590 fs at 610 nm in the temperature range between 300 and 60 K. The EFLI profiles can be described by means of a two-level quantum system model.

Introdução

O estudo de tempos de relaxação em sólidos e líquidos após excitação com luz é importante para se entender a dinâmica microscópica destes materiais. A medida dos tempos de decaimento da população e da coerência de um sistema quântico de dois níveis traz informações valiosas sobre processos de relaxação do tipo vibrônica e intermolecular, difusão espectral, espalhamento de fonons, etc. Tal estudo, entretanto, torna-se complicado devido ao fato de que os tempos de relaxação em matéria condensada são em geral inferiores a 1ps, isto é, no domínio de femtossegundos, visto que os átomos acoplam-se fortemente aos vizinhos. Isto contrasta com o caso dos gases rarefeitos, onde os tempos de decaimento são tipicamente da ordem de μ s. Duas abordagens experimentais tem sido utilizadas nas medidas destes tempos ultra-curtos, uma no domínio da frequência e a outra no de tempo.

Experimentos no domínio da frequência para medidas de tempos de relaxação da população T_1 (longitudinal) e da coerência T_2 (transversal) tem sido empregados há mais de uma década e um dos mais comuns é a espectroscopia tipo "hole-burning" [1]. Neste caso, usa-se um laser forte para excitar um grupo de átomos de frequência bem definida dentro de uma linha inomogênea. Um segundo laser com baixa intensidade varre o perfil inomogêneo, que apresenta um buraco devido ao fato dos átomos excitados pelo laser forte não contribuírem para a absorção. Se a largura de linha dos lasers utilizados for menor do que a do buraco cavado e a saturação for desprezível, a largura do buraco traz informações sobre o tempo de relaxação da coerência T_2 .

YAJIMA e cols. [2-4] propuseram em 1975 um método de medidas para T_1 e T_2 baseado na mistura de ondas do tipo Rayleigh ressonante ($\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$). A medida da susceptibilidade de 3ª ordem $|X^{(3)}|$ como função da dessintonia entre as frequências dos laser ($\omega_2 - \omega_1$) fornece os tempos de relaxação de interesse. Entretanto, medidas no domínio de frequência fornecem resultados indiretos, com interpretação difícil e às vezes não única. Assim, medidas no domínio de tempo são preferíveis devido à facilidade de interpretação.

Uma maneira de se medir T_2 no domínio de tempo é através da técnica convencional de eco de fótons com dois pulsos [5]. Para a escala de tempo que estamos tratando, isto é, inferior a 1ps, seriam necessários pulsos extremamente curtos (entre 10 e 20fs) para que esta técnica fosse viável. Muito esforço foi dedicado ultimamente à geração de pulsos ultra-curtos e no momento já foram obtidos pulsos com duração de 6fs, mas a utilização destes em espectroscopia ainda é incomum e o número de experimentos neste intervalo de tempo é bastante reduzido.

Para pulsos mais longos ($> 1ps$), o tempo de relaxação da população pode ser medido com o método "pump-probe" usando um laser de corante bombeado sincronamente por um laser "mode-locked" [6]. Já o tempo de relaxação da coerência é mais difícil de ser medido e para alguns casos, um dos métodos utilizados é o do eco de fótons numa rede ótica acumulada [7], que também utiliza um laser de corante bombeado sincronamente, como na referência [6]. O termo "rede ótica", significa uma variação periódica de população ao longo do material em estudo e o termo "acumulada", está relacionado ao fato que o estado excitado dos dois níveis ressonantes tem um tempo de

vida longo comparado com o tempo de relaxação da coerência, provendo assim um acúmulo de população no nível excitado.

Os ecos de fótons foram primeiramente observados por ABELLA, KURNIT e HARTMANN [8] através da investigação da transição $^4A_2 \rightarrow E(^2E)$ do Cr^{3+} na matriz de Al_2O_3 e em especial a linha R(14418 cm^{-1}). Após esta primeira observação e com o desenvolvimento de lasers de corante de banda estreita, a técnica de eco de fótons foi bastante utilizada para o estudo de colisões em gases. Apenas duas décadas após a primeira observação é que R. BEACH e S. R. HARTMANN [9] apresentaram a extensão para o regime incoerente, o que possibilita o uso desta técnica para o estudo de sólidos.

Em abril de 1984, ASAKA e cols. [10], propuseram o uso de eco de fótons com luz incoerente (EFLI) em uma rede ótica acumulada como técnica para medir T_2 . Em novembro do mesmo ano, NAKATSUKA e cols. [11] obtiveram resultados em Nd^{3+} dopado em vidro silicato ($T_2 = 91$ ps), com laser de corante com tempo de coerência T_c ($T_c = 3$ ps a 591 nm e $T_c = 326$ fs a 625 nm) bombeado pelo 2º harmônico do Nd:YAG Q-switched ($\lambda_{SHG} = 532$ nm), tendo 10 ns de largura de pulso e 50 KW de potência de pico. A amostra de 3 mm de espessura continha uma concentração de 3% de dopante e foi resfriada a 10 K. A frequência central do laser de corante estava ressonante com a transição $^4I_{9/2} - ^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ do centro de cor. No ano de 1985, FUJIWARA e cols. [12] estudaram o Cresyl Fast Violet (CFV) em filme de celulose na transição singleto $S_0 - S_1$ com laser de corante ($T_c = 300$ fs a 594 e 625 nm) na configuração do tipo Hänsch, sendo bombeado pelo 2º harmônico do Nd:YAG Q-switched, obtendo T_2 em 10 K (700 fs a 625 nm e < 30 fs a 594 nm), 80 K (100 fs a 625 nm e < 10 fs a 594 nm) e 300 K (< 20 fs a 625 nm e < 10 fs a 594 nm).

Em 1987 Walsh e cols. [13] estudam cromóforos em vidros orgânicos (resorufin in ethanol glass) e em especial a dependência e a não correlação de T_2 com o hole-burning não fotoquímico. No mesmo ano, H. NAKATSUKA e cols. [14] estudaram a dinâmica da defasagem ótica do cresyl fast violet em acetato de polivinil (PVA), medindo T_2 e estabelecendo a relação $T^{-1.3}$ da dependência com temperatura. Em seguida, G. K. LIU e cols. [15] apresentaram resultados de eco de fótons e "hole-burning" em LiTbF_4 e $1\% \text{ Tb}^{3+} : \text{LiYF}_4$. Subsequentemente, M. T. PORTELLA e cols. [16] estudaram o cresyl violet em filme fino e conjecturaram sobre a inadequação do modelo de dois níveis para descrever os resultados ligados ao efeito não linear regido por $X^{(3)}$. E no final de 1987, Y. ISHIDA e T. YAJIMA [17] mediram T_2 em Iodeto de 3,3-DietilOxaDicarbonoCianina (DODCI) e $\text{CdS}_x\text{Se}_{x-1}$ dopado em vidro (Corning 2-61) à temperatura ambiente pela técnica de EFLI.

Particularmente, os ecos de fótons com luz temporalmente incoerente (EFLI) são usados neste trabalho para estudarmos a dinâmica microscópica da defasagem ótica, isto é, a relaxação da coerência, em transições nos estados singletos no DODCI. A opção pelo estudo no domínio de tempo, como já mencionamos, é justificado pela interpretação não ambígua dos resultados experimentais, visto que são medidas diretas.

O caminho trilhado para desempenharmos o estudo proposto é iniciado com uma abordagem teórica do resultado da interação da radiação com a matéria. No Capítulo I, o formalismo semi-clássico de Maxwell-Bloch foi usado para calcularmos a polarização induzida na amostra e conseqüentemente as intensidades dos sinais do EFLI. No Capítulo II, descreve-se a técnica experimental utilizada para o registro automático dos sinais. Os resultados estão expostos no

Capítulo III e discutidos no Capítulo IV. Para tal foi necessário utilizar um simulador numérico do modelo que encontra-se no Apêndice A. A simulação foi feita sob as mesmas condições utilizadas no experimento, a fim de determinarmos T_2 para as várias temperaturas. Finalmente, para facilitar o trabalho de pessoas que futuramente venham a utilizar a montagem experimental do presente trabalho, apresentamos no Apêndice B o programa EFLI.FOR, responsável pela aquisição e tratamento matemático dos dados.

I. Eco de fótons com luz temporalmente incoerente

1.1. Considerações preliminares

A técnica convencional de eco de fótons com dois pulsos de luz coerente (por exemplo, de um laser de corante mono-modo) tem sua resolução determinada pela duração destes pulsos [18]. Já no caso da luz ser temporalmente incoerente, mostrou-se recentemente [10] que a resolução não depende da duração do pulso, mas sim do tempo de coerência T_c do campo elétrico da fonte de excitação. Para entender este fato, consideremos dois pulsos de excitação $\vec{E}_1(t, \vec{r})$ e $\vec{E}_2(t, \vec{r})$ provenientes da mesma fonte (mesma distribuição espectral) e formando um ângulo θ ($\sim 1,5^\circ$) entre si. Esta situação está mostrada na Fig. 1.

A excitação da amostra pelos dois feixes cria uma variação periódica em espaço e frequência da população dos átomos ressonantes com estes campos. O eco de fótons pode ser entendido como o decaimento livre da indução produzido por $\vec{E}_1$ ou $\vec{E}_2$ nesta rede de população [10].

No que segue vamos considerar os pulsos com duração T_p bem maior que o tempo de atraso máximo da medida (na prática $T_p \sim 10$ ns e $T_{12\max} \sim 500$ fs) e também bem maior que os tempos de relaxação que estamos interessados em medir ($T_1 \gg T_2$). Nestas condições podemos supor que $T_p \rightarrow \infty$, isto é, o laser é contínuo porém temporalmente incoerente, com espectro de potência típico $S_0(\omega)$ mostrado na Fig. 2.

Fig. 1. Montagem experimental para medidas de eco de fótons com luz temporalmente incoerente

Fig. 2. Espectro de potência típico de um feixe incoerente. A meia largura $\Delta\omega$ é bem menor que a largura de linha inhomogênea da amostra $\Delta\Omega$.

$S_0(\omega)$ é dado por:

$$S_0(\omega) = |E(\omega)|^2 = |\mathcal{F}\{E(t)\}|^2 \quad (1.1)$$

$$= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left| \int_{-T/2}^{T/2} E(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2$$

Consideremos uma componente de $S_0(\omega)$ com frequência ω e largura $\delta\omega \rightarrow 0$ que podemos considerar praticamente coerente. Os feixes 1 e 2 combinados geram um campo elétrico total dado por:

$$\vec{E}(t, \vec{r}) = \vec{E}_1(t - \hat{n}_1 \cdot \vec{r}/c) + \vec{E}_2(t - T_{12} - \hat{n}_2 \cdot \vec{r}/c) \quad (1.2)$$

cujo espectro de potência é:

$$S(\omega, \vec{r}) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \left| \int_{-T/2}^{T/2} [\vec{E}_1(t - \hat{n}_1 \cdot \vec{r}/c) + \vec{E}_2(t - T_{12} - \hat{n}_2 \cdot \vec{r}/c)] e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (1.3)$$

onde $\hat{n}_1$ e $\hat{n}_2$ são as direções de propagação dos feixes 1 e 2 e $T_{12} = t_2 - t_1$ o atraso entre eles. No caso em que $\vec{E}_1$ e $\vec{E}_2$ são ondas planas de mesma amplitude e com espectro de potência $S_0(\omega)$ iguais, mostra-se facilmente que:

$$S(\omega, \vec{r}) = 2 S_0(\omega) \left\{ 1 + \cos \left[\omega \left(T_{12} - \hat{n}_{12} \cdot \vec{r} / c \right) \right] \right\} \quad (1.4)$$

onde $\hat{n}_{12} = \hat{n}_2 - \hat{n}_1$. No caso de T_p ser finito (laser modulado) $S_0(\omega)$ será uma função variando lentamente com o tempo. A Eq. (1.4) mostra que para T_{12} fixo, a potência tem variação periódica tanto em $\vec{r}$ como em ω .

Nesta abordagem vamos nos restringir a amostras onde o átomo ativo (sistema de dois níveis) possui $T_2 \ll T_1$ em regime onde a saturação é desprezível. Neste caso, a diferença de população pode ser calculada por uma equação de taxa e será proporcional a $S(\omega, \vec{r})$, isto é, haverá também uma variação periódica da população do estado excitado é dada por:

$$N_2 = N_1 I(\omega, \vec{r}) - N_2 / T_1 \quad (1.5)$$

onde a intensidade $I(\omega, \vec{r})$ é proporcional a $S(\omega, \vec{r})$.

Como estamos bem abaixo do regime de saturação podemos considerar $N_1 \approx 1$ e neste caso a Eq. (1.5) tem uma solução da forma:

$$N_2 \propto \int_{-\infty}^t S(\omega, \vec{r}) e^{-(t-t')/T_1} dt' \quad (1.6)$$

e como $S(\omega, \vec{r})$ não depende de t para o caso do laser ser contínuo, temos:

$$\Delta \dot{N} = N_2 - N_1 \propto S(\omega, \vec{r}) \cdot T_1 \propto S(\omega, \vec{r}) \quad (1.7)$$

de onde vemos que a diferença de população possui a mesma variação periódica que $S(\omega, \vec{r})$. Entretanto, como o campo incidente é incoerente, teremos que somar sobre todas as frequências que o compõe para encontrar a rede resultante numa classe de átomos com alargamento homogêneo. Lembrando-se que T_2 é muito pequeno, o que implica na largura de linha homogênea muito grande, teremos que multiplicar (1.7) pela função forma de linha antes de fazer a integração. Assim, a rede gerada para átomos de frequência de transição Ω é:

$$R(\Omega, \vec{r}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} \frac{S(\omega', \vec{r})}{(\Omega - \omega')^2 + \gamma^2} d\omega' \quad (1.8)$$

onde $\gamma = 1/T_2$. Vemos que a intensidade $R(\Omega, \vec{r})$ depende de T_2 e como o eco é o espalhamento de $\vec{E}_1$ ou $\vec{E}_2$ por esta rede, ele traz informação sobre este tempo de relaxação.

GOLUB e MOSSBERG analisaram de maneira interessante o comportamento desta rede [19]. Quando $T_{12} \ll T_2$, $S(\omega')$ varia lentamente na região em que existe a linha homogênea. Esta situação está mostrada na Fig. 3a. Desta forma, $S(\omega', \vec{r}) \approx S(\Omega, \vec{r})$ pode ser colocado fora da integral em ω' e assim $R(\Omega, \vec{r}) \propto S(\Omega, \vec{r})$, isto é, a rede possui dependência em $\vec{r}$. O 3º pulso é portanto espalhado nesta rede de população espacial na direção em que há casamento de fase. Por outro lado quando $T_{12} \gg T_2$, $S(\omega')$ varia rapidamente na região da linha homogênea (Fig. 3b) e como consequência deste fato, a

integral se anula e a rede espacial não é formada. Desta forma, o 3º pulso não é espalhado e nenhum sinal de eco é detetado.

Fig. 3. Comparação entre o espectro de potência $S(\omega', \vec{r})$ e a linha Lorentziana $h(\omega)$ para $T_{21} \ll T_2$ (a) e $T_{21} \gg T_2$ (b)

1.2. Cálculo da polarização induzida

Para o cálculo do eco, consideremos o decaimento induzido na rede de população por um campo $\vec{E}_3(t - \hat{n} \cdot \vec{r}/c)$ propagando-se na direção $\hat{n} = \hat{n}_1$ ou $\hat{n}_2$. Este campo pode ser um dos dois que geraram a rede ótica. A polarização induzida por $\vec{E}_3(t - \hat{n} \cdot \vec{r}/c)$ é dada por uma das equações de MAXWELL-BLOCH [20]:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + (i\Omega + \gamma)P = \frac{i\mu^2}{\hbar} E_3 \left(t - \hat{n} \cdot \vec{r}/c \right) r(\Omega, \vec{r}) \quad (1.9)$$

A Eq. (1.9) pode ser resolvida pelo método da função de Green:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + (i\Omega + \gamma)p = \delta \left(t - \tau - \hat{n} \cdot \vec{r}/c \right) \quad (1.10)$$

de onde obtemos:

$$p(t - \tau) = e^{-(i\Omega + \gamma)(t - \tau - \hat{n} \cdot \vec{r}/c)} \quad (1.11)$$

A polarização induzida na rede ótica formada pelos átomos de frequência Ω por um pulso de frequência ω representado por uma função δ é dado, de acordo com (1.9), por: $p(t - \tau) r(\Omega, \vec{r})$ e se quisermos calcular o efeito deste pulso sobre todas as redes de frequência Ω 's compreendidas na largura de linha inhomogênea, teremos que integrar em Ω :

$$p(t - \tau, \vec{r}) \propto \int_{-\infty}^{\infty} r(\Omega, \vec{r}) e^{-(i\Omega + \gamma)(t - \tau - \hat{n} \cdot \vec{r}/c)} d\Omega \quad (1.12)$$

Usando-se $r(\Omega, \vec{r})$ dado pela Eq. (1.8) obtém-se

$$p(t - \tau, \vec{r}) = (A + B + C) e^{-2\gamma(t - \tau - \hat{n} \cdot \vec{r}/c)} \quad (1.13)$$

com $t > \tau + \hat{n} \cdot \vec{r}/c$ (causalidade) e

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} S_0(\omega') e^{i\omega'(t - \tau - \hat{n} \cdot \vec{r}/c)} d\omega'$$

$$B = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} S_0(\omega') e^{i\omega' \left[t - T_{12} - \tau - (\hat{n}_{12} + \hat{n}) \cdot \vec{r}/c \right]} d\omega'$$

$$C = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} S_0(\omega') e^{i\omega' \left[t + T_{12} - \tau - (\hat{n}_{12} - \hat{n}) \cdot \vec{r}/c \right]} d\omega'$$

Como o espectro de potência $S_0(\omega)$ é uma função de meia largura grande (luz incoerente) a polarização, e consequentemente a radiação emitida, é máxima quando o argumento da exponencial se anula. O termo A é máximo para $t = \tau + \hat{n} \cdot \vec{r}/c$ e nos dá o decaimento livre da indução na direção $\hat{n}$ ($= \hat{n}_1$ ou $\hat{n}_2$, dependendo de quem for o campo incidente) no tempo τ em que se aplica o pulso.

O termo B por sua vez é máximo quando $t = \tau + T_{12} + (\hat{n} + \hat{n}_2 - \hat{n}_1) \cdot \vec{r}/c$. Lembrando-se que $t > \tau + \hat{n} \cdot \vec{r}/c$ temos dois casos a considerar:

(i) $T_{12} > 0 \rightarrow$ temos eco emitido no tempo $t = \tau + T_{12}$ nas direções $\hat{n}_2$ ($\hat{n} = \hat{n}_1$) e $2\hat{n}_2 - \hat{n}_1$ ($\hat{n} = \hat{n}_2$). Estamos interessados neste último eco pois é separado espacialmente dos feixes 1 e 2 e portanto facilmente detectável.

(ii) $T_{12} < 0 \rightarrow$ a condição $t > \tau + \hat{n} \cdot \vec{r}/c$ implica que teremos eco apenas se:

$$|T_{12}| < (\hat{n}_2 - \hat{n}_1) \cdot \vec{r}/c = r/c (1 - \cos \theta) =$$

$$= \frac{r}{2c} \theta^2 = \frac{10^{-3}}{2.3 \times 10^8} \left(\frac{\pi}{120} \right)^2 \sim 1 \text{ fs}$$

onde $r \sim 1 \text{ mm}$ e $\theta = 1.5^\circ = \frac{1.5 \times 2\pi}{360} \text{ rad}$.

O termo C é máximo quando $t - \tau - T_{12} + (\hat{n}_2 - \hat{n}_1) \cdot \vec{r}/c$. Isto dará contribuição para $T_{12} < 0$ com ecos nas direções $\hat{n}_1$ e $2\hat{n}_1 - \hat{n}_2$, similar ao que acontece com o termo B.

Para a análise posterior, vamos considerar apenas $T_{12} > 0$, que dá o eco na direção $2\hat{n}_1 - \hat{n}_2$ para $\hat{n} = \hat{n}_2$ (caso que nos interessa). Logo, tomaremos $\vec{E}_3(t - \hat{n} \cdot \vec{r}/c) = \vec{E}_2(t - T_{12} - \hat{n}_2 \cdot \vec{r}/c)$. A solução da Eq. (1.9) é dada por:

$$p(t, \vec{r}) = \frac{i\mu^2}{\hbar} \int_{-\infty}^{t - \hat{n}_2 \cdot \vec{r}/c} p(t - \tau, \vec{r}) E_2(\tau - T_{12}) d\tau \quad (1.14)$$

1.3. Cálculo da intensidade do sinal

O campo emitido é proporcional à polarização induzida:

$$E_e(t, \vec{r}) \propto P(t, \vec{r}) = \int_{-\infty}^{t - \hat{n}_2 \cdot \vec{r}/c} \left\{ e^{-2\gamma(t - \tau - \hat{n}_2 \cdot \vec{r}/c)} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \right.$$

$$S_0(\omega) e^{i\omega(t - \tau - T_{12} - \hat{n}_2 \cdot \vec{r}/c)} E(\tau - T_{12}) \left. \right\} d\tau \quad (1.15)$$

$$\text{com } (\hat{n}_2 - \hat{n}_1) \cdot \vec{r} \ll \hat{n}_2 \cdot \vec{r} \Rightarrow \hat{n}_2 \cdot \vec{r} = \hat{n}_e \cdot \vec{r}.$$

Fazendo $t - \hat{n}_2 \cdot \vec{r}/c = t - \hat{n}_e \cdot \vec{r}/c = t'$ temos:

$$E_e(t, \vec{r}) \propto \int_{-\infty}^{t'} e^{-2\gamma(t'-\tau)} G(t'-\tau-T_{12}) E(\tau-T_{12}) d\tau \quad (1.16)$$

onde:

$$\begin{aligned} G(\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S_0(\omega) e^{i\omega\tau} = \langle E(t) E(t-\tau) \rangle \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} dt E(t) E(t-\tau) \end{aligned} \quad (1.17)$$

que pode ser deduzida a partir da Eq. (1.1).

A intensidade do eco vista por um detetor lento em função de T_{12} é:

$$\begin{aligned} I(T_{12}) &\propto \langle |E_e(t, \vec{r})|^2 \rangle = \langle E_e^*(t, \vec{r}) E_e(t, \vec{r}) \rangle \\ &= \langle \int_{-\infty}^{t'} d\tau e^{-2\gamma(t'-\tau)} G(t'-\tau-T_{12}) E(\tau-T_{12}) \int_{-\infty}^{t'} d\tau' \\ &\quad e^{-2\gamma(t'-\tau')} G^*(t'-\tau-T_{12}) E^*(\tau'-T_{12}) \rangle \end{aligned} \quad (1.18)$$

Definindo $\xi = t' - \tau - T_{12}$ e $\xi' = t' - \tau' - T_{12}$, a média temporal é dada por:

$$I(T_{12}) = \left\{ \int_{-T_{12}}^{\infty} d\xi \int_{-T_{12}}^{\infty} d\xi' G(\xi) G(\xi') G(\xi' - \xi) e^{-2(\xi + \xi')/T_2} \right\} \cdot e^{-4T_{12}/T_2} \quad (1.19)$$

Vamos analisar a Eq. (1.19). Se a largura de $G(\xi)$, ou o tempo de coerência T_c do campo elétrico, é muito menor que T_2 , então $G(\xi) \propto \delta(\xi)$ e:

$$I(T_{12}) \propto e^{-4T_{12}/T_2} \quad (1.20)$$

Entretanto, se T_c é da ordem de T_2 , ele se torna o tempo de resolução da medida. Um gráfico típico de $I(T_{12})$ está mostrado na Fig. 4.

Embora a dedução de (1.19) não seja rigorosa ela é uma boa aproximação quando $T_2 \ll T_1$. Quando T_1 é curto e comparável com T_2 , o tratamento acima utilizando a equação de taxa falha e a curva para $I(T_{12})$ depende não só de T_2 mas também de T_1 . Neste caso, uma abordagem mais rigorosa, utilizando o formalismo de matriz densidade [21], deve ser empregada. Neste caso, obtém-se a intensidade do sinal de eco dada por:

$$I(T_{12}) \propto e^{-4 \frac{T_{12}}{T_2} \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}.$$

$$\cdot \int_{-T_{12}}^{\infty} d\xi \int_{-T_{12}}^{\infty} d\xi' G(\xi) G^*(\xi') G(\xi - \xi').$$

$$\cdot e^{-2 \left(\frac{\xi + \xi'}{T_2} \right) \left(1 - \frac{T_2}{2T_1} \right)} \quad (1.21)$$

onde:

$$G(\xi) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T/2}^{T/2} E(t) E^*(t - \xi) e^{t/T_1} dt \quad (1.22)$$

A seguir, passamos a apresentar o sistema experimental utilizado para a medida de EFLI em DODCI.

Fig. 4. Gráfico típico de $I_e(T_{12})$

II. Técnicas experimentais

2.1. Arranjo experimental

O objetivo deste trabalho é medir o tempo de relaxação da coerência no DODCI pela técnica de EFLI. Esta técnica permite o registro de T_2 no domínio de femtossegundo, usando para tal pulsos de banda larga de 7 ns de duração. A resolução da medida é governada pelo tempo de coerência T_c do pulso.

O arranjo experimental está ilustrado nas Fig. 1 e 5. Um pulso proveniente do laser de corante é colimado e dividido no divisor de feixes (BS) de filme fino ($\lambda = 590 \text{ nm}$, $\theta = 45^\circ$, $T = 42\%$). Os pulsos percorrem caminhos óticos diferentes de maneira a se produzir um atraso T_{12} variável entre eles. Os espelhos M_2 e M_4 ($\lambda = 590 \text{ nm}$, $\theta = 45^\circ$, $R = 100\%$), dispostos perpendicularmente entre si estão sobre um trilho móvel preso a um micrômetro. Após o atraso, os feixes são individualmente colimados por um par de íris e direcionados à lente esférica L_2 ($f = 1 \text{ m}$), através dos espelhos M_3 , M_5 e M_6 . A amostra de DODCI é colocada na região de focalização dos feixes, de tal modo a haver a superposição dos mesmos em seu volume. O diâmetro da mancha focal é da ordem de $200 \mu\text{m}$.

Os sinais EFLI, tanto em $2\hat{n}_2 - \hat{n}_1$ e $2\hat{n}_1 - \hat{n}_2$, são coletados pelos detectores (PIN IODP, United Detector Technology, QA 303 UDT), cujos sinais de corrente são enviado aos amplificadores de resposta rápida (ORTEC, MODELO 454 e PAR). Após a amplificação dos sinais, estes são enviado ao integrador de gate (EVANS ASSOCIATES, MODELO 4130) e ao gerador de delay, (EVANS ASSOCIATES, MODELO 4141-1), que estão interfaceados a um microcomputador (TB 200 PCXT).

A coleta de dados nos dois detetores é feita simultaneamente. A seguir, abordamos com maiores detalhes as partes óticas e eletrônica envolvidas no experimento.

Fig. 5. Diagrama em bloco do arranjo experimental.

Legenda: D- detetor; P - pré amplificador; A - amplificador ; M - motor de passos

2.1.1. Parte ótica

Os pulsos são gerados por um laser de corante de banda larga (as características são detalhadas na seção 2.2). Embora estes apresentem flutuações de potência, estas são parcialmente eliminadas pela repetição da tomada de dados na aquisição através do micro-computador. Isto quer dizer que quanto maior for a média associada à coleta de um ponto experimental, menor serão os efeitos da flutuação de potência, e conseqüentemente a intensidade do pulso mais se aproximará de um perfil gaussiano, que é utilizado no modelo.

Após certificar-se, através de um monocromador das características espectrais dos pulsos provenientes do laser de corante, conduz-se os mesmos ao divisor de feixes e gera-se um atraso variável através de um estágio de translação acionado por um micrômetro, que é conectado a um motor de passos. Este é movido por um estágio de potência interfaceado ao micro-computador. Na Figura 6, tem-se ilustrado por fotografia, a linha de atraso que compõe o arranjo experimental. O atraso é controlado via software, por um programa intitulado EFLI.FOR, que está apresentado no Apêndice B.

Fig. 6. Vista de topo da linha de atraso

Os pulsos no interior da linha de atraso percorrem caminhos óticos razoavelmente longos e por isso estão sujeitos a instabilidades, que podemos classificar como:

- 1. INSTABILIDADE MECANICA** - No movimento do motor de passos existe a transmissão de trações mecânicas periódicas às polias e correias, fazendo mover o micrômetro que está preso à plataforma onde se encontram os suportes óticos da linha de atraso. Calços metálicos foram colocados sob esta plataforma para eliminar os modos de vibração que nela se formam.
- 2. MUDANÇAS DE TEMPERATURA** - Experimentalmente observou-se que as variações de temperatura alteram as dimensões da base em que está montada a linha de

atraso, conseqüentemente alterando o caminho ótico. Estas variações são significativas para tempos longos, superiores a 1 h. Como a duração de cada medida é da ordem de 10 min., mudanças de temperatura não afetam o resultado de cada experimento. Entre uma medida e outra medida verifica-se o alinhamento da linha de atraso de forma a se evitar as variações advindas da mudança de temperatura.

- 3. TURBULENCIA** - Também observou-se experimentalmente que as turbulências do ar no interior da linha de atraso alteram o caminho ótico. A minimização dos efeitos de variação de temperatura e das correntes de ar foram conseguidos isolando-se a linha de atraso por meio de uma caixa de acrílico retangular.

2.1.2. Parte Eletrônica

Os sinais provenientes dos detetores são coletados pelos amplificadores de sinal rápido. Estes por sua vez geram níveis de tensão proporcionais aos níveis de corrente neles registrados. Em média, com sensibilidade de entrada de 50 mV e pré-filtro de 0.005 μ s, os sinais são amplificados por um fator de 1000, proporcionando um ganho de tensão adequado à leitura pela interface (aproximadamente 3V).

O rack apresenta o diagrama em bloco ilustrado na Fig. 7. A filosofia por trás do rack é de se construir um hardware capaz de adquirir sinais curtos (da ordem de dezenas de ns) e periódicos

(10 Hz por exemplo), provendo na tomada de dados a eliminação das flutuações estatísticas [22].

Fig. 7. Diagrama em bloco do rack.

2.2. Laser de corante

O uso de cristais orgânicos semicondutores diluídos em solventes orgânicos como meio ativo para laser, foi introduzido por P. P. SOROKIM e J. R. LANKARDEM em dezembro de 1966 [23]. No mesmo ano, M. SPAETH e D. BORTFIELD demonstraram teoricamente a ação laser nesse meio ativo [24], assim como, independentemente, B. I. STAPHANOV, A. N. RUBINOV e V. A. MOSTOVNIKOV, alguns meses depois [25].

O verbete "corante" significa colorido, provido de cor. Mas, há inúmeras substâncias orgânicas fluorescentes não coloridas, usadas como meio ativo para laser líquido. Deste modo, precisa-se de uma melhor definição para laser de corante. A Química Orgânica nos permite definir rigorosamente o laser líquido de corante da seguinte forma: "laser que utilizam transições permitidas de elétrons π e σ em bandas conjugadas, numa dada molécula orgânica".

Há uma enorme classe de corantes nos quais a ação laser têm sido verificada nestes últimos anos [26,27]. Em particular, trabalhamos com os corantes Kiton Red 620 e rodamina 640 (nomes comerciais da Exciton Company), visto que os máximos das bandas de emissão, encontram-se no lado de menor energia do espectro de absorção das amostras de DODCI, que é a região do espectro que nos interessa, como discutido adiante.

Na Fig. 8 está ilustrado o arranjo experimental do laser de corante de banda larga, sendo este constituído de dois estágios, a saber:

1. **oscilador** - a radiação de bombeio ($\lambda = 532 \text{ nm}$) é inicialmente dividida nos divisores de feixes BS_1 e BS_2 . Um dos feixes, depois de expandido pela lente PCL_2 é focalizado pela lente cilíndrica CL_2 sobre a cubeta C_1 , promovendo a inversão de população no meio ativo. A fluorescência (emissão espontânea) é então refletida pelo espelho M_1 e passa através da cubeta, produzindo a emissão estimulada. O espelho M_4 que fecha a cavidade é parcialmente refletor ($R = 4\%$), promovendo assim a oscilação do campo de radiação no interior da cavidade.

2. Amplificador - a inversão de população que se opera com a cubeta C_2 é conseguida de maneira idêntica a do oscilador, através das lentes PCL_1 e CL_1 . A cubeta C_2 está alinhada ao longo do feixe laser que sai do oscilador e como seu meio ativo já se encontra com a população invertida, o feixe do oscilador será amplificado devido à emissão estimulada.

Fig. 8. Arranjo experimental do laser de corante de banda larga.
 Legenda: M - espelho ; C - cubeta ; CL - lente cilíndrica, PCL - lente plano-côncava ; BS - separador de feixes e I - íris.

Sob o ponto de vista experimental, o desenho deste laser de corante têm sofrido várias mudanças, principalmente no que tange à geometria da cubeta e a disposição da cavidade ótica. F. MATINAGA [28] desenvolveu uma cubeta usinada em aço inox, com a geometria em forma de "E", e revestida por um canal retangular de vidro. Neste desenho existem alguns problemas técnicos com relação à colagem do vidro ao aço inox, destruição do canal retangular de vidro quando da necessidade de limpeza, não uniformidade dos feixes de luz, etc. Assim, desenvolvemos uma cubeta com geometria cilíndrica, que está mostrada na Fig. 9. Com este desenho resolveu-se os problemas mencionados com a cubeta na forma de "E".

Fig. 9. Desenho da cubeta cilíndrica usada no laser de corante.

Os espectros de emissão dos laser são ilustrados nas Figs. 10 e 11. Nestas figuras, a seta indica o comprimento de onda

máximo de emissão, isto é, para o Kiton Red 620 temos $\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ nm}$ e para a rodamina 640 temos $\lambda_{\text{max}}(\text{laser}) = 610 \text{ nm}$.

Fig. 10. Espectro de saída do laser operando com Kiton Red 620.

Fig. 11. Espectro de saída do laser operando com rodamina 640.

A partir dos espectros mostrados nas Figs. 10 e 11 podemos determinar os tempos de coerência aproximados para os dois corantes utilizados no laser de banda larga. Pelo princípio da incerteza, podemos relacionar a meia largura da banda com o tempo de coerência, através da relação $T_c \Delta\nu \approx 1$. Desta forma, $T_c \approx 1/\Delta\nu = \lambda^2/(c \Delta\lambda)$. Para o Kiton Red 620 ($\lambda = 598 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 3,2 \text{ nm}$) temos $T_c = 370 \text{ fs}$ e para a rodamina 640 ($\lambda = 610 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 3,6 \text{ nm}$) temos $T_c \approx 345 \text{ fs}$.

2.3. Amostras

A estrutura de uma molécula orgânica bastante similar ao Iodeto de 3'-3 Dietiloxadicar-bonocianina, segundo MAEDA [26] é ilustrada na Fig. 12. O DODCI é um composto altamente insaturado e absorve na região de 430-650 nm do espectro visível. É um sal quaternário de amônio e tem atividade ótica devido à assimetria do nitrogênio no centro 1. A quaternização do nitrogênio ocorre principalmente no centro 1, embora o caráter básico seja menor do que no centro 2. No centro 2, ocorre um impedimento estereoquímico, implicando na não ocorrência da adição do halogeneto de alquila (iodeto de etila) para formar o referido sal [29].

Fig. 12. Estrutura de uma molécula orgânica similar ao DODCI.

As amostras de DODCI utilizadas neste trabalho são da Exiton Company, sendo diluídas em adesivo ótico para possibilitar as medidas a baixas temperaturas. O adesivo ótico é um tipo de cola de polímero que seca quando exposta à luz de ultravioleta. Ele apresenta excelente qualidade ótica, isto é, é transparente na região visível do espectro e não forma bolhas de ar após a secagem. A confecção das amostras obedeceu aos seguintes passos:

1. dilui-se o DODCI em metanol a 3×10^{-3} mol/l de concentração;
2. dilui-se a solução de metanol com DODCI em adesivo ótico, em igual concentração;
3. deposita-se a solução final em um substrato de vidro polido, cuja superfície deve ser limpa e plana;
4. coloca-se um segundo substrato, formando um sanduíche;
5. aplica-se uma pressão distribuída homogeneamente sobre os substratos;
6. seca-se no U.V., por alguns minutos e
7. corta-se em retângulos de 10×13 mm.

São eliminadas as amostras que compõem as bordas dos substratos, pois estas apresentam inomogeneidades na espessura do filme que é da ordem de 0,2 mm. A Fig. 13 apresenta o espectro de absorção do DODCI em adesivo ótico.

As amostras são envolvidas lateralmente por uma cinta de índio laminado para haver uma boa condução de calor quando as

mesmas forem resfriadas. O resfriamento foi feito num criostato comercial da Janis (modelo 6DT) no intervalo de temperatura de 300 K a 60 K.

Fig. 13. Espectro de absorção do DODCI em adesivo ótico. As setas indicam os comprimentos de onda dos lasers utilizados.

III. Resultados Experimentais

Neste capítulo descrevemos os resultados obtidos com o aparato experimental descrito anteriormente. Começaremos apresentando os sinais de eco de fótons para diferentes temperaturas e para os dois tipos de corante utilizados em nosso laser de banda larga. A seguir, faremos uma comparação com a teoria baseada no modelo de dois níveis proposto no Capítulo I. Para isto, foi utilizada uma simulação numérica do modelo, que está resumida no Apêndice A. Baseados nesta simulação, pudemos encontrar a dependência funcional do tempo de relaxação transversal (e consequentemente, da meia largura da linha homogênea) com a temperatura. Este resultado está em concordância com aqueles obtidos para outros centros óticamente ativos embebidos em sólidos desordenados. Este aspecto será discutido no capítulo seguinte.

3.1. Resultados de EFLI em DODCI

As Figs. 14 e 15 ilustram os resultados obtidos com a técnica de eco de fótons com luz incoerente aplicada ao DODCI. Na primeira delas o corante utilizado foi o Kiton Red 620 ($\lambda = 598$ nm), enquanto que na segunda o laser de corante de banda larga operou com a rodamina 640 ($\lambda = 610$ nm). Embora as medidas tenham sido coletadas para várias temperaturas entre 60 e 300 K, apenas três temperaturas típicas são apresentadas em cada figura.

As duas curvas vistas em cada quadro representam os sinais difratados pela rede ótica nas direções $2\hat{n}_1 - \hat{n}_2$ e $2\hat{n}_2 - \hat{n}_1$, que são detetados respectivamente pelos detetores D_1 e D_2 mostrados na

Fig. 1. Lembramos que $T_{12} < 0$ significa que o feixe 2 chega antes que o feixe 1 e que o sinal que apresenta o máximo nesta região é aquele espalhado na direção $2\hat{n}_1 - \hat{n}_2$.

Fig. 14. Eco de fótons com luz incoerente obtido no DODCI para o laser de corante operando com Kiton Red 620 ($\lambda = 598$ nm e $T_c = 370$ fs).

Fig. 15. Eco de fótons com luz incoerente obtido no DODCI para o laser de corante operando com rodamina 640 ($\lambda = 610 \text{ nm}$ e $T_c = 345 \text{ fs}$).

Para garantir a qualidade dos resultados, nós nos certificamos que os espectros de emissão do laser, apresentados nas Figs. 10 e 11, não se alteram de maneira significativa ao passar pela amostra mesmo quando a temperatura desta varia. Esta confirmação é

muito importante para que possamos comparar com confiança os dados experimentais ao modelo teórico.

Uma característica que notamos nos resultados das Figs. 14 e 15 é que a separação entre os picos e sua meia largura, que chamaremos respectivamente de δt e Δ , aumentam conforme a temperatura diminui. Esta característica é apresentada com mais detalhes a seguir.

3.2. Variação de δt e Δ com a temperatura

Dos resultados apresentados na secção anterior é possível extrair a separação entre os picos δt e sua meia largura Δ como função da temperatura. Esta informação está mostrada nas Figs. 16 e 17, que apresentam a variação da razão $(\delta t / \Delta)$ como função do inverso da temperatura para os dois corantes utilizados. A curva cheia é aquela que melhor descreve os pontos experimentais. Observa-se destas figuras que $(\delta t / \Delta)$ possui um comportamento linear para temperaturas altas porém atinge um patamar de saturação conforme a temperatura diminui. A dispersão dos pontos experimentais deve-se provavelmente a um controle deficiente da temperatura da amostra. No caso da rodamina 640, $(\delta t / \Delta)$ tem uma dependência bem acentuada com a temperatura e isto reflete uma maior dispersão dos pontos experimentais.

Fig. 16. Variação de $(\delta t / \Delta)$ como função do inverso da temperatura para o laser operando com Kiton Red 620 ($\lambda = 598 \text{ nm}$ e $T_c = 370 \text{ fs}$).

Fig. 17. Variação de $(\delta t / \Delta)$ como função do inverso da temperatura para o laser operando com rodamina 640 ($\lambda = 610 \text{ nm}$ e $T_c = 345 \text{ fs}$).

3.3. Comportamento de $(\delta t / \Delta)$ como função de T_2

Na referência [16], a teoria baseada no modelo de dois níveis é testada face aos dados experimentais através da comparação dos pontos $(\delta t / \Delta)$ como função de T_2 / T_c com a curva teórica equivalente. Para fazer uma curva deste tipo nós precisamos extrair o valor de T_2 dos dados experimentais e isto é conseguido utilizando-se o próprio modelo teórico sob teste. A partir dele e usando-se o procedimento descrito no Apêndice A, faz-se um gráfico de δt contra T_2 , partir do qual podemos encontrar o tempo de relaxação

transversal em cada uma das medidas. T_2 obtido desta forma varia entre 0 e 30 fs para $\lambda = 598$ nm e entre 30 e 590 nm para $\lambda = 610$ nm no intervalo de temperatura entre 300 e 60 K. Assim, é possível construir a curva $(\delta t/\Delta)$ contra (T_2/T_c) , tanto para os pontos experimentais como para as curvas teóricas. A comparação entre os dados experimentais e a curva teórica é feita nas Fig. 18 e 19 para os dois tipos de corante utilizados no laser de banda larga.

Fig. 18. Comparação entre os pontos experimentais e a curva teórica do modelo de dois níveis para o laser com Kiton Red 620 ($\lambda = 598$ nm e $T_c = 370$ fs).

Fig. 19. Comparação entre os pontos experimentais e a curva teórica do modelo de dois níveis para o laser com rodamina 640 ($\lambda = 610 \text{ nm}$ e $T_c = 345 \text{ fs}$).

Embora exista a dispersão dos pontos experimentais devido ao problema de controle da temperatura, notamos que o modelo de dois níveis é adequado para descrever os resultados experimentais no intervalo de temperatura estudado.

3.4. Dependência do tempo de relaxação transversal com a temperatura

A largura de linha de centros óticamente ativos em sólidos amorfos tem sido o objeto de muito estudo, tanto do ponto de vista teórico como experimental [30,31]. Como T_2 é inversamente proporcional à largura de linha homogênea, fizemos uma análise de seu comportamento e este resultado está mostrado nas Figs. 20 e 21. A reta que melhor descreve os pontos experimentais foi encontrada através de regressão linear e seu coeficiente angular é 1.83 para o Kiton Red 620 e 1.86 para a rodamina 640, valores estes que estão próximos do valor teórico esperado, como veremos no próximo capítulo.

Fig. 20. Comportamento de T_2 com a temperatura a 598 nm.

Fig. 21. Comportamento de T_2 com a temperatura a 610 nm.

IV. Discussão e Conclusões

A interação de um campo intenso de radiação de banda larga com o meio material - o DODCI, induz respostas não lineares na amostra. Ao longo deste trabalho estudou-se as características destas respostas, regidas por $X^{(3)}$, com o intuito de entender a dinâmica da relaxação da coerência no Iodeto de 3-3' Dietiloxadicarbonacianina.

A técnica do eco de fótons com luz incoerente é, segundo vários estudos [9-12], aplicável ao estudo de processos dinâmicos que ocorrem no interior do meio material. Sua validade ocorre quando a condição $T_2 \ll T_1$ é satisfeita. Existem dois casos a serem considerados: **a)** $T_c < T_2$ e **b)** $T_c > T_2$. No caso **a)**, a determinação do tempo de relaxação transversal T_2 é bem compreendido e estudado por vários autores [11,19]. Um exemplo típico deste regime é o caso do Nd^{3+} como dopante em vidro. O sinal de EFLI decai exponencialmente à razão de $4/T_2$ sendo portanto simples a determinação de T_2 . Similar não ocorre no item **b)** (caso estudado nesta tese) onde o perfil EFLI não traz com facilidade a informação do valor de T_2 . Um exemplo dramático disto é o regime em que $T_c \gg T_2$. Nesta situação é impossível a obtenção do valor de T_2 e o que se observa experimentalmente é apenas a função de auto-correlação da luz do laser.

Na técnica de EFLI, o parâmetro de métrica é o tempo de coerência T_c . Este é determinado fundamentalmente pela natureza da fonte de luz e a dependência inversa com a largura de banda impõe a necessidade de termos fontes de banda larga, isto é, fontes incoerentes. A interferência dos dois feixes de banda larga no vácuo, isto é, fora do meio material, provoca a formação de uma rede ótica que oscila cossenoidalmente, tanto no espaço como na frequência. Com

a introdução de um meio material (átomo de dois níveis) num regime distante da saturação, existe a formação de uma de população que segue a mesma dependência espacial do espectro de potência. Para o cálculo desta rede devemos levar em conta que a probabilidade de excitação de uma classe de átomos de dois níveis com largura de linha homogênea depende da sintonização do laser de banda larga em relação a frequência de ressonância do átomo. A rede ótica resultante é então formada pela contribuição de toda a banda do espectro do laser, através do produto do espectro de potência (que traz informação do tempo de atraso, T_{12}) e da função forma de linha Lorentziana (que traz informação do tempo de relaxação da coerência T_2).

No regime $T_2 \gg T_{12}$, o espectro de potência varia lentamente sobre o intervalo de frequência onde a função forma de linha é diferente de zero. Como resultado, a variação de população exibe uma dependência espacial, sendo assim formada a rede ótica de população acumulada (ver Figura 3a). No regime $T_2 \ll T_{12}$, o espectro de potência varia rapidamente e como a função forma de linha tem uma largura de banda ($2/T_2$) que cobre vários períodos de oscilação, a variação da população tende a uma constante e independe da posição (ver Figura 3b). Logo não há a formação da rede e consequentemente nenhum sinal é observado.

Discutida a formação da rede ótica de população, analisa-se agora o perfil EFLI como função do comprimento de onda e da temperatura. Na amostra de DODCI, o alargamento da linha é essencialmente inomogêneo à baixas temperaturas, pois dois fatores favorecem esse tipo de alargamento: (i) As moléculas do DODCI, quando fixadas pelo polímero (o adesivo ótico), apresentam em geral uma não uniformidade da vizinhança que cada molécula está

uma não uniformidade da vizinhança que cada molécula está submetida, tornando-as distinguíveis e (ii) Com o aumento da temperatura, a população dos níveis vibracionais do estado fundamental promove um alargamento da linha em virtude de transições multiníveis. Por outro lado, como o DODCI apresenta um quase-contínuo na banda de energia (nos estados singletos e tripletos), as transições radiativas e não radiativas, tais como: flutuações de estado de vácuo, cruzamento entre níveis, etc, levam a um alargamento homogêneo, que é pequeno comparado com o caso inomogêneo para temperaturas baixas. Realmente, medidas realizadas por DE SILVESTRI et al. [32] no cresyl fast violet (CVF) em poly-methyl methacrylate mostraram que o alargamento é essencialmente inomogêneo para temperaturas baixas e que possui um caráter homogêneo à temperatura ambiente. Como a molécula de DODCI é bastante parecida com a de CVF, espera-se que ela possua um comportamento similar como função da temperatura.

A dinâmica da relaxação da coerência das moléculas excitadas pode ser compreendida sob dois aspectos:

1. **Relaxação intramolecular** - esse tipo de relaxação ocorre no interior da banda de energia da própria molécula, onde os elétrons excitados relaxam para o fundo da banda e o tempo de relaxação da coerência é curto. Este caso é ilustrado pelo perfil EFLI da Figura 14, onde o laser Kiton Red 620 ($\lambda = 598 \text{ nm}$) excita os elétrons da molécula para o meio da banda. Temos então o não deslocamento dos perfis correspondentes às direções $2\hat{n}_2 - \hat{n}_1$ e $2\hat{n}_1 - \hat{n}_2$, isto é, δt é pequeno. Observe que para

um resfriamento de 240 K, o perfil correu em torno de 28 fs e como T_2 é proporcional a δt , T_2 pode ser estimado como sendo da ordem de 30 fs.

2. Relaxação intermolecular - esse tipo de relaxação ocorre para o exterior da banda de energia da molécula, isto é, para o polímero. Neste caso, os elétrons excitados encontram-se no fundo da banda e essencialmente não existe relaxação intramolecular. Como consequência, o tempo de relaxação da coerência é maior que no caso anterior e isto está ilustrado no perfil EFLI da Fig. 15, onde o laser com rodamina 640 ($\lambda = 610$ nm) excita os elétrons para o fundo da banda.

A molécula de DODCI é bastante parecida com a molécula de CFV no sentido de que ela possui uma série de níveis vibracionais superpostos aos eletrônicos. Portanto, é de se esperar que ela não possa em geral ser tratada como um sistema de dois níveis. Os níveis vibracionais do CFV foram determinados por Carter et al. [33] através da técnica de "hole burning" não fotoquímico. Posteriormente, SHANK [34] mostrou, com o método "pump-probe", que o modo vibracional em torno de 590 cm^{-1} (~ 20 nm) é o que contribui mais fortemente para a relaxação microscópica desta molécula. Na referência [16], PORTELLA et al. usaram um laser de corante com largura de banda de 10 nm para realizar medidas de mistura de quatro ondas de luz incoerente no CFV. Como seu laser tinha uma largura de banda próxima à da separação vibracional, é bastante provável que mais do que um nível vibracional tenha sido excitado e como consequência, o modelo de dois níveis não pode ser empregado

para descrever os resultados experimentais. No DODCI não conhecemos as frequências vibracionais, porém acreditamos que estejam próximas à do CFV. O laser que utilizamos neste trabalho tem largura de linha inferior a 4 nm, sendo portanto provável que apenas um modo vibracional é excitado e que o modelo de dois níveis seja válido. De fato, como pode ser visto nas Figs. 18 e 19 os pontos experimentais são bem descritos por este modelo no intervalo de temperatura estudado.

Em anos recentes, vários trabalhos teóricos e experimentais tentando explicar a dependência de T_2 com a temperatura em polímeros e vidros apareceram na literatura. Uma discussão destes trabalhos pode ser encontrada nas referências [30] e [31]. Como um resumo, podemos dizer que a largura de linha homogênea γ_{hom} ($\gamma_{\text{hom}} = (\pi T_2)^{-1}$) segue uma lei do tipo $T^{1.3}$ para temperaturas muito baixas (entre 0,3 e 10 K). Para temperaturas intermediárias (entre 10 e 100 K aproximadamente) a dependência da largura de linha com a temperatura é do tipo T^2 , enquanto que para temperaturas mais altas (próximas da temperatura ambiente) existe uma espécie de saturação que toma a potência de T inferior a 2. As medidas que realizamos foram feitas entre 60 e 300 K, atingindo portanto o intervalo em que $\gamma_{\text{hom}} \propto T^2$, mas também aquele em que $\gamma_{\text{hom}} \propto T^n$, com $n < 2$ (saturação). Desta forma, como era de se esperar, a dependência de T_2 com a temperatura segue uma lei do tipo $T^{-\beta}$, onde $\beta \approx 1.85$ é o valor médio das potências dos dois intervalos de temperatura compreendidos pelas medidas.

V. Contribuições originais e sugestões para trabalhos futuros

A contribuição mais importante deste trabalho foi a implantação da técnica de eco de fótons com luz incoerente no Instituto de Física e Química de São Carlos. Esta técnica é relativamente nova no cenário internacional e pode ser empregada em vários tipos de estudo para se entender a dinâmica da relaxação transversal de defeitos opticamente ativos em sólidos. Dentre os sistemas que poderão ser estudados com função da temperatura podemos destacar: (i) o centro F em vários tipos de haletos alcalinos, que apresenta uma estrutura vibracional análoga ao DODCI e ao cresyl fast violet (CFV); (ii) vidros dopados com semicondutores do tipo $\text{Cd S}_x \text{Se}_{1-x}$; (iii) Cr^{3+} em diversas redes hospedeiras, etc.

Com relação à amostra estudada, o DODCI, a contribuição original foi a determinação do tempo de relaxação transversal, T_2 , como função da temperatura. A temperatura ambiente, T_2 já havia sido medido na referência [17]. Um dos objetivos do presente trabalho era o de estudar a validade do modelo de dois níveis para descrever os resultados experimentais neste material. Sabemos que este teste é mais crítico para temperaturas baixas, entre 50 e 4 K, pois é nesta região que o CFV não pode ser descrito pelo modelo de dois níveis [16]. Entretanto, devido a problemas de vácuo e condução térmica no criostato utilizado, nossas medidas vão apenas até 60 K. Portanto, um trabalho futuro que é necessário para se analisar a validade do modelo de dois níveis é a realização de medidas a temperaturas inferiores, especificamente, no intervalo entre 60 e 4 K.

Um outro teste de importância para o estudo da validade da teoria baseado no sistema quântico de dois níveis é a realização de medidas na região de 610 nm, com a variação de T_c . Isto pode ser conseguido com a introdução de um prisma dentro da cavidade do oscilador. Neste tipo de medida, quando a largura da banda do laser for bem menor que a separação entre os níveis de energia vibracionais da molécula, a teoria com dois níveis deve ser válida. Por outro lado, com o acréscimo da largura da linha do laser haverá a excitação de mais níveis e as várias redes formadas interferirão entre si, modificando o perfil do EFLI. Resultado similar foi observado em gases de sódio e rubídio por T.W. MOSSBERG [19]. Neste caso, torna-se necessário desenvolver uma teoria baseada num sistema de três níveis que explique os resultados obtidos. Tal teoria poderia explicar também a não validade do modelo de dois níveis para os experimentos realizados no CFV [16].

Finalmente, outro estudo possível de ser realizado concerne à saturação da rede de população para altas intensidades da luz do laser. Neste caso, como discutido por H. FRAGNITO et al. [35], existe a difração dos feixes incidentes para outros tipos de casamento de fase $(3\hat{n}_1 - 2\hat{n}_2, 3\hat{n}_2 - 2\hat{n}_1, \text{etc})$. O perfil de EFLI pode ser estudado como função da temperatura para estas ordens mais altas.

Apêndice A

Simulação Computacional

A.1. Hipóteses Preliminares

O cálculo numérico da integral dupla na equação (1.19), requer que se redefina o infinito na cota superior do limite integração. O método das tangentes é usado, para solucionarmos esse problema, resultando:

$$\frac{I(T_{12})}{I_0} = \int_{-\text{tg}^{-1} T_{12}}^{\pi/2} d t_x \int_{-\text{tg}^{-1} T_{12}}^{\pi/2} d t_y F(t_x, t_y) \quad (\text{A.1})$$

onde: $F(t_x, t_y) = \exp - \left\{ 2(t_x + t_y) / T_2 + (t_x^2 + t_y^2 - t_x t_y) / \text{alfa} \right\}$

$\text{alfa} = (\log 2) \lambda^4 (\text{nm}) / \left[(\Delta \lambda)^2 (\text{nm}) 2 \pi^2 c^2 (\text{nm/fs}) \right]$, $t_x = \text{tg}(T)$ e $t_y = \text{tg}(T')$.

A constante alfa é calculada em um sistema de unidade em que o comprimento de onda e a largura de banda são dadas em nm, e o tempo em fs, de tal modo que o integrando torna-se adimensional nesse particular sistema de unidades.

A.2. Método Numérico

O método numérico empregado na solução da integral dupla é a quadratura de Gauss-Legendre [36-38], que consiste em

expandir a função em série nos zeros do polinômio de Legendre, de tal modo que,

$$\int_{-1}^{+1} dr \int_{-1}^{+1} dt F(r, t) = \sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^n A_i A_j F(r_i, t_j) \quad (\text{A.2})$$

Onde $P_n(t_j) = 0 = P_n(r_i)$, logo r_i e t_j são os i e j -ésimos zeros dos polinômios de Legendre [38].

Para o caso geral, em que a integral não está na forma normalizada, pode-se fazê-lo por meio de mudanças de variáveis, isto é, admitindo que uma mudança de variáveis seja feita por meio de uma função afim, resultando:

$$\int_{x_i}^{x_f} \int_{y_i}^{y_f} F(x, y) D_x D_y = C_x C_y \int_{-1}^{+1} dt \int_{-1}^{+1} dr F(C_x t + D_x, C_y r + D_y) \quad (\text{A.3})$$

onde $x = C_x t + D_x$ e $y = C_y r + D_y$.

A.3. Algoritmo

A princípio, a simulação numérica do eco de fóton acumulado temporalmente incoerente, consiste em duas etapas, a saber:

Primeiro: **a)** define-se a dupla precisão nas variáveis de A-H e de O-Z; **b)** declara-se as dimensões das variáveis vetoriais que receberão os valores dos zeros e pesos normalizados utilizados nos cálculos das quadraturas. Assim como as coordenadas X (tempo de atraso, T_{12}) e Y (intensidades no phase-matching $2\hat{n}_1 - \hat{n}_2$ e $2\hat{n}_2 - \hat{n}_1$); **c)** define-se o parâmetro π , velocidade da luz em nm/fs e o zero; **d)** define-se a função fenomenológica do modelo de Nakatsuka-

Tomita-Fujiwara-Asaka, que traz informações das intensidades no phase-matching principal; e) lê-se o arquivo na qual encontram-se os zeros e os pesos da quadratura Gauss-Legendre para 40 pontos; f) introduz-se via teclado os parâmetros experimentais da simulação, tais como: T_{12} , comprimento de onda, largura de banda, $|T_{12}|$, passos do tempo de atraso e os nomes dos arquivos (esquerdo: $2\hat{n}_1 - \hat{n}_2$, direito: $2\hat{n}_2 - \hat{n}_1$ e o perfil completo); g) calcula-se e/ou define-se algumas variáveis do modelo e da quadratura; h) abre-se o arquivo na área 2, e calcula-se o perfil EFLI em $2\hat{n}_1 - \hat{n}_2$, varrendo o tempo de atraso de $-T_{12}$ a T_{12} ; fecha-se o arquivo logo após a rotina; i) abre-se o arquivo na área 3, e calcula-se o perfil EFLI em $2\hat{n}_2 - \hat{n}_1$, varrendo o tempo de atraso de T_{12} a $-T_{12}$; fecha-se o arquivo logo após a rotina; j) abre-se um arquivo na área 1, com tamanho $N = 2|T_{12}|/IPT_{12}$, nas quais lerá os dois arquivos anteriormente calculados, armazena-se na seguinte ordem: eixo X, T_{12} , eixo Y, $I(T_{12} \text{ em } 2\hat{n}_1 - \hat{n}_2)$ e $I(T_{12} \text{ em } 2\hat{n}_2 - \hat{n}_1)$; fecha-se o arquivo logo após a rotina.

Segundo: como mencionamos, esse conjunto de triades $[T_{12}, I(2\hat{n}_1 - \hat{n}_2), I(2\hat{n}_2 - \hat{n}_1)]$, comporá um arquivo (----- . PRN), sendo armazenado na memória ROM do microcomputado (Winchester). A extensão do arquivo (. PRN) torna-se necessário, visto que, em seguida esse arquivo será lido pelo aplicativo LOTUS 85 (versão 2.1), que constitui a segunda parte de nossa simulação.

O LOTUS 85 é um software dotado de uma planilha eletrônica de cálculo e de um avançado recurso gráfico (Advance Plotter), que possibilita dar um tratamento estatístico dos resultados experimentais, assim como visualizá-los em seu estado dinâmico, suprimindo a linha de base, renormalizando e etc.

A.4. Software da Simulação

Nesta seção encontra-se o programa simulador, compilado em linguagem Fortran 77, responsável por gerar o arquivo mencionado na seção anterior.

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
DIMENSION 7(100),P(100),CON(1000),CONY(1000),CONYD(1000)
CHARACTER NOME1*11,NOME2*11,NOME3*11,RHFX*3
PARAMETER(PI=.31415927D+01,C=2.99792458D+02,FRN=0D0)

```

MODELO DE NAKATSUKA-TOMITA-FUJIMURA-ASAKA.
 Optics Communication 52.150(1984).

```

FUNC(X,Y)=(1.0D+00+(DTAN(X))**2)*(1.0D+00+(DTAN(Y))**2)*
* DEXP(-(2.0D+00*(DTAN(X)+DTAN(Y))/T2)-
* ((DTAN(X))**2+(DTAN(Y))**2-DTAN(X)*DTAN(Y))/ALFA)

```

QUADRATURA GAUSS-LEGENDRE COM 40 PONTOS.

```

OPEN(1,FILE='FOR040.DAT',STATUS='OLD')
READ(1.*)(7(T),P(I),I=1,20)
CLOSE(1,STATUS='KEEP')

```

Entrada de dados da simulacao : ECO DE FOTON INCOERENTE EM DDCI.

000

```

CONTINUE
WRITE(*,*) ' **** SIMULADOR NUMERICO **** '
WRITE(*,*) ' * ECO DE FOTONS INCOERENTE * '
WRITE(*,*) ' ***** '
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*,1)
READ(*,*) T2
WRITE(*,2)
READ(*,*) XI0
WRITE(*,3)
READ(*,*) XDI
WRITE(*,4)
WRITE(*,5)
READ(*,*) IT12
WRITE(*,6)
READ(*,*) IPT12
WRITE(*,7)
READ(*,9) NOME2
WRITE(*,8)
READ(*,9) NOME1
WRITE(*,12)
READ(*,9) NOME3

CALCULOS E DEFINICOES DE ALGUMAS VARIAVEIS.

SOMA1 = ZERO
SOMA2 = ZERO
FATOR = DSQRT((2.0D+00*PI)**3)
XF = PI/2.0D+00
YF = PI/2.0D+00
TC = XI0**2/(2.0D+00*C*XDI)
TETA = T2/TC
ALFA = DLN10(2.0D+00)*XI0**4/(2.0D+00*(PI*C*XDI)**2)
WRITE(*,14) TC
IF ((TETA .GT. ZERO) .AND. (TETA .LT. 1.0D+00)) THEN
WRITE(*,17)
ELSE
WRITE(*,18)
END IF

```

CALCULO DO PERFIL FFIT(direito) : I(T12 em 2K2-K1) VERSUS T12.

```

WRITE(*,*) ' CALCULOS : T12, I(T12 EM 2K2-K1), F'
OPEN(2,FILE=NAME1,STATUS='NEW')
DO 30 II = -IT12,IT12,IPT12
  T12 = II/1.00+00
  XI = -DATAN(T12)
  YI = -DATAN(T12)
  CX = (XF-XI)/2.00+00
  DX = (XF+XI)/2.00+00
  CY = (YF-YI)/2.00+00
  DY = (YF+YI)/2.00+00
  DO 20 I=1.20
    DO 20 J=1.20
      AA = FUNC(+7(I)*CX+DX,+7(J)*CY+DY)
      BB = FUNC(+7(I)*CX+DX,-7(J)*CY+DY)
      CC = FUNC(-7(I)*CX+DX,+7(J)*CY+DY)
      DD = FUNC(-7(I)*CX+DX,-7(J)*CY+DY)
      EE = FUNC(DX,+7(J)*CY+DY)
      FF = FUNC(DX,-7(J)*CY+DY)
      GG = FUNC(+7(I)*CX+DX,DY)
      HH = FUNC(-7(I)*CX+DX,DY)
      OO = FUNC(DX,DY)
      IF ((7(I) .NE. ZERO) .AND. (7(J) .NE. ZERO)) THEN
        F=AA+BB+CC+DD
        SOMA1=SOMA1+P(I)*P(J)*F
      ELSE
        IF ((7(I) .EQ. ZERO) .AND. (7(J) .EQ. ZERO)) THEN
          F=OO
          SOMA1=SOMA1+P(I)*P(J)*F
        ELSE
          IF ((7(I) .EQ. ZERO) .AND. (7(J) .NE. ZERO)) THEN
            F=EE+FF
            SOMA1=SOMA1+P(I)*P(J)*F
          ELSE
            IF ((7(I) .NE. ZERO) .AND. (7(J) .EQ. ZERO)) THEN
              F=GG+HH
              SOMA1=SOMA1+P(I)*P(J)*F
            END IF
          END IF
        END IF
      END IF
    CONTINUE
  CORYD = DEXP(-4.00+00*T12/T2)*(CX*CY*SOMA1)/FATOR
  CORX = T12
  IF (CORYD .LT. 1.00-99) CORYD=ZERO
  WRITE(*,*) T12,CORYD,F
  WRITE(2,10) CORX,CORYD
CONTINUE
CLOSE(2,STATUS='KEEP')

```

CALCULO DO PERFIL FFIT(esquerdo) : I(T12 em 2K1-K2) VERSUS T12.

```

WRITE(*,*) ' CALCULOS : T12, I(T12 EM 2K1-K2), F'
OPEN(3,FILE=NAME2,STATUS='NEW')
DO 50 JJ = IT12,-IT12,-IPT12
  T12 = JJ/1.00+00
  XI = -DATAN(T12)
  YI = -DATAN(T12)

```

```

CX = (XF-XI)/2.00+00
DX = (XF+XI)/2.00+00
CY = (YF-YI)/2.00+00
DY = (YF+YI)/2.00+00
DO 40 I=1,20
DO 40 J=1,20
AA = FUNC(+Z(I)*CX+DX,+Z(J)*CY+DY)
BB = FUNC(+Z(I)*CX+DX,-Z(J)*CY+DY)
CC = FUNC(-Z(I)*CX+DX,+Z(J)*CY+DY)
DD = FUNC(-Z(I)*CX+DX,-Z(J)*CY+DY)
EE = FUNC(DX,+Z(J)*CY+DY)
FF = FUNC(DX,-Z(J)*CY+DY)
GG = FUNC(+Z(I)*CX+DX,DY)
HH = FUNC(-Z(I)*CX+DX,DY)
OO = FUNC(DX,DY)
IF ((Z(I) .NE. ZERO) .AND. (Z(J) .NE. ZERO)) THEN
F=AA+BB+CC+DD
SOMA2=SOMA2+P(I)*P(J)*F
ELSE
IF ((Z(I) .EQ. ZERO) .AND. (Z(J) .EQ. ZERO)) THEN
F=00
SOMA2=SOMA2+P(I)*P(J)*F
ELSE
IF ((Z(I) .EQ. ZERO) .AND. (Z(J) .NE. ZERO)) THEN
F=EE+FF
SOMA2=SOMA2+P(I)*P(J)*F
ELSE
IF ((Z(I) .NE. ZERO) .AND. (Z(J) .EQ. ZERO)) THEN
F=GG+HH
SOMA2=SOMA2+P(I)*P(J)*F
END IF
END IF
END IF
END IF
40 CONTINUE
CORYE = DEXP(-4.00+00*T12/T2)*(CX*CY*SOMA2)/FATOR
IF (CORYE .LT. 1.00-99) CORYE=ZFR0
WRITE(*,*) T12,CORYE,F
WRITE(3,11) CORYE
50 CONTINUE
CLOSE (3,STATUS='KFFP')

Geracao do perfil EFLI normalizado e com dois detetores.
{I(T12 em 2K1-K2),I(T12 em 2K2-K1)} versus T12.

OPEN(1,FILE=NOME3,STATUS='NEW')

Leitura do arquivo {T12,I(T12 em 2K2-K1)}.

N = ABS(2*IT12/IPT12)
OPEN(2,FILE=NONMF1,STATUS='NIN')

Leitura do arquivo {I(T12 em 2K1-K2)}.

READ(2,*)(COX(I),COYE(I),I=1,N)
CLOSE(2)
OPEN(3,FILE=NOME2,STATUS='OLD')
READ(3,*)(COYD(I),I=1,N)
DO 55 IK = 1, N
L = N+1-IK

```

```

5 COYD(1)=COYD(1K)
CONTINUE
CLOSE(3)
VMINE=COYF(1)
VMAXE=COYE(1)
VMIND=COYD(1)
VMAXD=COYD(1)
DO 60 J = 1, N-1
IF (VMINF .LT. COYF(J+1)) GO TO 60
VMINE=COYE(J+1)
CONTINUE
DO 70 K = 1, N
COYE(K)=COYE(K)-VMINF
CONTINUE
DO 80 J = 1, N-1
IF (VMIND .LT. COYD(J+1)) GO TO 80
VMIND=COYD(J+1)
CONTINUE
DO 90 K = 1, N
COYD(K)=COYD(K)-VMIND
CONTINUE
DO 100 L = 1, N-1
IF (VMAXE .GT. COYE(L+1)) GO TO 100
VMAXE=COYE(L+1)
CONTINUE
DO 110 M = 1, N
COYE(M)=COYE(M)/VMAXE
CONTINUE
DO 120 L = 1, N-1
IF (VMAXD .GT. COYD(L+1)) GO TO 120
VMAXD=COYD(L+1)
CONTINUE
DO 130 M = 1, N
COYD(M)=COYD(M)/VMAXD
CONTINUE
WRITE(1,13)(COX(MM),COYE(MM),COYD(MM),MM=1,N)
CLOSE(1,STATUS='KEEP')
WRITE(*,*) ' TERMINO DESTA SIMULACAO ! '
WRITE(*,14)
READ(*,15) RHFX
IF (RHFX .EQ. 'SIM' .OR. RHFX .EQ. 'sim') GO TO 1000

```

Declaracao dos formatos : Entradas e Saidas.

```

FORMAT(' Qual o valor de T2 em (fs) ?')
FORMAT(' Qual o comprimento de onda do LASER em (nm) ?')
FORMAT(' Qual a largura de banda do LASER em (nm) ?')
FORMAT(' O intervalo total do tempo de atraso e simetrico !')
FORMAT(' Qual o modulo do tempo de atraso (T12) em fs) ?')
FORMAT(' Qual o passo do tempo de atraso em (fs) ?')
FORMAT(' De os nomes dos dois arquivos de dados a serem criados !',
*/, ' um Para [T12 em 2K1-K2] versus T12.')
FORMAT(' e outro para [T12 em 2K2-K1] versus T12.')
FORMAT(A11)
FORMAT(1X,F8.2,3X,E18.11)
FORMAT(1X,E18.11)
FORMAT(' De o nome do arquivo da simulacao ?')
FORMAT(1X,F8.2,3X,E18.11,3X,E18.11)
FORMAT(/,' Voce quer continuar a simulacao ?')
FORMAT(A3)

```



```
6      FORMAT(/,' Tempo de coerencia do LASER, tc =',F8.2,' em fs')
7      FORMAT(' Estamos no dominio, na qual a razao dtID e LINEAR com a
*razao T2ltc.')
8      FORMAT(' Estamos no dominio, na qual a razao dtID NAO E LINEAR c
*om a razao T2ltc.')
      END
```

Apêndice B. Programa EFLI.FOR

ROTINA QUE SALVA UM VETOR EM ARQUITO

```

SUBROUTINE SAVE(VET1,VET2,FNAME,N,NPORT)
DIMENSION VET1(1000),VET2(1000)
CHARACTER FNAME*12
OPEN(1,FILE=FNAME,STATUS='NEW')
DO 20 I=1,N
    IF(NPORT.EQ.2)THEN
        WRITE(1,10)VET1(I),VET2(I)
0       FORMAT(1X,2E18.11)
    ELSE
        WRITE(1,15)VET1(I)
5       FORMAT(1X,E18.11)
    ENDIF
0 CONTINUE
ENDFILE 1
CLOSE(1,STATUS='KEEP')
RETURN
END

```

SUBROTINA BLOCO (ABRE JANELA PARA ENTRADA DE DADOS)

```

SUBROUTINE BLOCO(IP1)
CALL ITIME(0,19,15,22,127)
CALL ITIME(1,20,14,20,7)
CALL POSCUR(0,20,TP1)
WRITE(*,10)
0 FORMAT('+'// ' NOVO VALOR : ')
CALL ITIME(0,22,15,22,7)
CALL POSCUR(0,21,TP1)
RETURN
END

```

SUBROTINA GRIFA (MARCA OPCAO NO MENU)

```

SUBROUTINE GRIFA(ICOL,ILIN,IP1,ICOR)
TAUX=ICOL
0 CONTINUE
CALL POSCUR(TCOL,TITN,TP1)
CALL IFCAR(KCAR,TP1)
IF(KCAR.EQ.44.OR.KCAR.EQ.58)GO TO 20
CALL ILEGEND(KCAR,1,TP1,TCOR)
TCOL=TCOL+1
GO TO 10
0 CONTINUE
CALL ILEGEND(KCAR,1,TP1,TCOR)
ICOL=TAUX
RETURN
END

```

SUBROTINA SFLOP (SELECIONA OPCAO NO MENU)

```

SUBROUTINE SFLOP(TCOL,TITN,II TN,KITN,TP1)
CALL GRIFA(TCOL,II TN,TP1,112)
0 CONTINUE
CALL POSCUR(81,25,TP1)
CALL IFTECS(ICAR,ICAR)
IF(ICAR.EQ.13)GO TO 50
IF(ICAR.EQ.72)GO TO 20

```

```

20      TF(TCAR.EQ.A0)GO TO 30
      GO TO 10
      CONTINUE
      CALL GRIFA(ICOL,JITN,TP1,15)
      TF(JITN.EQ.TITN)THEN
          JITN=KITN
      ELSE
          JITN=JITN-2
      ENDIF
      CALL GRIFA(ICOL,JITN,TP1,112)
      GO TO 10
30      CONTINUE
      CALL GRIFA(ICOL,JITN,TP1,15)
      TF(JITN.EQ.KITN)THEN
          JITN=TITN
      ELSE
          JITN=JITN+2
      ENDIF
      CALL GRIFA(ICOL,JITN,TP1,112)
      GO TO 10
50      CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

C
C      PROGRAMA EFLI.FOR VERSAO 3.0
C      GUIDO NUNES LOPES
C

```

```

DIMENSION UFT1(1000),UFT2(1000),UP1(1000),UP2(1000)
CHARACTER AI1*33,AI2*33,AI3*33,AI4*48,AI5*12,AI6*12,AI7*15
CHARACTER USER*20,PASS*3,DSP*3,AI8*40,AI9*40,AI10*40,FNAME*25
CHARACTER AI11*40,AI12*40,AI15*44,AI16*44,AI17*44,AI18*44
CHARACTER AI19*44,BI0*44,BI1*44,BI2*44,BI3*44,BI4*44,BI5*44
CHARACTER LEGY*30,IFGX*30,BL4*44,BI7*44,BI8*44,BI9*44,ARD*12
CHARACTER BI10*44
AI1=' DATE ACQUISITION SYSTEM SOFTWARE '
AI2='          FOR '
AI3=' OPTICS TRANSIENTS : VERSION 3.0 '
AI4=' Copyright by Guido Nunes Lopes - SAO CARLOS,1987'
AI5=' USERNAME : '
AI6=' PASSWORD : '
AI7=' ERROR OF CODE '
AI8='          - MENU PRINCIPAL - '
AI9=' 1 - CONTROLE MOTOR DE PASSO. '
AI10=' 2 - ENTRAR NO DOS. '
AI11=' 3 - AQUISIÇÃO. '
AI12=' 4 - SAIR DO PROGRAMA. '
AI15='          - MENU DE AQUISIÇÃO - '
AI16=' 1 - MOSTRA E ALTERA PARAMETROS DEFAULT. '
AI17=' 2 - AQUISIÇÃO COM LASER CW. '
AI18=' 3 - AQUISIÇÃO COM LASER PULSADO. '
AI19=' 4 - CARACTERIZAÇÃO DO ESPECTRO DE POTÊNCIA. '
BL0=' - PARAMETROS INTRINSECOS DO PROGRAMA - '
BL1=' NUMERO DE PONTOS AQUISIÇIONADOS : '
BL2=' NUMERO DE MEDIDAS POR PONTO : '
BL3=' NUMERO DE PASSOS ENTRE PONTOS : '
BL4=' AMPLITUDE MÁXIMA DO GRÁFICO : '
BL5=' NUMERO DE PORTAS (A/D) : '
BL6=' TEMPERATURA NA AMOSTRA : '
BL7=' DELAY INICIAL : '

```

```

040= VELMI FINNL :
019= RETORNA AO MENU ANTERIOR
0110= MATS OPCOES :
DSP(1:1)=59
DSP(2:2)=64
DSP(3:3)=67
CALL STATVI(TMOD,IPR)
DEFIN=-500.
DEFTN=+500.
NPONT=50
NMEDT=50
NPASS=5
IP1=3
NPORT=2
IAMPL=5
TTEMP=300
LEFY='STNAL EDO EM H.A.'
LEFX='TEMPO DE ATRASO EM fs'
CALL SFIPAG(TP1)
CALL LTMTL(0.0.79.24.32)
CALL LTMTL(22.2.57.8.7)
CALL POSCHR(23.3.TP1)
CALL MOSTST(A11.TP1.15.33)
CALL POSCHR(23.5.TP1)
CALL MOSTST(A12.TP1.15.33)
CALL POSCHR(23.7.TP1)
CALL MOSTST(A13.TP1.15.33)
CALL POSCHR(14.23.TP1)
CALL MOSTST(A14.TP1.7.48)
CALL LTMTL(22.12.57.14.7)
CALL POSCHR(22.13.TP1)
CALL MOSTST(A15.TP1.7.12)
CALL POSCHR(34.13.TP1)
CALL IFEND(46.20.TP1.15)
0 READ(*,10)USER
  FORMAT(A20)
  CALL LTMTL(22.14.57.18.7)
  CALL POSCHR(22.17.TP1)
  CALL MOSTST(A16.TP1.7.12)
  CALL POSCHR(34.17.TP1)
0 CALL IFEND(46.5.TP1.15)
  CONTINUE
  DO 25 I=1,3
    CALL IFTECS(JCAR,ICAR)
    CALL IFEND(32.1.TP1.7)
    IF(TCAR.EQ.0)THEN
      PASS(T:T)=ICAR
    ELSE
      PASS(T:T)=TCAR
    ENDIF
5 CONTINUE
  I=1
7 CONTINUE
  IF(PASS(T:T).NE.DSP(T:T))GO TO 30
  IF(I.EQ.3)GO TO 50
  I=I+1
  GO TO 27
0 CONTINUE
  CALL FSCTTY(7,TP1)
  CALL POSCHR(22.20,TP1)

```

```

CALL MOSTST(A17.TP1.7.15)
CALL FSCITY(7.IP1)
CALL POSCUR(34.17.TP1)
DO 40 T=1.50000
40 CONTINUE
CALL ITMTFI(21.19.40.20.32)
GO TO 20
50 CONTINUE
CALL ITMTFI(0.0.79.24.32)
CALL ITMTFI(19.3.59.21.7)
CALL POSCUR(19.5.TP1)
CALL MOSTST(A18.TP1.15.40)
CALL POSCUR(19.8.TP1)
CALL MOSTST(A19.TP1.15.40)
CALL POSCUR(19.10.TP1)
CALL MOSTST(A110.TP1.15.40)
CALL POSCUR(19.12.TP1)
CALL MOSTST(A111.TP1.15.40)
CALL POSCUR(19.14.TP1)
CALL MOSTST(A112.TP1.15.40)
55 CONTINUE
ILTN=8
ICOL=26
JLTN=8
KLTN=14
CALL SEIPG(ICOL,ILTN,JLTN,KLTN,IP1)
IF(JLTN.EQ.8)GO TO 60
IF(JLTN.EQ.10)GO TO 70
IF(ILTN.EQ.12)GO TO 80
IF(JLTN.EQ.14)GO TO 1000
GO TO 55
60 CONTINUE
FNAME='MOT2.FXF'
CALL FXFC(FNAME)
GO TO 50
70 CONTINUE
FNAME='COMANDO.COM'
CALL SEIPG(IPG)
CALL HGR(TMOD)
CALL FXFC(FNAME)
CALL SEIPG(TP1)
GO TO 50
80 CONTINUE
CALL ITMTFI(0.0.79.24.32)
CALL ITMTFI(17.3.43.21.7)
CALL POSCUR(17.5.TP1)
CALL MOSTST(A115.TP1.15.44)
CALL POSCUR(17.8.TP1)
CALL MOSTST(A116.TP1.15.44)
CALL POSCUR(17.10.TP1)
CALL MOSTST(A117.TP1.15.44)
CALL POSCUR(17.12.TP1)
CALL MOSTST(A118.TP1.15.44)
CALL POSCUR(17.14.TP1)
CALL MOSTST(A119.TP1.15.44)
CALL POSCUR(21.16.TP1)
CALL MOSTST(B19.TP1.15.40)
85 CONTINUE
ICOL=24
ILTN=8

```

```

      JLTN=6
      KITN=14
      CALL SFINDP(ICOL,TITN,JLTN,KITN,TP1)
      IF(JLIN.EQ.8)GO TO 200
      IF(JLTN.EQ.10)GO TO 500
      IF(JLTN.EQ.12)GO TO 400
      IF(JLTN.EQ.14)GO TO 800
      IF(JLIN.EQ.16)GO TO 50
      GO TO 85
100  CONTINUE
      CALL LTMTEI(0.0,79,24,32)
      CALL LTMTEI(17.1,61,23,7)
      CALL POSCUR(17.2,TP1)
      CALL MOSTST(BI0,TP1,15,44)
      CALL POSCUR(17.4,TP1)
      WRITE(*,210)HISF
10  FORMAT('+',31X,A20)
      WRITE(*,220)NPONT
20  FORMAT('+',//,55X,I4)
      WRITE(*,230)NMFDI
30  FORMAT('+',//,50X,I3)
      WRITE(*,240)NPASS
40  FORMAT('+',//,53X,I3)
      WRITE(*,250)IAMPL
50  FORMAT('+',//,50X,I2)
      WRITE(*,260)NPORT
60  FORMAT('+',//,46X,I1)
      WRITE(*,272)DELIN
72  FORMAT('+',//,35X,F9.2)
      WRITE(*,273)DEFIN
73  FORMAT('+',//,33X,F9.2)
      CALL POSCUR(19.4,IP1)
      CALL MOSTST(AL5,TP1,15,12)
      CALL POSCUR(17.6,TP1)
      CALL MOSTST(BI1,TP1,15,34)
      CALL POSCUR(17.8,TP1)
      CALL MOSTST(BI2,TP1,15,31)
      CALL POSCUR(17.10,TP1)
      CALL MOSTST(BI3,TP1,15,34)
      CALL POSCUR(17.12,TP1)
      CALL MOSTST(BI4,TP1,15,32)
      CALL POSCUR(17.14,TP1)
      CALL MOSTST(BL5,IP1,15,27)
      CALL POSCUR(17.16,IP1)
      CALL MOSTST(BI7,TP1,15,19)
      CALL POSCUR(17.18,TP1)
      CALL MOSTST(BL8,IP1,15,17)
      CALL POSCUR(17.20,IP1)
      CALL MOSTST(BL10,IP1,15,44)
      CALL POSCUR(17.22,IP1)
      CALL MOSTST(BI9,IP1,15,44)
      JLTN=4
      JLTN=4
      KLIN=22
      ICOL=20
75  CONTINUE
      CALL SFINDP(ICOL,TITN,JLTN,KLTN,IP1)
      IF(JLIN.EQ.22)GO TO 80
      IF(JLIN.EQ.4)THEN
        CALL BLOCN(IP1)

```

```

280      READ(*,280)IINPM
        FORMAT(A20)
        CALL IINTEI(0,15,16,24,32)
        CALL POSCUR(ICOL,JITN,IP1)
        WRITE(*,290)USER
290      FORMAT('+',31X,A20)
        CALL POSCUR(19,JITN,IP1)
        CALL MOSTST(A15,IP1,15,12)
        CALL GRIFA(ICOL,JITN,IP1,112)
    ENDIF
    IF(JLITN.EQ.6)THEN
        CALL BLOCO(IP1)
        READ(*,291)NPONT
291      FORMAT(I4)
        CALL IINTEI(0,15,16,24,32)
        CALL POSCUR(ICOL,JITN,IP1)
        WRITE(*,292)NPONT
292      FORMAT('+',55X,I4)
        CALL POSCUR(17,JITN,IP1)
        CALL MOSTST(B11,IP1,15,34)
        CALL GRIFA(ICOL,JITN,IP1,112)
    ENDIF
    IF(JLITN.EQ.8)THEN
        CALL BLOCO(IP1)
        READ(*,293)NMEDT
293      FORMAT(I3)
        CALL IINTEI(0,15,16,24,32)
        CALL POSCUR(ICOL,JITN,IP1)
        WRITE(*,294)NMEDT
294      FORMAT('+',50X,I3)
        CALL POSCUR(17,JITN,IP1)
        CALL MOSTST(B12,IP1,15,31)
        CALL GRIFA(ICOL,JITN,IP1,112)
    ENDIF
    IF(JLIN.EQ.10)THEN
        CALL BLOCO(IP1)
        READ(*,295)NPASS
295      FORMAT(I3)
        CALL IINTEI(0,15,16,24,32)
        CALL POSCUR(ICOL,JITN,IP1)
        WRITE(*,296)NPASS
296      FORMAT('+',53X,I3)
        CALL POSCUR(17,JITN,IP1)
        CALL MOSTST(B13,IP1,15,34)
        CALL GRIFA(ICOL,JLIN,IP1,112)
    ENDIF
    IF(JLIN.EQ.12)THEN
        CALL BLOCO(IP1)
        READ(*,297)TAMPI
297      FORMAT(I2)
        CALL IINTEI(0,15,16,24,32)
        CALL POSCUR(ICOL,JITN,IP1)
        WRITE(*,298)TAMPI
298      FORMAT('+',50X,I2)
        CALL POSCUR(17,JITN,IP1)
        CALL MOSTST(B14,IP1,15,32)
        CALL GRIFA(ICOL,JITN,IP1,112)
    ENDIF
    IF(JLIN.EQ.14)THEN
        CALL BLOCO(IP1)

```

```

100      REMOVAL, JUVV/RECUR
      FORMAT(I1)
      CALL LIMTEL(0,15,16,24,32)
      CALL POSCUR(TCNI,JI TN,TP1)
      WRITE(*,310)NPORT
110      FORMAT('+',.46X,I1)
      CALL POSCUR(17,JI TN,TP1)
      CALL MOSTST(B15,TP1,15,27)
      CALL GRIFA(ICOL,JLIN,IP1,112)
      ENDIF
      IF(JLIN.EQ.16)THEN
          CALL BLNCO(IP1)
          READ(*,340)DELTN
140      FORMAT(F9.2)
          CALL LIMTEL(0,15,16,24,32)
          CALL POSCUR(ICOL,JLIN,IP1)
          WRITE(*,350)DELTN
150      FORMAT('+',.35X,F9.2)
          CALL POSCUR(17,JI TN,TP1)
          CALL MOSTST(B17,TP1,15,19)
          CALL GRIFA(TCNI,JI TN,TP1,112)
      ENDIF
      IF(JLTN.EQ.18)THEN
          CALL BLNCO(IP1)
          READ(*,360)DEFFIN
160      FORMAT(F9.2)
          CALL LIMTEL(0,15,16,24,32)
          CALL POSCUR(TCNI,JI TN,TP1)
          WRITE(*,370)DEFFIN
170      FORMAT('+',.33X,F9.2)
          CALL POSCUR(17,JLTN,IP1)
          CALL MOSTST(B18,TP1,15,17)
          CALL GRIFA(ICOL,JLTN,TP1,112)
      ENDIF
ENDIF
      IF(JLIN.EQ.20)GO TO 700
      GO TO 275
00      CONTINUE

      AQUISICAO LASER PULSADO

      CALL AQPUL(VET1,VET2,N,NPONT,NMEDI,NPASS,NPORT,ITEMP,IAMPL,DELIN
*,DEFIN,LEGX,LEGY,ARQ)
      CALL HGR(IMOD)
      CALL SEIPAG(IP1)
      WRITE(*,*)'SUAVIZANDO ... '
      VP1(1)=VET1(1)
      DO 420 KPI=1,3
          DO 410 JJ=2,NPONT
              VP1(JJ)=5.0E-01*UFT1(JJ)+2.5E-01*(VET1(JJ-1)+UFT1(JJ+1))
10          CONTINUE
20      CONTINUE
      VP1(NPONT)=UFT1(NPONT)
      IF(NPORT.EQ.2)THEN
          VP2(1)=VET2(1)
          DO 440 KPI=1,3
              DO 430 JJ=2,NPONT
                  VP2(JJ)=5.0E-01*UFT2(JJ)+2.5E-01*(UFT2(JJ-1)+UFT2(JJ+1))
30          CONTINUE
40      CONTINUE
      VP2(NPONT)=VET2(NPONT)

```



```

ENDIF
WRITE(*,*)'GRAVANDO ARCHITUD ... '
CALL SAVE(UP1,UP2,ARQ,NPONT,NPORT)
GO TO 80
500 CONTINUE
GO TO 50
700 CONTINUE
CALL IIMTFI(0.0.79.24.32)
CALL IIMTFI(17.1.61.23.7)
CALL POSCUR(17.2,TP1)
CALL MOSTST(810,TP1,15.44)
CALL POSCUR(17.4,TP1)
WRITE(*,710)ITFMP
710 FORMAT('+''.46X,I3)
CALL POSCUR(17.4,TP1)
CALL MOSTST(814,TP1,15.28)
CALL POSCUR(17.6,TP1)
CALL MOSTST(819,TP1,15.44)
ILIN=4
JLIN=4
KLIN=6
ICOL=20
720 CONTINUE
CALL SEIOP(TCOL,ITIN,JLIN,KLIN,TP1)
IF(JLIN.EQ.6)GO TO 80
IF(JLIN.EQ.4)THEN
CALL BLOCO(IP1)
READ(*,730)ITEMP
730 FORMAT(I3)
CALL IIMTFI(0.15.14.24.32)
CALL POSCUR(ICOL,JLIN,TP1)
WRITE(*,740)ITFMP
740 FORMAT('+''.46X,I3)
CALL POSCUR(17,JLIN,TP1)
CALL MOSTST(814,TP1,15.27)
CALL GRIFA(TCOL,JLIN,TP1,112)
ENDIF
GO TO 720
800 CONTINUE
CALL LASER(VET1,VET2,N,NPONT,NMEDI,NPASS,NPORT,ITEMP,IAMPL,DEFIN)
$.DEFIN.IFGX.IFGY.ARG)
CALL HGR(IMOD)
CALL SEIPAG(IP1)
CALL SAVE(VET1,VET2,ARQ,NPONT,NPORT)
GO TO 80
1000 CONTINUE
CALL HGR(IMOD)
CALL SELPAG(IPG)
END

```

Bibliografia

- [1]. YARIV, A. Quantum Electronics. 2ª Edição, John Wiley & Sons, New York, 1979, Cap. 8.
- [2]. YAJIMA, T. Ninth International Conference on Quantum Electronics, Amsterdam, 1976.
- [3]. YAJIMA, T. & SOUMA, H. Phys. Rev. A 17, 309 (1978).
- [4]. YAJIMA, T. & SOUMA, H. & ISHIDA, Y. Phys. Rev. A 17, 324 (1978).
- [5]. Referência [1], Cap. 15.
- [6]. IPPEN, E., SHANK, C. & BERGMAN, A. Chem. Phys. Lett. 38, 611 (1976).
- [7]. HESSELINK, W., WIERSMA, D. Phys. Rev. Lett. 43, 1991 (1979).
- [8]. ABELLA, I., KURNIT, N. & HARTMAN, S. Phys. Rev. 141, 391 (1966).
- [9]. BEACH, B. & HARTMANN, S. Phys. Rev. Lett. 53, 663 (1984).
- [10]. ASAKA, S., NAKATSUKA, M., FUJIWARA, M. & MATSUOKA, M. Phys. Rev. A 29, 228 (1984).

- [11]. NAKATSUKA, H. , TOMITA, M. , FUJIWARA, M. & ASAKA, S. Opt. Commun. 52, 150 (1984).
- [12]. FUJIWARA, M. , KURODA, R. & NAKATSUKA, H. J. Opt. Soc. Am. B2, 1634 (1985).
- [13]. WALSH, C. , BERG, M. , NARASIMHAM, L. & FAYER, M. J. Chem. Phys. 86, 77 (1987).
- [14]. NAKATSUKA, H. , SUGIYAMA, H. & MATSUMOTO, Y. J. Lumin 38, 31 (1987).
- [15]. LIU, G. , JOUBERT, M. , CONE, R. & JACQUIER, J. J. Lumin 38, 34 (1987).
- [16]. PORTELLA, M. , MONTELMACHER, P. , BOURDON, A. , EVESQUE, P. & DURAN, J. J. Phys. Chem. 91, 3715 (1987).
- [17]. ISHIDA, Y. & YAJIMA, T. Rev. Phys. Appl. 22, 1629 (1987).
- [18]. DENTRODER, W. Laser Spectroscopy. Springer-verlag, Berlin, 1981.
- [19]. GOLUB, J. E. & MOSSBERG, T. W. J. Opt. Soc. Am. B3 (4), 554 (1986).
- [20]. FELD, M. S. Les Houches Session XXVII, 1975. Editor Balian et al./Frontiers in Laser Spectroscopy - North - Holland Publishing Co., 1977.
- [21]. MITSUNAGA, M. & BREWER, R. G. Phys. Rev. A32, 1605 (1985).

- [22]. TONISSI, S. A. Jr. Tese de Mestrado, em andamento. IFQSC/USP.
- [23]. SOROKIM, P. & LANKARD, J. IBM J. Res. Develop. 10, 162 (1966).
- [24]. SPAETH, M. & BORTFIELD, D. Appl. Phys. Lett. 9, 179 (1966).
- [25]. STAPHANOV, B., RUBINOV, A. N. & MOSTOVNIKOV, V. A. IETP Letters, 5, 144 (1967).
- [26]. MAEDA, M. Laser Dye. Academic Press, Tokyo, 1982.
- [27]. SCHAFER, F. (editor). Dye Laser. Springer-Verlag, Berlin, 1977.
- [28]. MATINAGA, F. Tese de Mestrado. IFQSC/USP, 1985.
- [29]. HAMER, F. The cyanine dyes and related compounds. Interscience, London, 1964.
- [30]. VÖLKER, S. J. Lum. 36, 251 e referências citadas neste artigo, 1987.
- [31]. OSAD'KO, I. S. & SHTYGASHEV, A. A. J. Lum. 37, 255 (1987) e referências citadas neste artigo.
- [32]. DE SILVESTRI, S. ; WEINER, A. M. , FUJIMOTO, J. G. & IPPEN, E. P. Chem. Phys. Lett. 112, 195, 1984.
- [33]. CARTER, T. P. ; FEAREY, B. L. , HAYES, J. M. & SMALL, G. J. Chem. Phys. Lett. 102, 272 (1983).

- [34]. SHANK, C. V. J. Phys. 48 (C7), 13, 1987.
- [35]. FRAGNITO, H. L. ; PEREIRA, S. F. & KIEL, A. J. Opt. Soc. Am. B 4 ,
1309, 1987.
- [36]. CARNAHAN, B. , LUTHER, H. A. & WILKER, J. O. Applied Numerical
Methods. John Wiley & Sons, New York, 1969.
- [37]. KOONIN, S. E. Computational Physics. The Benjamim/Cummings
Publishing Company, Inc., Ontario, 1986.
- [38]. Tables of Functions and Zeros of Functions. Natl. Bur. Standards
Appl. Math. Series, Washington, D. C., 1954.