



Universidade Federal de Sergipe  
Pró-Reitoria de Graduação e Pesquisa  
Núcleo de Pós-Graduação em Física

Leandro de Araújo Melo

Emissão Laser Aleatório da Sílica Mesoporosa SBA-16 dopada com Rodamina B

São Cristovão – SE  
Setembro de 2022

Leandro de Araújo Melo

Emissão Laser Aleatório da Sílica Mesoporosa SBA-16 dopada com Rodamina B

Tese apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em física pela Universidade Federal de Sergipe como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar

São Cristovão-SE  
Setembro de 2022

## **Agradecimentos**

Primeiramente a Deus por tudo, por ser tão maravilhoso na minha vida. Logo após, a Virgem Maria por tanto cuidar de mim e a São José por ser esse pai maravilhoso. A São Miguel por me ajudar nesse combate.

Agradecer aos meus pais por todo o apoio que me deram desde de pequeno até o dia presente.

Agradecer ao meu orientador, Professor Márcio Alencar, que além de ser um ótimo profissional é uma ótima pessoa, me ajudou em tudo aquilo que pode.

À minha noiva Ana Beatriz pelo companheirismo, ajuda e entendimento de todo o processo.

À minha irmã Lívia que sempre torce por mim e reza por mim.

Aos colegas de sala Henrique, André Massao, Cledson, Romualdo e Diego Evaristo; por tudo que me ajudaram ou me ensinaram direto ou indiretamente.

Ao Marcos Prado que trabalhou um tempo comigo no laboratório. Ao Francisco que me ajudou muito no início do doutorado.

Ao professor Joatan que é uma pessoa bem humorada e sempre tem opiniões válidas que me auxiliaram e pelas contribuições nos artigos escritos.

Ao professor Fábio da Unesp que disponibilizou as amostras e trabalhou junto ao grupo na escrita dos artigos.

Ao André Laia pela amizade no tempo do doutorado.

A professora Eliana Midori pela disponibilidade do laboratório e ao José Carlos também.

À Capes e a Fapitec pelo auxílio financeiro.

A fraternidade o caminho e aos membros, por ser o local onde nas horas que eu tanto precisava, eu encontrava refúgio.

E a todos que contribuíram diretamente ou indiretamente.

## RESUMO

Neste trabalho, foi investigado a sílica mesoporosa SBA-16 dopada com o corante rodamina B visando sua utilização para a emissão laser aleatório. O material em questão foi dopado com cinco concentrações em massa de corante distintas, 1,4%, 2,5 %, 3,5%, 4,6% e 7,0%. Os resultados obtidos mostraram que somente para as amostras com concentrações de corante iguais ou maiores de 3,5% houve emissão laser aleatório. Em particular, para a amostra com a maior concentração de rodamina B houve emissão laser aleatório bicromática. Além disso, mudando as combinações de concentração de rodamina B e diâmetro de feixe de excitação, observou-se emissões laser aleatório com comprimentos de onda de emissão variando entre 578 nm e 618 nm. Concluímos, desta forma, que o material sílica mesoporosa SBA-16 apresenta um excelente potencial para ser utilizado no desenvolvimento de lasers aleatórios de estado sólido sintonizáveis.

**Palavras-chave:** Emissão Laser Aleatório. Rodamina B. Sílica Mesoporosa SBA-16.

## ABSTRACT

In this work, mesoporous silica SBA-16 doped with the rhodamine B dye was investigated, aiming its use for random laser emission. The material in question was doped with five different dye concentrations, 1,4%, 2,5%, 3,5%, 4,6% and 7,0%. The results obtained showed that only for the samples with dye concentrations equal or above 3,5% random laser emission was observed. In particular, for the sample with the highest concentration of rhodamine B, there was bichromatic random laser emission. Furthermore, by changing the combinations of rhodamine B concentration and excitation beam diameter, random laser emission with emission wavelengths varying between 578 nm and 618 nm were observed. Therefore, we conclude that the mesoporous silica SBA-16 presents an excellent potential for the development of tunable solid-state random lasers.

**Keywords:** Random Laser Emission. Rhodamine B. Mesoporous Silica SBA-16.

## Lista de Figuras

Figura 1.1 - Modelo de ligação do núcleo com o elétron por uma mola com campo elétrico apontando na mesma direção.-----	3
Figura 1.2 - Um campo elétrico interagindo com um sistema de dois níveis com frequência angular $\omega \sim \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar}$ .-----	6
Figura 1.3 - Processo de Absorção.-----	11
Figura 1.4 - Processo de Emissão Espontânea.-----	12
Figura 1.5 - Processo de Emissão Estimulada.-----	12
Figura 1.6 - Fator de Boltzmann em relação à população de cada nível energético.-----	13
Figura 1.7 - Laser de 3 e 4 níveis.-----	14
Figura 1.9 - Perfil transversal (à esquerda) e longitudinal (à direita) do feixe Gaussiano.-----	19
Figura 1.10 - Gráfico $\frac{w_{1,2}}{(w_{1,2})_{confocal}}$ versus $\frac{l}{R}$ .-----	22
Figura 1.11 - Os níveis de energia de uma molécula de corante orgânico. As linhas finas são os estados rotacionais e as linhas mais espessas são os estados vibracionais.----	27
Figura 1.12 - Fluorescência e Absorção da Rodamina 6G no estado singleto obtido pela medida utilizando concentração molar de $10^{-6}$ em solução com etanol.-----	28
Figura 2.1 - Bomba Fotônica.-----	29
Figura 2.2 - <b>(1)</b> Em <i>a</i> há uma emissão espectral de uma solução de rodamina 640 (perclorada) bombeada por energia de 3 mJ. Em <i>b</i> e <i>c</i> há o acréscimo das nanopartículas de dióxido de titânio bombeadas por energia de 2,2 $\mu$ J e 3 mJ respectivamente. As linhas de emissão de <i>b</i> e <i>c</i> foram diminuídas de um fator de escala de 10 e de 20 respectivamente. <b>(2)</b> Gráfico de emissão mantida a energia de excitação em 0,26 mJ e mudando as densidades das partículas de valores: $1,4 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (círculos), $7,2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ (losangos), $2,8 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (quadrados) e $8,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (triângulos). <b>(3)</b> Em <i>a</i> mostra emissão temporal da solução de corante puro bombeado por altas energias. Em <i>b</i> e <i>c</i> mostra a emissão temporal com o acréscimo das nanopartículas de dióxido de titânio sendo bombeado com energias abaixo e acima de $1,2 \times 10^{-2}$ mJ respectivamente. Todos os pulsos incididos têm largura temporal de 80 ns.-----	31
Figura 2.3 - Espalhamento Rayleigh e Mie.-----	32
Figura 2.4 - Percurso da Luz e Esboço de Gráficos de intensidade x comprimento de onda de laser aleatório de feedback incoerente (em vermelho) e de laser aleatório de	

feedback coerente (em verde).-----	37
Figura 2.5 - As partes a) e b) mostram dois espectros da luz e uma amostra, ambas, do tecido sadio. As partes c) e d) mostram dois espectros da luz e uma amostra (com rodamina 6G)?, ambas, do tecido cancerígeno.-----	40
Figura 2.6 - Intensidade de pico x concentração de glóbulos de gordura em gramas para cada 100 g de solução.-----	41
Figura 2.7 - A) composição do microchip; B) a emissão laser aleatório coerente do mesmo sob uma energia de excitação de 59 mJ.-----	42
Figura 3.1 - Pó SBA-16 infiltrado com rodamina B nas cinco concentrações diferentes de rodamina B na parte superior da figura da esquerda para a direita. Na parte inferior do gráfico a % de massa do material x temperatura (°C) da SBA16-A até a SBA16-E.-----	47
Figura 3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) imagem de uma amostra produzida (ampliação 5000x).-----	48
Figura 3.3 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da sílica mesoporosa SBA-16 dopada de rodamina B (SBA-16-A até SBA-16-E). A figura no lado superior direito mostra detalhes de isotermas das amostras SBA-16 (pura), SBA-16-B e SBA-16-E.-----	50
Figura 3.4 - Distribuição do tamanho dos poros da sílica mesoporosa pura SBA-16 dopada de rodamina B (SBA-16-A até SBA-16-E). A figura no lado superior direito mostra detalhes das distribuições de tamanho de poros para amostras SBA-16 (pura), SBA-16-B e SBA-16-E.-----	50
Figura 3.5 - Setup Experimental utilizado para a obtenção dos espectros de emissão da amostra.-----	53
Figura 3.6 - Método da Lâmina.-----	54
Figura 4.1 - Emissões Laser Aleatório da SBA-15 infiltrada com rodamina B.-----	55
Figura 4.2 - Acima: Espectros de luminescência da amostra SBA-16-A medidos em excitações de baixa e alta potência (fixando o diâmetro do feixe em 1,76 mm). Abaixo: Espectros Normalizados.-----	57
Figura 4.3 - Acima: Espectros de luminescência da amostra SBA-16-B medidos em excitações de baixa e alta potência (fixando o diâmetro do feixe em 1,76 mm). Abaixo: Espectros Normalizados.-----	58
Figura 4.4 - Acima: Espectros de luminescência da amostra SBA-16-C medidos em excitações de baixa e alta potência (fixando o diâmetro do feixe em 1,76 mm).	

	Abaixo: Espectros Normalizados.-----	59
Figura 4.5 -	Acima: Espectros de luminescência da amostra SBA-16-D medidos em excitações de baixa e alta potência (fixando o diâmetro do feixe em 1,76 mm). Abaixo: Espectros Normalizados.-----	61
Figura 4.6 -	Acima: Espectros de luminescência da amostra SBA-16-E medidos em excitações de baixa e alta potência (fixando o diâmetro do feixe em 1,76 mm). Abaixo: Espectros Normalizados.-----	62
Figura 4.7 -	Gráficos de Intensidade x Fluência (à esquerda) e de Largura de Linha x Fluência (à direita) para as amostras SBA-16-A e SBA-16-B.-----	63
Figura 4.8 -	Gráficos de Intensidade x Fluência (à esquerda) e de Largura de Linha x Fluência (à direita) para as amostras SBA-16-A e SBA-16-B.-----	64
Figura 4.9 -	SBA-16-E (a) espectros normalizados medidos em fluências abaixo e acima dos limiares, (b) intensidade de pico e (c) largura de linha em função da fluência do laser de excitação, todos os resultados contém diâmetro do spot laser de 0,81 mm. LMA na figura (c) significa Largura à Meia Altura.-----	66
Figura 4.10 -	Emissão laser aleatório (a) limiar em função do diâmetro do laser de excitação e (b) espectros normalizados selecionados de SBA-16-C, SBA-16-D e SBA-16-E destacando a sintonizabilidade desta emissão.-----	68

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1 - Parâmetros de análise de superfície do SBA-16 puro e SBA-16 infiltrado com rodamina B obtidos a partir de isothermas de adsorção de nitrogênio-----51

## Lista de Abreviaturas

LAM – Largura à meia altura.

TEOS – Tetraortossilicato.

AT – Análise Termogravimétrica.

RodB – Rodamina B.

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura.

$S_{\text{BET}}$  – área superficial específica.

BET – Brunauer-Emmett-Teller.

BJH – Barrett-Joyner-Halenda.

DTP – distribuição de tamanho de poro.

SBA – Santa Bárbara Amorphous.

ASE – Amplification of Spontaneous Emission.

LED – Light Emitting Diode.

DFTD - Diferença-Finita no Domínio no Tempo.

## Sumário Geral da Tese

Introdução Geral-----	1
1. Teoria Geral sobre Lasers-----	4
1.1 Um Breve Histórico-----	4
1.2 Interação da Luz com a Matéria-----	4
1.2.1 Modelo Clássico-----	5
1.2.2 Modelo Semi-Clássico-----	8
1.3 Tipos de Emissão-----	14
1.4 Emissões de 3 e 4 Níveis-----	17
1.5 Os Coeficientes de Einstein-----	18
1.6 Ganho-----	20
1.7 Cavidade Ressonante-----	22
1.8 Limiar Laser-----	26
1.9 Regimes de Operação de um Laser-----	28
1.10 Laser de Corante-----	28
2. Lasers Aleatórios-----	32
2.1 Um Breve Histórico-----	32
2.2 Princípios Gerais-----	33
2.3 Diferentes Sistemas de Laser Aleatório-----	41
2.4 Aplicações de Lasers Aleatórios-----	42
2.5 Sintonização de Lasers Aleatórios-----	45
3. Materiais Porosos, SBA-16 Infiltrada com Rodamina B e Métodos-----	47
3.1 Uma Introdução Sobre Materiais Porosos-----	47
3.1.1 SBA-15-----	48
3.1.2 SBA-16-----	48
3.2 Infiltração de Rodamina B na SBA-16 -----	49
3.3 Análise Térmica do Material SBA-16 Infiltrado com Rodamina B-----	50
3.4 Microscopia de Varredura Eletrônica do Material SBA-16 Infiltrado com Rodamina B-----	51
3.5 Análise de Superfície do Material SBA-16 Infiltrado com Rodamina B-----	52
3.6 Métodos Ópticos de Caracterização-----	55
3.6.1 Espectro de Luminescência-----	55
3.6.2 Caracterização do Feixe-----	56

4. Resultados e Discussões-----	58
4.1 Introdução-----	58
4.2 Caracterização Espectral-----	59
4.3 Caracterização da Emissão Laser Aleatório e Determinação do Limiar de Operação-----	66
5. Conclusões-----	72
6. Referências Bibliográficas-----	73

## Introdução Geral

O laser antes de ser construído de fato, foi possibilitado graças às ideias de Einstein [1], que comunica a possibilidade de emissão estimulada de luz. Para entender o funcionamento de um dispositivo laser, é salutar um estudo sobre o modelo clássico [2,3] e semi-clássico [5] da interação da luz com a matéria; como também os tipos de emissões possíveis, sendo elas um modelo mais simplificado como o de dois níveis [2] ou modelos mais complexos como os de 3 e 4 níveis [7]. Alguns aspectos como o estudo do ganho, cavidades e limiar laser [2] são importantes para um maior detalhamento no estudo da emissão laser. Um tópico que foi de suma importância para os estudos dos meios de ganho na emissão laser é o estudo da atuação dos corantes orgânicos na em tal emissão [5], pois, estudando-os tem-se uma compreensão das faixas de absorção e emissão na qual os mesmos atuam.

Com o laser sendo utilizado para trabalho em áreas como indústria automobilística, estética, medicina, supermercados; ele torna-se uma importante ferramenta para o dia a dia dentro da sociedade. Porém, mesmo o laser sendo essa importante ferramenta ele apresenta alguns elementos que causam perdas de energia, como espalhamento e espelhos que não contém reflexões perfeitas. Nisto, apareceu propostas para a emissão laser sem o uso de uma cavidade ressonante, em uma delas Lethokov [13,14] propõe um tipo de emissão laser de um material seja ao mesmo tempo meio de ganho e meio espalhador, e justamente o espalhamento nesse material faça a função de retroalimentação do sistema óptico. Após a proposta de Lethokov, nos anos 60, Lawandy et al. [17] conseguiram através da imersão de partículas de dióxido de titânio em uma solução com corante orgânico Rodamina 640 obter uma emissão de alta intensidade luminosa e uma banda estreita de comprimento de onda após o limiar, ponto onde os ganhos se igualam as perdas. Neste trabalho a Rodamina funciona como o meio de ganho e as partículas de  $TiO_2$  como meio espalhador. Nisto a luz percorre o meio de ganho através das diferentes direções obtidas através do espalhamento pelas partículas amplificando seu sinal luminoso. Esse tipo de emissão laser é chamado laser aleatório.

Após a descoberta dos lasers aleatórios muitos sistemas de modelos teóricos foram surgindo para tenta modelar os fenômenos que ocorria, no caso deste trabalho serão propostos modelos teóricos apenas para sistemas que utilizam corantes orgânicos como meio de ganho, como também para modelar características que foram aparecendo subsequentemente, como a emissão bicromática e o laser aleatório de feedback coerente, por exemplo [25-40].

Além disso, as pesquisas sobre laser aleatórios no campo experimental são vastas, como o uso de íons terras raras dopando cristais esmerilhados [20]; partículas como alumina [57],  $\text{TiO}_2$  [17,54,55], óxido de tungstênio [41], óxido de zinco [34] e sílica [56] em soluções de corantes orgânicos; *quantum dots* [59]; fibra óptica dopada com corantes orgânicos; entre outros [42-52,60,61].

Aplicações também foram obtidas através dos lasers aleatórios como: a diferenciação de tecidos cancerígenos e saudáveis [19,62], a formação de imagens livres de *speckles* [19,86], a identificação de veículos militares para a prestação de socorro [19], a medição do teor de gordura do leite [63] e a fabricação de microchips emissores de laser aleatório.

Contudo, quando se fala de laser aleatório e sintonização de comprimento de onda, apresenta certa dificuldade para isso, pois diferentemente do laser convencional onde os modos são definidos dentro da cavidade e suas frequências determinadas, no laser aleatório não existem esses padrões e nem é simples, como por exemplo, colocar um elemento como uma grade de difração para selecionar um comprimento de onda desejado. Os pesquisadores de diferentes formas como a mudança na absorção [66], adição de corantes orgânicos não fluorescentes [67], alteração do tamanho de partículas [68], na proposta de nanolaser aleatório [69] e de fibras poliméricas eletrofiadas com partículas de  $\text{TiO}_2$  e infiltrada com rodamina 6G [70] compõem estratégias distintas para alcançar tal sintonização.

Esta tese trabalha como meta a obtenção de laser aleatório a partir da emissão de um material poroso, que tem como vantagem em relação a lasers de corante, por exemplo, a facilidade de transporte, ou de modo geral, a robustez de um laser de estado sólido com baixo custo [46]. O material proposto foi a SBA-16 infiltrada com Rodamina B [81] que para ser mais bem compreendida foi antes citada a SBA-15 como Rodamina B [80] sua antecessora. A SBA-16 infiltrada com Rodamina B possui 5 quantidades distintas de concentrações de rodamina B e para ser melhor compreendida como material laser aleatório foi necessário informações como características da síntese da SBA-16, método de infiltração de Rodamina B, análise termogravimétrica e porosimetria.

A principal proposta do trabalho é analisar o potencial da amostra SBA-16 infiltrada com Rodamina B como material emissor laser aleatório, e caso emita laser aleatório, seu potencial de sintonização de frequências. Sendo para isso utilizado 5 concentrações de Rodamina B, diferentes tamanhos de diâmetros de feixes de incidência e alterações na fluência dos mesmos.

No capítulo 1 será mostrado um pequeno histórico do laser; uma visão do modelo clássico e semi-clássico do mesmo; o funcionamento do laser e suas principais características;

como ganho, limiar, cavidades; como o funcionamento dos lasers de corante; para entender melhor o funcionamento dos lasers aleatórios logo em seguida.

No capítulo 2 será abordado os lasers aleatórios, história, tipos e formas de obtenção, modelos teóricos relacionados aos lasers de corante, modelos experimentais, aplicações e formas de sintonização.

No capítulo 3 trabalha o foco mais direcionado aos materiais porosos, principalmente a SBA-16 infiltrada com rodamina B e suas caracterizações estruturais, bem como o método experimental de obtenção de laser aleatório e o método experimental de obtenção do diâmetro do feixe laser.

O capítulo 4 mostra uma pequena visitação aos resultados do trabalho sobre a SBA-15 para um melhor entendimento e logo após a caracterização óptica da amostra SBA-16 e seus principais resultados.

O capítulo 5 mostra as principais conclusões obtidas neste trabalho.

## 1. Teoria Geral sobre Lasers

### 1.1 Um Breve Histórico

Denominamos de laser uma fonte que emite luz com características bastante particulares, tais como feixes de luz com baixa divergência e alto grau de coerência, os quais não são encontrados na luz emitida por outros sistemas físicos existentes na natureza. A palavra laser tem origem em um acrônimo em inglês de *light amplification by stimulated emission of radiation*. As primeiras ideias que nortearam essa descoberta foram do físico alemão Albert Einstein. Em seu trabalho seminal “On the Quantum Theory of Radiation” [1], ele propôs a existência de duas formas de emissão luminosa: a emissão espontânea e a emissão estimulada. Sendo que nessa descrição de Einstein a emissão espontânea seria predominante em relação à emissão estimulada, de forma que os cientistas levaram mais de 40 anos entre a publicação da ideia de Einstein em 1917 e a construção do primeiro laser feito por Theodore Maiman em 1960 [2]. No início da década de 50 o cientista Charles T. Townes conseguiu produzir um tipo de radiação estimulada na região de microondas, chamado maser. O trabalho de Townes possibilitou um avanço significativo na busca do laser, pois, ele já consegue produzir luz por emissão estimulada predominantemente. A partir daí, vários cientistas partem em busca de conseguir radiação por emissão estimulada na região do visível, até que em 1960 Maiman produz uma fonte de luz emitindo luz laser na região de 694 nm. Basicamente o laser de Maiman usava como meio ativo um bastão de rubi (cristal de óxido de alumínio dopado com cromo) e era composto por uma lâmpada flash helicoidal e dois espelhos na extremidade que possibilitavam o confinamento e amplificação da luz naquele meio.

### 1.2 Interação da luz com a matéria

O laser, portanto, é então um dispositivo que emite luz gerada por um processo físico, emissão estimulada de radiação, que ocorre devido à interação da luz com um meio ativo. Assim, para compreender seu funcionamento, é necessário entender como se pode modelar essa interação entre luz e matéria. Nesta tese aborda-se apenas os modelos clássico e semi-clássico.

### 1.2.2 Modelo clássico

Para abordar classicamente a interação luz-matéria considera-se que o campo elétrico e a posição do elétron ao redor do núcleo são tratados como grandezas contínuas [2]. Desta forma, será idealizado um material isotrópico dielétrico como sendo eletricamente neutro, porém composto por átomos. Será considerado ainda que para efeito da interação com a luz, que apenas o elétron mais externo que cada átomo será afetado. Assim, o átomo pode ser descrito de forma simplificada como composto por um elétron de carga  $-e$  ligado a um “caroço” maciço de carga positiva. Tem-se que quando um campo elétrico atua nesse mesmo meio provoca um deslocamento de tamanho  $x$  deste elétron em relação ao caroço, formando um dipolo induzido no átomo dado por:

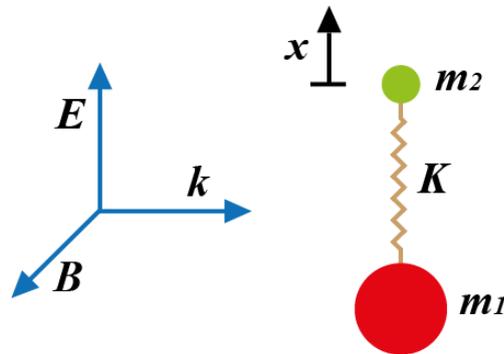
$$p = -ex. \quad (1.1)$$

Considerando que esse meio é composto por  $N$  átomos por unidade de volume, pode-se definir a polarização elétrica deste material como a soma de todas as contribuições dos átomos envolvidos no sistema, dessa forma [3]:

$$P = -Nex. \quad (1.2)$$

Para essa proposta de meio dielétrico acima citada, é tomado um modelo onde um núcleo de massa  $m_1$  é ligado a um elétron de massa  $m_2$  por uma mola de constante elástica  $K$ , como mostrado na Figura 1.1. Outro fato a ser tomado em consideração é o momento de dipolo estático do átomo, ou seja,  $p = -ed$ , sendo  $d$  a distância do elétron ao núcleo. Como esse momento é gerado por duas cargas distintas e estáticas com distância definida e sem alteração da mesma, conclui-se que o dipolo induzido é o único sistema que oscila sob ação de um campo elétrico, por isso ele é o único termo a ser trabalhado. Nesse modelo a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron  $m_1 \gg m_2$ , logo, a oscilação do núcleo é muito pequena em relação a oscilação do elétron que é admitida como oscilação harmônica amortecida, podendo assim ser desprezada.

Figura 1.1 - Modelo de ligação do núcleo com o elétron por uma mola com campo elétrico apontando na mesma direção.



Fonte: Adaptado de *Óptica Moderna*, Sérgio C. Zílio [2].

Agora considerar-se a interação de um átomo com uma onda eletromagnética composta por um campo elétrico  $\mathbf{E}$ , um campo magnético  $\mathbf{B}$  e que se propaga ao longo de  $\mathbf{k}$ , denominado de vetor de onda. Adotando o fator de amortecimento da oscilação do elétron como sendo  $m_2 b$  e sabendo que o campo elétrico oscila apenas ao longo da direção “x” (ver Figura 1.1), pode-se assim escrever a equação de movimento para esse elétron, obtida a partir da segunda lei de Newton, como:

$$m_2 \ddot{x} = -m_2 b \dot{x} - Kx - eE. \quad (1.3)$$

Essa é a equação de um oscilador amortecido forçado. Supondo que o campo elétrico da luz tem um comportamento harmônico,  $E = E_0 \exp(-i\omega t)$ , e o deslocamento do elétron  $x(t)$  irá oscilar na mesma frequência do campo no estado estacionário, ou seja,  $x = x_0 \exp(-i\omega t)$ , substitui-se estes termos na equação acima e encontra-se:

$$-\omega^2 m_2 x_0 = i\omega m_2 b x_0 - Kx_0 - eE_0 \quad \therefore \quad (1.4)$$

$$x_0 = \frac{-eE_0}{-\omega^2 m_2 - i\omega m_2 b + K}. \quad (1.5)$$

Onde os termos exponenciais foram cancelados. Usando o resultado de (1.5) para reescrever o deslocamento do elétron no regime estacionário e substituindo essa equação em (1.2), obtém-se que a polarização é dada por:

$$P = \frac{Ne^2}{-\omega^2 m_2 - i\omega m_2 b + K} E_0. \quad (1.6)$$

Infere-se que o campo elétrico  $E$  que atua no meio é relacionado com o campo elétrico  $E_0$  sentido pelo átomo através da relação [4]:

$$E_0 = E + \frac{P}{3\epsilon_0}. \quad (1.7)$$

Substituindo a Equação (1.7) em (1.6) obtemos que a polarização elétrica induzida no meio devido a sua interação com a luz como sendo:

$$P = \frac{Ne^2}{m_2(-\omega^2 - i\omega b + \omega_0^2)} E. \quad (1.8)$$

Onde  $\omega_0^2 = \frac{K}{m_2} - \frac{Ne^2}{3\epsilon_0 m_2}$  é o quadrado da frequência de ressonância do átomo.

Note que o resultado obtido na Equação (1.8) representa uma relação linear entre a polarização e o campo elétrico da luz. Materiais que apresentam esse comportamento são chamados de lineares e pode-se escrever a relação entre  $P$  e  $E$  em termos de uma grandeza característica do meio, denominada de susceptibilidade elétrica  $\tilde{\chi}$ , ou seja,  $P = \epsilon_0 \tilde{\chi} E$ , onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo [3]. Assim, para o tratamento clássico da interação da luz com a matéria, encontra-se:

$$\tilde{\chi} = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_2 [(\omega_0 + \omega)(\omega_0 - \omega) - i\omega b]} \approx \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_2 [2\omega_0(\omega_0 - \omega) - i\omega_0 b]}. \quad (1.9)$$

Na última forma escrita, supomos que a frequência de ressonância do átomo é próxima à frequência da luz incidente ( $\omega \approx \omega_0$ ). Definindo o tempo de relaxação como  $T = \frac{2}{b}$ , a susceptibilidade é expressa por:

$$\tilde{\chi} = \left( \frac{Ne^2 T}{2m_2 \omega_0 \epsilon_0} \right) \frac{[i + T(\omega_0 - \omega)]}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T^2}. \quad (1.10)$$

Note que a susceptibilidade é uma grandeza complexa. Porém, suas partes real e imaginária estão ligadas a fenômenos físicos distintos. Escrevendo a susceptibilidade como  $\tilde{\chi} = \chi' + i\chi''$ , obtemos que sua parte real é dada por:

$$\chi' = \left( \frac{Ne^2T}{2m_2\omega_0\varepsilon_0} \right) \frac{T(\omega_0 - \omega)}{1 + (\omega - \omega_0)^2T^2}, \quad (1.11)$$

que é associada ao índice de refração do material ( $n$ ) e que, por sua vez, tem a parte imaginária dada por:

$$\chi'' = \left( \frac{Ne^2T}{2m_2\omega_0\varepsilon_0} \right) \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2T^2}, \quad (1.12)$$

que está ligada ao coeficiente de absorção do meio pela relação  $\alpha$ .

A relação entre as duas partes da susceptibilidade com o índice de refração e o coeficiente de absorção (ou ganho) de um meio são obtidas considerando que  $P = \varepsilon_0\tilde{\chi}E = (\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_0)E$ . Onde  $\tilde{\varepsilon}$  é a função dielétrica complexa do meio. Definindo o índice de refração complexo do meio como  $\tilde{n}^2 = \tilde{\varepsilon}/\varepsilon_0 = (1 + \tilde{\chi})$ , obtemos o índice de refração do meio como sendo igual a parte real de  $\tilde{n}$ :

$$n = 1 + \frac{1}{2}\chi'. \quad (1.13)$$

De forma análoga,

$$\alpha = \frac{\omega}{c}\chi''. \quad (1.14)$$

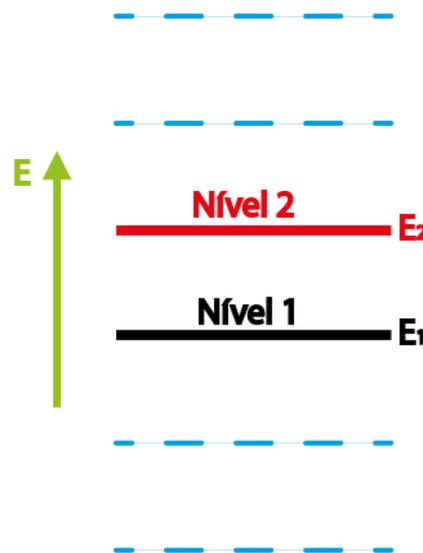
### 1.2.2 Modelo Semi-Clássico

Ainda que o tratamento clássico explique de forma satisfatória diversos fenômenos físicos, para compreender o fenômeno de emissão estimulada é necessário levar em conta a

natureza quântica da matéria. Isso é feito no formalismo semi-clássico, onde apenas o campo eletromagnético é tratado como uma grandeza clássica [5].

Considera-se que uma onda eletromagnética harmônica de frequência angular  $\omega$  interage com um conjunto de átomos iguais. Considere ainda que a frequência da onda satisfaz a relação  $\hbar\omega \sim (E_2 - E_1)$ , onde  $E_2$  e  $E_1$  correspondem aos valores de energia de dois níveis eletrônicos adjacentes do átomo, conforme indicado na Figura 1.2. Nesta situação, pode-se desprezar a contribuição dos outros níveis atômicos para essa interação e pode-se aproximar o sistema atômico como um sistema de dois níveis. Usando essa aproximação, esse problema é abordado de forma simplificada utilizando o formalismo de matriz de densidade a qual, para esse sistema, é reduzida a uma matriz  $2 \times 2$ .

Figura 1.2 - Um campo elétrico interagindo com um sistema de dois níveis com frequência angular  $\omega \sim \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar}$ .



Fonte: Adaptado de *Quantum Electronics*, Amnon Yariv [5].

O Hamiltoniano de interação para esse sistema é do tipo dipolo elétrico e pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}' = -\mu E(t). \quad (1.15)$$

Nesta equação,  $E(t)$  é o campo elétrico da onda eletromagnética que interage com o sistema atômico, o qual se vai considerar como uma grandeza clássica, e  $\mu$  é a componente do

operador dipolo elétrico ao longo da direção deste campo. Considerando transições entre estados de paridade definida, os elementos diagonais da matriz do Hamiltoniano de interação são nulos, ou seja,  $\mu_{11} = \mu_{22} = 0$ . Vamos supor também que os termos fora da diagonal são iguais,  $\mu_{12} = \mu_{21} = \mu$ . Sendo  $\mathcal{H}_0$  o Hamiltoniano do sistema sem a ação do campo, escrevemos o Hamiltoniano total deste sistema de dois níveis como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (1.16)$$

Assim como feito no tratamento clássico, o objetivo é determinar o momento de dipolo induzido. Como estamos tratando um problema de mecânica quântica, nosso objetivo é calcular o valor esperado do operador momento de dipolo induzido pelo campo  $E(t)$  do ensemble de átomos, ou seja,  $\langle \mu \rangle$ . Usando o formalismo de matriz densidade e considerando as aproximações feitas acima, obtemos:

$$\langle \mu \rangle = \text{tr}(\rho \mu) = \mu(\rho_{12} + \rho_{21}). \quad (1.17)$$

Representando o operador matriz densidade em termos das autofunções do Hamiltoniano sem a ação do campo, obtém-se a taxa de variação temporal dos elementos de matriz da matriz densidade. Para o termo de coerência,  $\rho_{21}$ :

$$\frac{d\rho_{21}}{dt} = -i\omega_0\rho_{21} + i\frac{\mu}{\hbar}E(t)(\rho_{11} - \rho_{22}). \quad (1.18)$$

Similarmente, obtemos para os termos  $\rho_{ii}$  que estão associados a probabilidade de se encontrar o átomo no  $i$ -ésimo estado:

$$\frac{d\rho_{22}}{dt} = -i\frac{\mu}{\hbar}E(t)(\rho_{21} - \rho_{21}^*), \quad (1.19)$$

e

$$\frac{d(\rho_{11} - \rho_{22})}{dt} = 2i\frac{\mu}{\hbar}E(t)(\rho_{21} - \rho_{21}^*). \quad (1.20)$$

Nestas equações, utiliza-se a condição de normalização  $\rho_{11} + \rho_{22} = 1$  e define-se:

$$\omega_0 = \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar}. \quad (1.21)$$

Devem-se fazer algumas considerações no modelo descrito: (i) na ausência do campo de radiação  $E(t)$ , espera-se que os termos associados à coerência de fase relativa entre as autofunções do ensemble seja perdida devido os processos de colisão. Inclui-se essa perda de coerência fenomenologicamente incluindo um tempo de relaxação  $T_2$  na Equação (1.18). (ii) Supondo que a densidade de átomos no ensemble é igual a  $N$ , pode-se escrever a média da diferença entre as densidades de população dos dois níveis como:

$$\Delta N \equiv N(\rho_{11} - \rho_{22}), \quad (1.22)$$

e que na ausência de campo, essa diferença média relaxa para seu valor de equilíbrio  $N(\rho_{11} - \rho_{22})_0$  com uma constante de decaimento  $\tau$ . (iii) O campo de radiação é harmônico:  $E(t) = \cos \omega t$ . (iv) Reescrevemos os elementos da matriz densidade em termos de uma amplitude que varia lentamente no tempo, ou seja:

$$\rho_{21}(t) = \sigma_{21}(t)e^{-i\omega t}, \quad (1.23)$$

e

$$\rho_{12}(t) = \sigma_{12}(t)e^{i\omega t} = \rho_{21}^*. \quad (1.24)$$

Das equações (1.23) e (1.24) pode-se inferir que  $\sigma_{12} = \sigma_{21}^*$ . Substituindo as mesmas, em (1.17), obtém-se:

$$\langle \mu(t) \rangle = 2\mu \{ \text{Re}[\sigma_{21}(t)] \cos \omega t + \text{Im}[\sigma_{21}(t)] \text{sen } \omega t \}. \quad (1.25)$$

Para encontrar a solução no estado estacionário para o momento de dipolo atômico e posteriormente para a polarização atômica induzida, vamos reescrever as equações (1.18) e (1.20). Considerando apenas os termos com dependência temporal do tipo  $e^{-i\omega t}$ , a equação (1.18) é escrita como:

$$\frac{d\sigma_{21}}{dt} = -i(\omega - \omega_0)\sigma_{21} + i\frac{\mu}{\hbar}E_0(\rho_{11} - \rho_{22}) - \frac{\sigma_{21}}{T_2}. \quad (1.26)$$

Da forma análoga, mantendo apenas os termos sem variação temporal do tipo exponencial na Equação (1.20), obtemos:

$$\frac{d(\rho_{11} - \rho_{22})}{dt} = i \frac{\mu}{\hbar} E_0 (\sigma_{21} - \sigma_{21}^*) - \frac{(\rho_{11} - \rho_{22}) - (\rho_{11} - \rho_{22})_0}{\tau}. \quad (1.27)$$

Resolvendo este sistema de equações considerando que os termos de derivada temporal são nulos. Obtém-se:

$$Im(\sigma_{21}) = \frac{\Omega T_2 (\rho_{11} - \rho_{22})_0}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + 4\Omega^2 T_2 \tau}, \quad (1.28)$$

$$Re(\sigma_{21}) = \frac{(\omega - \omega_0) \Omega T_2^2 (\rho_{11} - \rho_{22})_0}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + 4\Omega^2 T_2 \tau}, \quad (1.29)$$

$$(\rho_{11} - \rho_{22}) = (\rho_{11} - \rho_{22})_0 \frac{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + 4\Omega^2 T_2 \tau}. \quad (1.30)$$

Nestas expressões definimos a frequência de “precessão” por  $\Omega \equiv \frac{\mu E_0}{2\hbar}$ .

A partir destes resultados, podemos encontrar a polarização macroscópica:

$$P = N \langle \mu \rangle = \frac{\mu^2 \Delta N_0 T_2}{\hbar} E_0 \left[ \frac{\text{sen}(\omega t) + (\omega_0 - \omega) T_2 \text{cos}(\omega t)}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + 4\Omega^2 T_2 \tau} \right], \quad (1.31)$$

onde:

$$\Delta N = \Delta N_0 \frac{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2 + 4\Omega^2 T_2 \tau}, \quad (1.32)$$

é a diferença de população por unidade de volume.  $\Delta N_0 \equiv N(\rho_{11} - \rho_{22})_0$ , por sua vez, é a diferença de população quando o campo é nulo. Desta maneira, podemos definir uma susceptibilidade atômica,  $\chi = \chi' + i\chi''$ , na qual sua parte real é dada por:

$$\chi' = - \left( \frac{T_2 \Delta N_0 \mu^2}{\varepsilon_0 \hbar} \right) \frac{T_2 (\omega_0 - \omega)}{4\Omega^2 T_2 \tau + 1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} = - \left( \frac{T_2 (\omega_0 - \omega) \mu^2}{2\varepsilon_0 \hbar} \right) g(v) \Delta N, \quad (1.33)$$

enquanto sua parte imaginária será:

$$\chi'' = - \left( \frac{T_2 \Delta N_0 \mu^2}{\varepsilon_0 \hbar} \right) \frac{1}{4\Omega^2 T_2 \tau + 1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} = - \left( \frac{\mu^2}{2\varepsilon_0 \hbar} \right) g(v) \Delta N. \quad (1.34)$$

O termo  $g(v)$  é a forma de linha normalizada, que é escrita através da Lorentziana:

$$g(v) = \frac{2T_2}{1 + 4\pi^2(v - v_0)^2 T_2^2}; \quad (1.35)$$

onde  $\int g(v)dv = 1$  e tem uma largura  $\Delta v = \frac{1}{\pi T_2}$ .

Para relacionar as partes real e imaginária da susceptibilidade do meio atômico com seu índice de refração e coeficiente de absorção (ou ganho), precisamos levar em conta a inclusão do termo de transição na expressão que relaciona polarização e vetor deslocamento elétrico. Assim:

$$D = \varepsilon_0 E + P + P_{trans} = \varepsilon E + \varepsilon_0 \chi E. \quad (1.36)$$

A função dielétrica do meio é definida como sendo:

$$\varepsilon' = \varepsilon \left( 1 + \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} \chi \right). \quad (1.37)$$

A constante de propagação da onda nesse meio é dada então por:

$$k' = \omega \sqrt{\mu \varepsilon'} \cong k \left( 1 + \frac{\varepsilon_0 \chi}{2\varepsilon} \right) \cong k \left( 1 + \frac{\chi'}{2n^2} \right) + i \frac{k \chi''}{2n^2}. \quad (1.38)$$

Nesta última equação,  $n = \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_0}$  é o índice de refração do meio longe da ressonância.

Assim, o índice de refração do meio será:

$$n' = 1 + \frac{\chi}{2n^2}, \quad (1.39)$$

e seu coeficiente de absorção

$$\alpha = -k \chi''/n^2 = k \left( \frac{\mu^2}{2n^2 \varepsilon_0 \hbar} \right) g(v) \Delta N. \quad (1.40)$$

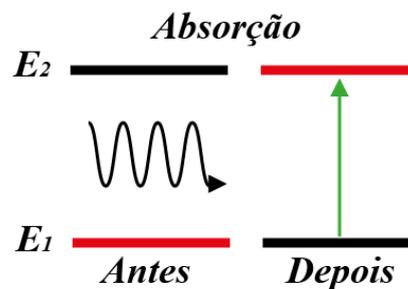
O coeficiente de ganho é dado pela mesma expressão, porém com o sinal invertido.

### 1.3 Tipos de Emissão

Para compreender bem como se estabelece o funcionamento de um laser, precisa-se mencionar o trabalho de Bohr e como o modelo físico de níveis discretos de energia influencia no princípio operacional de um laser [2]. Primeiro Bohr rompe com o modelo Clássico que relata sobre a energia de um átomo ou molécula ser alterada de uma forma contínua. Para Bohr essa variação energética é feita de forma discreta, ou seja, em pacotes de energia descritos pela equação de Planck  $\Delta E = h\nu$ , onde  $E$  é a energia,  $h$  é a constante de Planck e  $\nu$  é a frequência.

Basicamente existem três processos que são compreendidos através desses saltos energéticos: a absorção, a emissão espontânea e a emissão estimulada. A absorção, como o próprio nome já sugere, é o processo no qual o átomo inicialmente em um estado de mais baixa energia, supondo que este estado aqui descrito seja o fundamental, absorve um fóton com energia  $\Delta E$  e dessa forma há uma transição energética no átomo partindo do nível fundamental  $E_1$  para um nível superior  $E_2$ , onde  $\Delta E = E_2 - E_1$ . Esse processo pode ser visto na Figura 1.3.

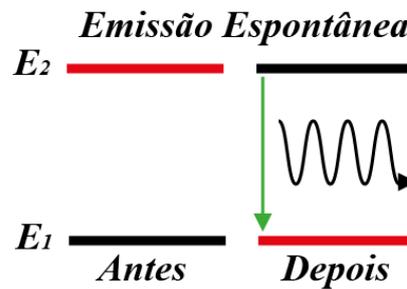
Figura 1.3 - Processo de Absorção.



Fonte: Adaptado de *Óptica Moderna*, Sérgio C. Zílio [2].

O próximo processo de transição energética é a emissão espontânea. Para que essa emissão ocorra, o átomo ou molécula precisa estar inicialmente em um estado excitado. Dessa forma, o átomo ou molécula decai espontaneamente para um estado de energia mais baixa, liberando um fóton com energia igual à diferença energética entre esses dois estados. A Figura 1.4 mostra como é realizado este processo em um sistema de dois níveis.

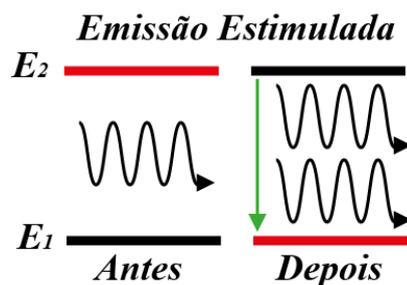
Figura 1.4 - Processo de Emissão Espontânea.



Fonte: Adaptado de *Óptica Moderna*, Sérgio C. Zílio [2].

O último processo de transição energética é a emissão estimulada. Esse processo atua de maneira similar ao processo de emissão espontânea, porém, o átomo ou molécula que já se encontra em um estado de maior energia é estimulado por um fóton, cuja energia é igual à diferença energética entre o estado excitado e o de menor energia, isso é necessário para que ocorra essa forma de emissão. Assim, o átomo ou molécula irá liberar um fóton de mesma energia, direção e sentido do fóton que o estimulou e, além disso, os dois fótons estarão em fase. Essa forma de emissão, como pode ser inferida da expressão que dá origem a palavra laser, é a emissão predominante para que haja a emissão de luz laser. A Figura 1.5 ilustra como esse processo ocorre.

Figura 1.5 - Processo de Emissão Estimulada.



Fonte: Adaptado de *Óptica Moderna*, Sérgio C. Zílio [2].

Para que a emissão laser ocorra, tem-se a condição que a emissão estimulada tem que ser preponderante em relação à emissão espontânea. Isso foi um grande obstáculo a ser superado durante a corrida dos cientistas para o desenvolvimento deste tipo de emissão, pois, em condições normais, a razão entre o número de átomos ou moléculas no estado fundamental em relação ao número no estado excitado é da ordem  $10^{17}$ . Ou seja, essa quantidade tão pequena de átomos ou moléculas em um estado excitado faz com que a luz que pode ser

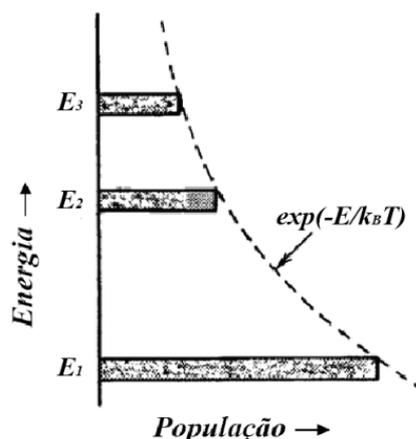
emitida por uma emissão estimulada tenha uma chance muito maior de ser absorvida por outro átomo ou molécula do que servir de estímulo para um átomo ou molécula em um nível de energia mais alta. Como a condição para que a emissão laser exista é o contrário da que é vista em condições normais, ela é chamada de inversão de população.

Para fazer uma análise do número de átomos em estado de energia mais alta em relação aos com energia mais baixa será utilizada a distribuição de Boltzmann em equilíbrio termodinâmico dada por:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left\{\frac{-(E_2 - E_1)}{k_B T}\right\} = \exp\left\{-\frac{h\nu}{k_B T}\right\}. \quad (1.41)$$

Onde, o  $N_2$  e  $N_1$  são a quantidade de átomos nos estados 2 e 1 respectivamente,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura em Kelvin e  $E_1$  e  $E_2$  as energias nos dois níveis. Observando a equação na forma como está escrita, a razão  $N_2/N_1$  será um número entre 0 e 1, favorecendo a uma quantidade maior de  $N_1$  em relação a  $N_2$ . Para que  $N_2 > N_1$  a temperatura  $T$  teria que ser negativa, favorecendo a ocorrência de mais espécies em estado excitado do que no estado fundamental, logo, isso na visão dos cientistas da época era impossível ser alcançado. O gráfico abaixo [6] mostra o fator de Boltzmann em condições de equilíbrio termodinâmico em relação à população em cada estado energético.

Figura 1.6 - Fator de Boltzmann em relação à população de cada nível energético.



Fonte: Adaptado de *Lasers*, Anthony E. Siegman [6].

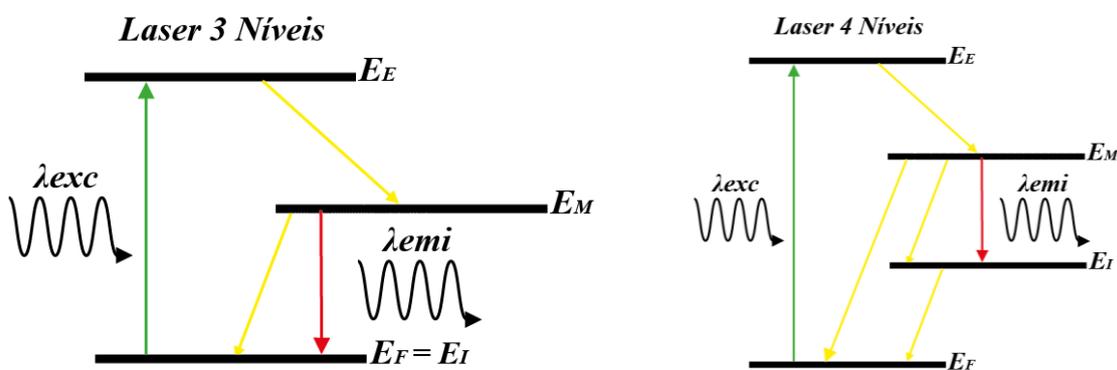
Lâmpadas e corrente elétrica foram dispositivos aos quais os cientistas se valeram para fazer com que a maioria dos átomos ficasse em um estado de maior energia. Porém, ainda

existia um problema para que houvesse emissão estimulada: os átomos tinham um tempo de vida muito pequeno, da ordem de nanosegundos, no estado excitado antes decaírem para o estado fundamental [2]. Com isso, assim que um átomo emitisse espontaneamente, a chance da luz emitida estimular outro átomo seria muito pequena devido a esse tempo de vida tão curto. Contudo, com o avanço das pesquisas, percebeu-se que existem átomos ou moléculas que exibem tempos de vida mais longos em alguns estados excitados. Estes estados são chamados de metaestáveis. Átomos ou moléculas que possuem estados metaestáveis são favoráveis para a emissão laser, pois, assim que um fóton é emitido por emissão espontânea existem agora muito mais átomos em um estado de maior energia favorecendo a emissão estimulada.

#### 1.4 Emissões de 3 e 4 Níveis

Explorando a existência de estados metaestáveis em sistemas atômicos ou moleculares, lasers podem ser desenvolvidos a partir de mecanismos de transição envolvendo três ou quatro níveis de energia. Basicamente o meio ativo recebe algum tipo de estímulo energético externo (bombeamento) saindo de um nível fundamental para um estado excitado [7]. A partir desse estado excitado, há uma emissão não radiativa para um estado metaestável, no qual o sistema sustenta esse estado energético, podendo acontecer uma emissão espontânea ou até que um fóton provoque uma emissão estimulada. A figura abaixo ilustra esse processo em sistemas lasers de 3 e 4 níveis.

Figura 1.7 - Laser de 3 e 4 níveis.



Fonte: Adaptado da Tese de Doutorado *Caracterização Óptica de Vidros de Fosfato Dopados com Íons Emissores Terras-Raras de  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Pr^{3+}$  e de Pontos Quânticos Coloidais CdSe/ZnS*, Vanessa M. Martins [7].

O  $E_M$  é o estado metaestável do meio ativo,  $E_F$  é o estado fundamental,  $E_E$  é o estado excitado,  $E_I$  é o estado intermediário. As setas amarelas são a transições não radiativas, a seta vermelha é a emissão, a seta verde a absorção.  $\lambda_{exc}$  é o comprimento de onda de excitação e  $\lambda_{emi}$  comprimento de onda de emissão. Em um sistema de 3 níveis, o fóton emitido tem maior chance de ser reabsorvido do que no sistema de 4 níveis, já que a transição da emissão do fóton vai diretamente do estado metaestável para o estado fundamental. No laser de 4 níveis a chance de reabsorção é menor, pois, a transição vai do estado metaestável a um estado intermediário. Pode-se concluir que o laser de 4 níveis tem chances de perdas menores que o laser de 3 níveis, sendo assim, um laser mais eficiente.

### 1.5 Os Coeficientes de Einstein

Os coeficientes de Einstein são ferramentas importantes no estudo da transição energética de átomos. Supondo uma determinada caixa contendo átomos iguais, pode-se fazer as seguintes considerações: chamar de  $A$  a taxa de emissão espontânea e  $N_2$  o número de átomos que pertencem a um nível de mais alta energia; chamar de  $B_{21}$  a taxa de emissão estimulada, chamar  $B_{12}$  a taxa de absorção, ressaltando que tanto a emissão estimulada como a absorção são proporcionais à densidade de energia do campo eletromagnético  $\rho(\nu)$  e por último chamar  $N_1$  o número de átomos de mais baixa energia [8]. Dessa forma, o número de átomos que apresentam transições do estado superior para um estado de mais baixa energia, por unidade de tempo, numa emissão espontânea é  $N_2A$ ; o número de átomos que faz essa mesma transição citada acima, por unidade de tempo, numa emissão estimulada é  $N_2B_{21}\rho(\nu)$  e o número de átomos que apresentam transições dos níveis de mais baixa energia para os níveis de mais alta energia, por unidade de tempo, no processo de absorção é  $N_1B_{12}\rho(\nu)$ . Sabendo dessas considerações acima, tem-se:

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2A - N_2B_{21}\rho(\nu) + N_1B_{12}\rho(\nu); \quad (1.42)$$

Supondo que o número de partículas em cada estado seja constante devido a um suposto equilíbrio térmico das partículas com a temperatura ambiente, obtém-se:

$$N_2A = (N_1B_{12} - N_2B_{21})\rho(\nu) \therefore \quad (1.43)$$

$$\rho_{(v)} = \frac{A}{\left(\frac{N_1}{N_2}\right) B_{12} - B_{21}}. \quad (1.44)$$

Utilizando o fator de Boltzmann da Equação (1.41) multiplicado pela razão  $\frac{g_1}{g_2}$ , onde  $g_i$  é a degenerescência do  $i$ -ésimo nível, na Equação (1.44) tem-se:

$$\rho_{(v)} = \frac{A}{\frac{g_1}{g_2} e^{\frac{h\nu}{k_B T}} B_{12} - B_{21}}. \quad (1.45)$$

Utilizando a equação de densidade de energia de Planck dada por  $\rho_{(v)} = \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3 \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\right)}$  e

posteriormente rearranjando os termos da igualdade, tem-se:

$$A e^{\frac{h\nu}{k_B T}} + \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} B_{21} = \frac{g_1}{g_2} \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} B_{12} e^{\frac{h\nu}{k_B T}} + A. \quad (1.46)$$

A partir dessa igualdade encontra-se:

$$A = \frac{8\pi n^3 h\nu^3}{c^3} B_{12}; \quad (1.47)$$

e

$$B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21}. \quad (1.48)$$

Uma conclusão que pode ser obtida a partir da Equação (1.48) é que a taxa de absorção é a mesma da emissão estimulada, ou seja, um átomo que está na mais baixa energia tem a probabilidade de ir para o estado de mais alta energia igual a um átomo que está no estado de mais alta energia descer para o nível de mais baixa energia por emissão estimulada, essa conclusão pode ser inferida quando  $g_1 = g_2$  [9]. Outra observação que pode ser feita é que na Equação (1.47) a emissão espontânea cresce com o cubo da frequência, isso significa que quanto maior a diferença entre os níveis energéticos, maior a taxa de emissão espontânea [10].

Através de uma suposição onde muitos átomos foram bombeados, indo assim para o nível de maior energia, e que eles vão perdendo tal energia de acordo com a emissão espontânea que vai acontecendo em um determinado tempo  $dt$  [8], tem-se perda de uma parte dos átomos dada por  $A dt$ , podendo ser relacionada com a população dos átomos no estado de mais alta energia pela equação:

$$\frac{dN_2}{dt} = -AN_2(t); \quad (1.49)$$

a solução dessa equação é obtida da forma  $N_2(t) = N_2(0) \cdot e^{-At}$ . A suposição acima considera a perda energética dos átomos sem reposição de energia. O valor de tempo ao qual a emissão espontânea decairá para  $1/e$  do valor de  $N_2(0)$  é de  $t = \tau_{esp} = \frac{1}{A}$ , esse tempo é chamado de tempo de vida do estado. Essa consideração foi realizada para uma transição somente entre dois níveis. Para uma quantidade maior de decaimentos espontâneos de um nível de maior energia para vários níveis de menores energias, o tempo de vida pode ser escrito da forma:

$$\tau_{esp} = \frac{1}{A_1 + A_2 + A_3 + \dots}. \quad (1.50)$$

Um resultado que pode ser obtido a partir da Equação (1.47) é que, como já visto, utilizando o tempo de vida da emissão espontânea para dois níveis dado por  $\tau_{esp} = \frac{1}{A}$ , de modo que inserindo esse tempo na mesma e sabendo que  $v = \frac{c}{\lambda}$ , tem-se:

$$B_{21} = \frac{g_1}{g_2} B_{12} = \frac{c^3 A}{8\pi n^3 h v^3} = \frac{c \lambda^2}{8\pi n^3 h v \tau_{esp}}. \quad (1.51)$$

## 1.6 Ganho

Supondo que uma onda monocromática passe por um conjunto de átomos de densidade  $N_1$  e  $N_2$ , no caso  $N_1$  e  $N_2$  tem unidades de (átomos/m<sup>3</sup>) e os índices das densidades representam os níveis energéticos 1 e 2 respectivamente. Essa onda tem frequência  $\nu$  e irradiância  $I_\nu$ . Desprezando a emissão espontânea nesse processo, para que o processo tenha uma ênfase maior na emissão estimulada que é sinal da emissão laser, e levando em

consideração que o acréscimo de potência laser é obtido por uma subtração entre o número de átomos por unidade de tempo da emissão estimulada e o da absorção, onde esse número é maior para a emissão estimulada do que para a absorção, tem-se:

$$\frac{P}{V} = (N_2 B_{21} \rho_{(v)} - N_1 B_{12} \rho_{(v)}) h\nu; \quad (1.52)$$

onde  $P$  é a potência e  $V$  o volume. A densidade de energia pode ser escrita em função da irradiância que é de fato percebida pelo átomo, sendo escrita como  $\left(\frac{c}{n}\right) \rho_{(v)} = I_\nu g(\nu)$ . Substituindo na equação acima essa densidade e a Equação (1.51), tem-se:

$$\frac{P}{V} = \left(N_2 - \frac{g_1}{g_2} N_1\right) \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 \tau_{esp}} I_\nu g(\nu). \quad (1.53)$$

A potência da emissão estimulada é somada com a potência da onda incidente, esse aumento pode ser escrito como:

$$\frac{P}{V} = \frac{dI_\nu(z)}{dz} = \alpha(\nu) I_\nu(z). \quad (1.54)$$

Igualando as Equações (1.53) e (1.54), onde  $\alpha(\nu)$  é o coeficiente de ganho, tem-se:

$$\alpha(\nu) = \left(N_2 - \frac{g_1}{g_2} N_1\right) \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 \tau_{esp}} g(\nu). \quad (1.55)$$

Onde  $\Delta N = N_2 - \frac{g_1}{g_2} N_1$ . Nessa última equação encontramos o valor do coeficiente de ganho justificado por ter por ter uma quantidade maior de emissão estimulada em relação à absorção,  $N_2 > N_1$ . Caso  $N_1 > N_2$ , o coeficiente descrito seria o de absorção. As afirmações acima são válidas quando  $\frac{g_1}{g_2} = 1$ . Logo, o ganho é uma absorção negativa.

Podemos associar diretamente o coeficiente de ganho em (1.55) com a Equação (1.40). Assim, por comparação, encontra-se:

$$\tau_{esp} = \frac{\epsilon_0 \hbar \lambda^3}{8\pi^2 \mu^2}. \quad (1.56)$$

## 1.7 Cavity Ressonante

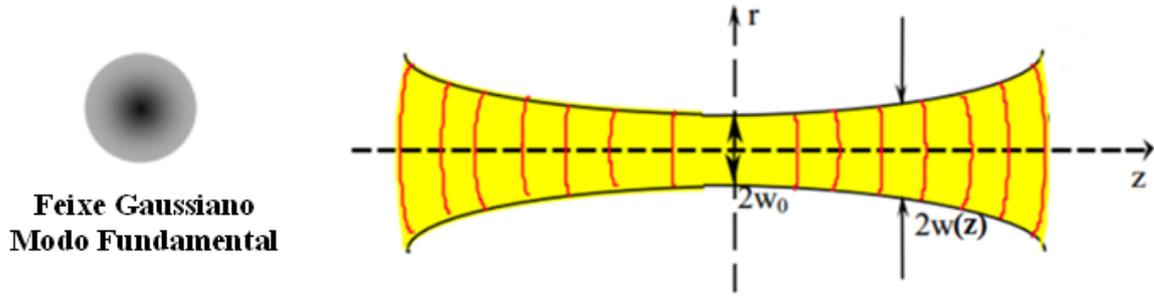
Até o momento foram vistos mecanismos que descrevem como um meio ativo libera energia luminosa através da emissão estimulada e sabe-se que para que os átomos sempre fiquem em um estágio de maior energia é necessária uma fonte luminosa, que pode ser uma lâmpada de flash. Porém, para que isso ocorra de forma contínua e estável faz-se necessário à presença de uma cavidade. Para estudar a álgebra da cavidade é necessária antes uma visitação aos conceitos do feixe gaussiano, que é o feixe utilizado para fazer os estudos do referido trabalho.

O feixe gaussiano, em seu modo fundamental, tem a equação do seu campo elétrico descrita por:

$$E(r, z) = E_0 \frac{w_0}{w(z)} \exp\left\{-\frac{r^2}{w^2(z)}\right\} \exp\left\{-i\left[kz - \eta(z) + \frac{kr^2}{2R(z)}\right]\right\}; \quad (1.57)$$

onde  $w^2(z) = w_0^2 \left\{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2\right\}$ , que é a cintura do feixe gaussiano; e  $w_0 = \sqrt{\frac{2z_R}{k}}$  que é a cintura do feixe em  $z = 0$ , onde  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  é o número de onda,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $n$  é o índice de refração do meio.  $R(z) = z \left\{1 + \left(\frac{z_R}{z}\right)^2\right\}$  é o raio de curvatura do feixe e  $\eta(z) = \arctg\left(\frac{z}{z_R}\right)$  é a fase de Gouy. Um último parâmetro que deve ser mencionado é o comprimento de Rayleigh  $z_R$ , onde a cintura do feixe é dada por  $w(z_R) = w_0\sqrt{2}$ . A Figura abaixo traz o perfil transversal e longitudinal do feixe gaussiano no seu modo fundamental. No perfil longitudinal vale ressaltar que são mostrados os eixos  $r$  e  $z$  e a cintura do feixe em  $z = 0$  dado por  $w_0$  ou em qualquer ponto distinto estando no eixo  $z$  dado por  $w(z)$ . No perfil transversal é mostrado a intensidade do feixe dada por  $I(r, z) = |E(r, z)|^2$ , onde as partes mais escuras mostram onde a intensidade é maior e conseqüentemente as mais claras onde a intensidade é menor.

Figura 1.9 - Perfil transversal (à esquerda) e longitudinal (à direita) do feixe Gaussiano.



Fonte: Adaptado de *Óptica Moderna*, Sérgio C. Zílio [2].

Para dar início ao estudo matemático realizado no interior da cavidade ressonante alinha-se a frente de onda do feixe incidente com os raios de curvatura dos espelhos, fazendo com que o feixe fique confinado em um percurso de ida e volta sobre ele mesmo sem mudanças no seu perfil transversal.

Adotando o espelho 1 do lado esquerdo da cavidade e o espelho 2 do lado direito da cavidade e utilizando a equação do raio do feixe gaussiano no modo fundamental tem-se:

$$R_1 = z_1 + \frac{z_R^2}{z_1}; \quad (1.59)$$

$$R_2 = z_2 + \frac{z_R^2}{z_2}; \quad (1.60)$$

sendo  $z_1$  e  $z_2$  as incógnitas das equações acima respectivamente. Resolvendo as mesmas encontra-se:

$$z_1 = \frac{R_1 \pm \sqrt{R_1^2 - 4z_R^2}}{2}; \quad (1.61)$$

$$z_2 = \frac{R_2 \pm \sqrt{R_2^2 - 4z_R^2}}{2}. \quad (1.62)$$

Adotando  $l = z_2 - z_1$  como a distância entre os dois raios de curvatura, pode-se encontrar o valor de  $z_R^2$  que nos permite caracterizar o feixe Gaussiano, dado por:

$$z_R^2 = \frac{(R_2 - R_1 - l)(l - R_2)(l + R_1)l}{(R_2 - R_1 - 2l)^2}. \quad (1.63)$$

Supondo uma cavidade de dois espelhos côncavos cujas curvaturas dos espelhos estejam uma frontal a outra, ou seja, uma cavidade simétrica, onde  $R_2 = -R_1 = R$ , encontra-se um novo valor para o quadrado do comprimento de Rayleigh e um valor pra a cintura mínima do feixe dados respectivamente por:

$$z_R^2 = \left(\frac{l}{2}\right)\left(R - \frac{l}{2}\right); \quad (1.64)$$

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda}{n\pi}} \sqrt{z_0} = \sqrt{\frac{\lambda}{n\pi}} \times \left[\left(\frac{l}{2}\right)\left(R - \frac{l}{2}\right)\right]^{\frac{1}{4}}; \quad (1.65)$$

onde para encontrar o valor da cintura  $w^2(z) = w_0^2 \left\{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2\right\}$  admitindo uma cavidade simétrica onde  $z = \pm \frac{l}{2}$ , encontra-se:

$$w_{1,2} = \sqrt{\frac{l\lambda}{n2\pi}} \left[ \frac{2R^2}{\left(R - \frac{l}{2}\right)l} \right]^{\frac{1}{4}}. \quad (1.66)$$

Para o uma situação na qual o feixe fica praticamente colimado dentro da cavidade, onde  $R \gg l$ , obtém-se:

$$w_0 \approx w_{1,2} \approx \sqrt{\frac{\lambda}{n\pi}} \times \left(\frac{Rl}{2}\right)^{\frac{1}{4}}. \quad (1.67)$$

Mas, quando  $l = R$  que caracteriza uma situação específica de cavidade simétrica confocal, encontra-se a cintura do feixe dada por:

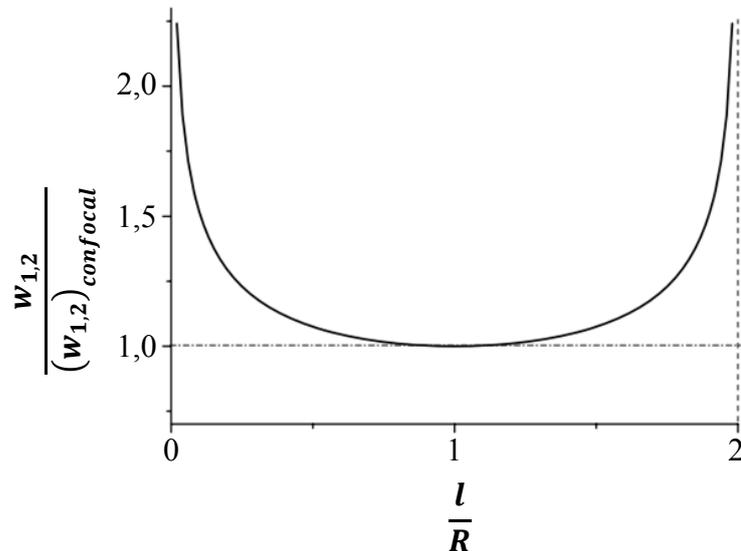
$$(w_{1,2})_{confocal} = \sqrt{\frac{l\lambda}{n\pi}}; \quad (1.68)$$

e encontrando a razão entre a equação (1.66) e a equação (1.68) tem-se:

$$\frac{w_{1,2}}{(w_{1,2})_{confocal}} = \left[ \frac{1}{\left(2 - \frac{l}{R}\right) \left(\frac{l}{R}\right)} \right]^{\frac{1}{4}}; \quad (1.69)$$

da equação acima a cavidade pode ser notada como sem estabilidade em determinadas situações, pois se analisada essa razão entre a cintura simétrica e a cintura simétrica confocal, observa-se que quando  $R \rightarrow \infty$  e quando  $l = z_2 - z_1 = 2R$  a razão diverge. Isso pode ser observado no gráfico abaixo.

Figura 1.10 - Gráfico  $\frac{w_{1,2}}{(w_{1,2})_{confocal}}$  versus  $\frac{l}{R}$ .



Fonte: Adaptado de *Óptica Moderna*, Sérgio C. Zílio [2].

O fato da cavidade não ser estável se faz necessário o uso do método auto-consistente, através da aplicação da matriz ABCD, que garante que o feixe luminoso se reproduza entre dois planos tanto em termos do seu raio de curvatura como em termos da cintura do feixe, onde os termos A, B, C e D são matrizes que compõe o sistema da cavidade óptica. Podendo ser escrita da forma:

$$q = \frac{Aq + B}{Cq + D}; \quad (1.70)$$

onde  $q$  é o raio de feixe luminoso. Com a solução dessa equação dentro de uma análise comparativa com os termos matriciais de um feixe gaussiano dada por  $\frac{1}{q} = \frac{1}{R} - \frac{i\lambda}{\pi n w^2}$ , encontra-se a seguinte condição para que se tenha um valor real de cintura do feixe:

$$\left| \frac{D + A}{2} \right| \leq 1; \quad (1.71)$$

essa condição configura uma cavidade estável.

Outra característica que deve ser salientada é que para uma cavidade ser caracterizada como ressonante, o feixe ao completar um ciclo dentro de uma cavidade, ou seja, ao dar uma volta dentro da cavidade retornando ao seu ponto de origem, mantendo assim, uma relação de fase múltipla de  $2\pi$ . Nisso ele garante que as interferências entre feixes sejam construtivas.

Mesmo a cavidade sendo estável e ressonante, ela possui alguns fatores que caracterizam perdas. Um primeiro fator que pode ser citado é a absorção, na absorção há uma perda de ganho por conta de fótons que ao invés de estimularem emissão são absorvidos por átomos ou moléculas no estado fundamental. Outro fator que pode ser caracterizado como perda é a difração dentro da cavidade, os modos do feixe gaussiano de ordens superiores que se afastam mais do eixo óptico podem apresentar perdas de energia por conta do tamanho finito dos espelhos refletores. Um terceiro fator são as reflexões imperfeitas dos espelhos, os espelhos fora de um modelo ideal e passando para um plano real possuem imperfeições que geram um espalhamento indesejado ou alguma absorção residual configurando assim um espelho com uma refletividade que não alcança o seu potencial máximo. Outro fator que pode contribuir negativamente é o espalhamento, que no meio ativo dos lasers de estado sólido são bastante prejudiciais, que pode ser causado por imperfeições ou impurezas.

## 1.8 Limiar Laser

Um problema que precisa ser resolvido para que haja uma emissão laser é que quando a luz emitida por emissão estimulada vai acontecendo, os átomos vão voltando para o estado fundamental, mesmo que haja um mecanismo de bombeamento, a esse fenômeno onde os ganhos só são suficientes para compensar as perdas dá-se o nome de saturação. Para garantir um mecanismo de ganhos superior às perdas faz-se necessário um sistema onde o feixe de luz percorrendo todo caminho óptico dentro da cavidade e retornando ao seu ponto de origem não somente se reproduza do ponto de vista geométrico (garantido pela estabilidade da cavidade),

mas também de um ponto de vista de fase e amplitude. Isso pode ser expresso através da seguinte equação:

$$\frac{E}{E_0} = r_1 r_2 e^{i2n'(v)kl} e^{[\alpha(v)-\beta]l}, \quad (1.72)$$

onde  $E$  é a amplitude do campo elétrico final e  $E_0$  é a amplitude do campo elétrico inicial,  $r_1$  e  $r_2$  é a quantidade de refletividade nos espelhos,  $\alpha(v)$  é o coeficiente de ganho,  $\beta$  leva em consideração as perdas dentro da cavidade como por exemplo absorção e o espalhamento,  $l$  é o comprimento do meio ativo. Onde  $n'(v)$  é o índice de refração do meio. Fazendo uma análise da parte real unida com as refletividades e igualando a 1,  $r_1 r_2 e^{[\alpha(v)-\beta]l} = 1$ , pois, o campo elétrico inicial se repete após uma volta completa seguindo a condição de auto-consistência, aplicando o logaritmo neperiano a essa equação citada no texto encontra-se:

$$\alpha(v) = \beta - \frac{1}{l} \ln(r_1 r_2); \quad (1.73)$$

igualando a equação (1.73) e a equação (1.55), tem-se:

$$\alpha(v) = \beta - \frac{1}{l} \ln(r_1 r_2) = \left( N_2 - \frac{g_1}{g_2} N_1 \right) \frac{\lambda^2}{8\pi n^2 \tau_{esp}} g(v); \quad (1.74)$$

$$\begin{aligned} \Delta N_L &= \left( N_2 - \frac{g_1}{g_2} N_1 \right) = \left( \beta - \frac{1}{l} \ln(r_1 r_2) \right) \frac{8\pi n^2 \tau_{esp}}{g(v) \lambda^2} \\ &= \left( \beta - \frac{1}{l} \ln(r_1 r_2) \right) \frac{8\pi n^2 \tau_{esp} \Delta v}{\lambda^2}; \end{aligned} \quad (1.75)$$

sendo  $g(v) = \frac{1}{\Delta v}$  e  $\Delta N_L$  é a inversão de população no limiar da operação laser. Desse resultado pode-se retirar algumas informações. Ele conecta o resultado do ganho compensando as perdas em (1.73) com o ganho em função da diferença entre átomos ou moléculas em estados de mais alta energia com os de mais baixa energia dado em (1.55), nisso o resultado dessa conexão dá a chamada inversão de população de limiar (threshold). Se  $\Delta N > \Delta N_L$ , o ganho dentro da cavidade será maior que as perdas. Se  $\Delta N < \Delta N_L$ , as perdas serão maiores que os ganhos e dessa forma, o campo eletromagnético vai diminuindo até ser totalmente aniquilado dentro da cavidade.

## 1.9 Regimes de operação de um laser

Para a ação de um sistema emissor de luz laser há vários regimes de operação. Onde aqui serão citados alguns deles. O primeiro regime de operação a ser citado é o multimodo, onde como o próprio nome sugere, ele apresenta uma ampla gama de frequências distintas. Neste caso a intensidade total de saída de um sistema laser será a soma de todas as intensidades geradas pelas diferentes frequências existentes no sistema, esse regime de operação é muito comum em lasers contínuos. No caso de uma aplicação específica que seja necessária uma única frequência, o laser pode sair do regime multimodo para o regime monomodo, ou seja, um laser com uma única frequência de saída, bastando para isso à introdução de elementos ópticos, como o uso de étalons [11], dentro da cavidade cuja finalidade seja selecionar a frequência desejada.

### 1.10 Laser de Corante

O corante orgânico possui características únicas, bem atraentes para que se possa obter uma emissão laser com um ampla faixa de comprimentos de onda. Ele além de absorver luz em uma faixa do espectro visível, ele também tem emissão luminosa eficiente em um largo espectro da luz na região visível [5]. Utilizando o material orgânico como meio ativo, pode-se substituir um dos espelhos da cavidade por uma grade de difração e, desta forma, selecionar a frequência que será emitida pelo laser, criando assim um laser sintonizável. Isso é possível devido à propriedade da grade de difração na qual o feixe incidente será refletido pela grade na mesma direção a qual ela incide, uma vez que:

$$\lambda = \frac{2d\cos\theta}{m}, \quad (1.76)$$

onde  $m = 1,2,3 \dots$  é o número da ordem de um dos pontos de máximos de intensidade [12],  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\theta$  o ângulo entre a direção do raio incidente e sua projeção sobre a superfície da grade e  $d$  é o espaçamento das ranhuras da grade. Os estados dos elétrons podem ser configurados de duas formas nas emissões por corantes, Singleto e Tripleto. No estado Tripleto o spin magnético do elétron excitado é paralelo ao spin da molécula restante, no estado Singleto spin o magnético e o spin da molécula restante são antiparalelos. As transições entre os estados singleto  $\rightarrow$  singleto e tripleto  $\rightarrow$  tripleto são mais favoráveis do

que as transições entre singlete  $\rightarrow$  tripleto e tripleto  $\rightarrow$  singlete, pois, ambas não precisam do giro do spin e isso gera uma intensa emissão luminosa e absorção. Os estados singletos e tripletos podem ser nomeados da seguinte forma:  $S_0$  o estado fundamental Singlete,  $S_1$  e  $S_2$  são os estados que receberam energia Singlete e  $T_1$  e  $T_2$  são os estados que receberam energia Tripleto.

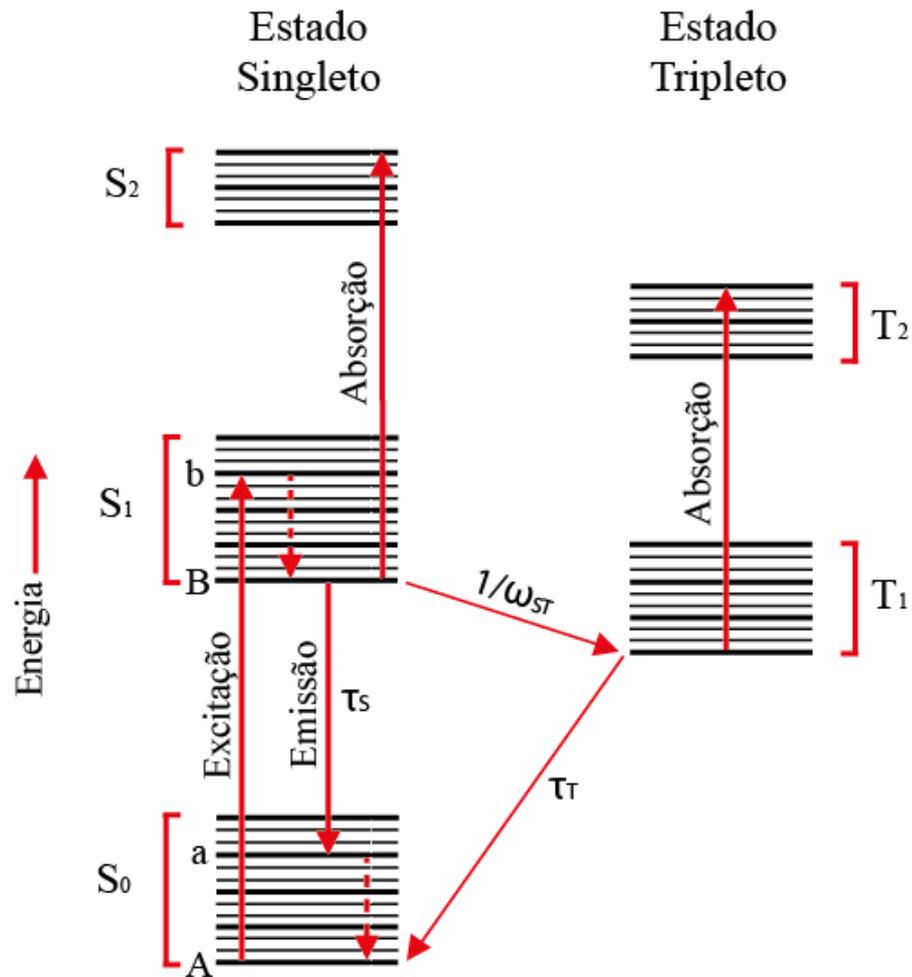
Os níveis energéticos tanto no estado Singlete como no estado Tripleto são divididos em níveis rotacionais e vibracionais quantizados da molécula orgânica, os níveis rotacionais são as linhas mais finas enquanto que os níveis vibracionais são descritos pelas linhas mais espessas.

O processo de excitação das moléculas de corante orgânico, sendo realizado, por exemplo, nas moléculas de rodamina 6G, como pode ser visto na Figura 1.11, se inicia recebendo energia e saindo da base do estado fundamental  $S_0$  para o estado rotacional-vibracional  $b$  em  $S_1$ . Após esse processo, há um decaimento dentro do estado  $S_1$  de  $b$  para o fundo  $B$ , onde essa energia é convertida para modos de vibração e rotação das moléculas. E em seguida, há um decaimento radiativo do estado  $B$  dentro de  $S_1$  para o estado  $a$  dentro de  $S_0$ , nesse decaimento é liberado um fóton com tempo de vida  $\tau_S$  frequência  $f = \frac{(E_B - E_a)}{h}$ .

Mesmo sendo pequena a probabilidade de a transição saltar do estado Singlete  $S_1$  para o estado Tripleto  $T_1$ , ela existe e vale aproximadamente  $\omega_{ST}\tau_S$ , onde  $\omega_{ST}$  é a taxa por molécula para sofrer tal transição. A taxa de transição para esse salto energético com mudança de spin é pequena,  $\omega_{ST}\tau_S \ll 1$ , e comumente é bem menor do que a que acontece na emissão espontânea dada por  $\frac{1}{\tau_S}$ . Um fato interessante a ser observado é que o tempo de decaimento  $\tau_T$  de  $T_1$  para o estado fundamental  $S_0$  é relativamente longo, variando de  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  segundos e esse fato provoca uma sustentação do elétron no estado excitado  $T_1$ . Outro fato interessante é que dentro do estado Tripleto o salto de  $T_1$  para  $T_2$  através do processo de absorção, que não precisa da mudança de spin, pode tornar-se prejudicial para a ação laser, pois, se ele coincide com a frequência de emissão do estado singlete dada por  $f = \frac{(E_B - E_a)}{h}$ , nisto, a molécula ao invés de permitir uma emissão estimulada, ela absorverá a energia.

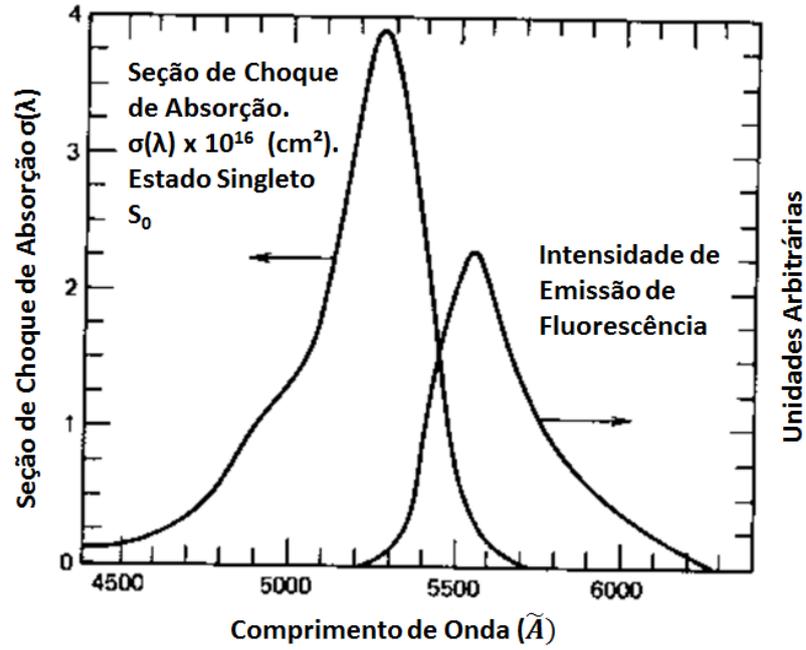
Uma característica dos corantes orgânicos é que normalmente os picos de absorção são em comprimentos de onda menores do que os picos de emissão. A Figura 1.12 mostra essas características citadas acima usando rodamina 6G dissolvida em água e utilizada como meio de ganho de um laser contínuo. A emissão laser ocorre próximo ao pico de emissão, isso mostra que nesse ponto a absorção age fracamente.

Figura 1.11 - Os níveis de energia de uma molécula de corante orgânico. As linhas finas são os estados rotacionais e as linhas mais espessas são os estados vibracionais. As setas pontilhadas e as setas inclinadas representam as transições não radiativas. As setas verticais mostram a absorção de luz da molécula e a emissão laser.



Fonte: Adaptado de *Quantum Electronics*, Amnon Yariv [5].

Figura 1.12 – Espectros de Fluorescência, à direita, e Absorção, à esquerda, da Rodamina 6G no estado singleto obtido pela medida utilizando concentração molar de  $10^{-6}$  em solução com etanol.



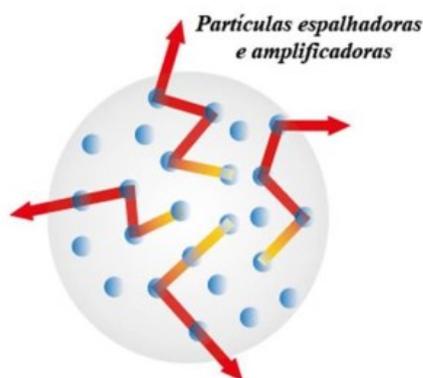
Fonte: Adaptado de *Quantum Electronics*, Amnon Yariv [5].

## 2. Lasers Aleatórios

### 2.1 Um Breve Histórico

Para um sistema ser considerado um laser aleatório é necessário que exiba dois processos ópticos que, em princípio, aparentam ser independentes: espalhamento de luz e emissão estimulada de radiação. No entanto, em um laser aleatório, o processo de espalhamento de luz afeta diretamente à amplificação de luz por emissão estimulada de radiação, afetando as características espectrais e o comportamento de limiar de operação laser da luz emitida [15]. As primeiras propostas para se obter emissão laser aleatório assistida por espalhamento de luz foram feitas por Lethokov [13,14]. Ele propôs um modelo de obtenção de luz laser através de um material espalhador, que desempenha simultaneamente o papel de um meio ativo de laser e de um ressonador efetivo fornecendo um feedback não ressonante, ou seja, sem a utilização de uma cavidade fechada para o confinamento de energia. Ele relatou a possibilidade de gerar luz laser por um conjunto de partículas espalhadoras com absorção negativa (ganho) atuando em um regime difusivo. Esse comportamento é similar ao encontrado em um reator nuclear quando a difusão de nêutrons atinge o limiar, por isso esse processo pode ser chamado de bomba fotônica [18], mostrado na Figura 2.1.

Figura 2.1- Bomba Fotônica.



Autor: Adaptado de *Breakthroughs in Photonics 2014: Random Lasers*, P. Sebbah et. al [18].

Markushev et. al. [20] realizaram a primeiro experimento baseado nas ideias de Lethokov, utilizando o pó  $Na_5La_{1-x}Nd_x(MoO_4)_4$  em baixas temperaturas (77 K). Eles perceberam que quando a intensidade do feixe de excitação aumentava, atingia um

determinado ponto onde ocorreria ao mesmo tempo um aumento não linear íngreme da intensidade luminescente e um grande encurtamento da largura temporal dos pulsos, ambos emitidos pelo  $Nd^{+3}$ . Também foi observado nesse trabalho a ocorrência de um limiar. Porém, como no pó o meio de ganho e o agente espalhador estavam juntos, não se sabia o certo como esses parâmetros agiam na emissão laser [16].

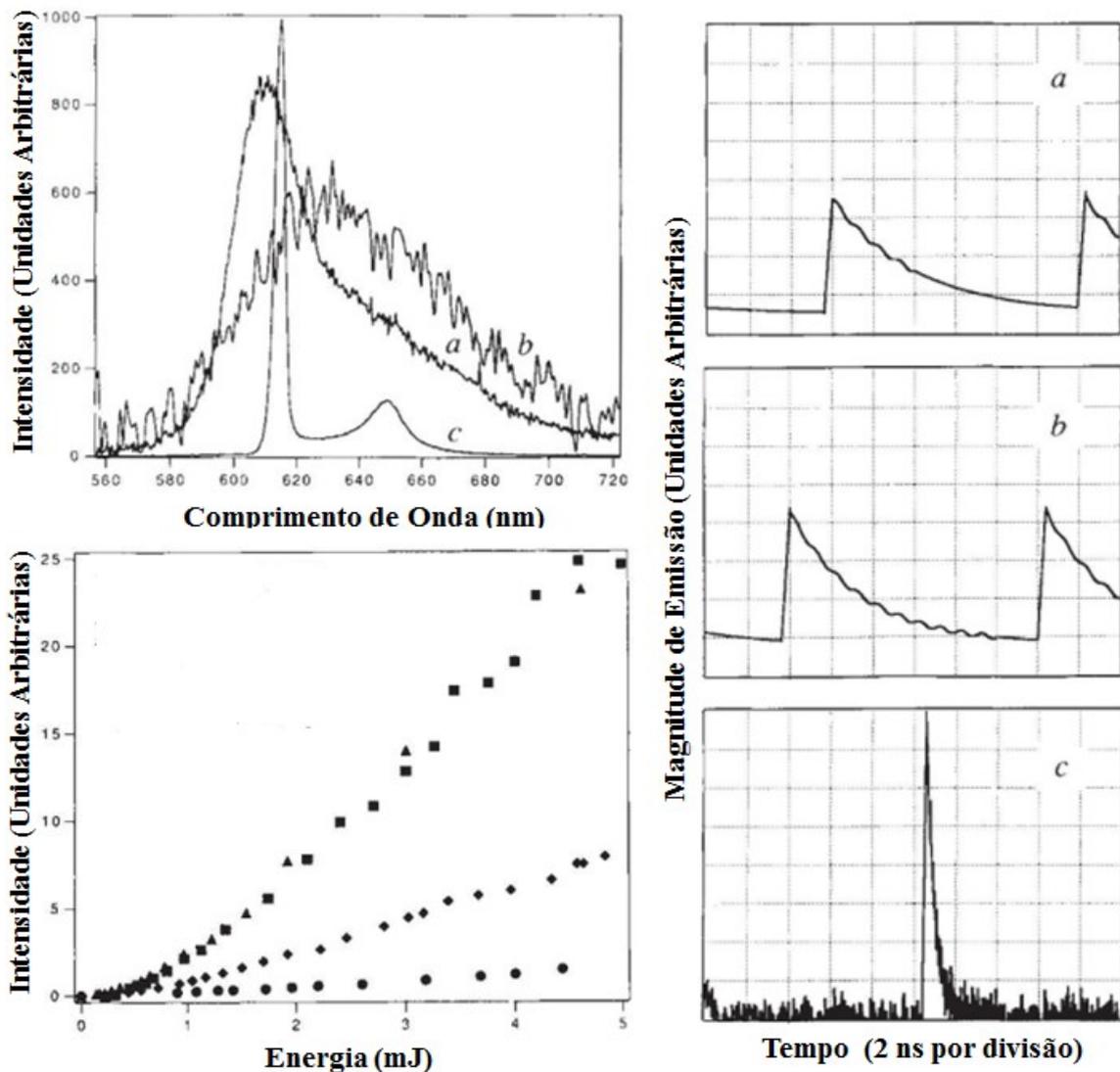
Lawandy et al. [17] observaram emissão laser aleatório para um material contendo partículas de  $TiO_2$  de diâmetro de 250 nm, funcionando como meio espalhador, suspensas em solução de rodamina 640 (perclorada), que desempenha o papel de meio de ganho. Nesse trabalho os dois principais agentes causadores da emissão laser estavam separados e podiam ser quantificados distintamente [16]. A partir de certa energia de excitação emitida ou de uma mudança na concentração das partículas espalhadoras, o sistema atinge um limiar e acontece simultaneamente um grande aumento na intensidade luminosa, um forte encurtamento da largura espectral e uma diminuição na largura temporal dos pulsos emitidos pela solução. A Figura 2.2 mostra as características relatadas acima.

Após o trabalho de Lawandy, lasers aleatórios foram observados em diferentes meios espalhadores e explorando mecanismos distintos de amplificação de luz [19].

## 2.2 Princípios Gerais

O laser aleatório surge como um dispositivo no qual a luz inicialmente emitida por emissão espontânea é espalhada elasticamente múltiplas vezes através de um meio espalhador, podendo ser nanopartículas ou um material poroso, por exemplo, e amplificada dentro do mesmo meio através de emissão estimulada. Os múltiplos espalhamentos fazem com que o caminho percorrido pela luz e o tempo que esta permanece no meio sejam maiores, aumentando a amplificação da emissão laser. No caso dos lasers aleatórios, as perdas são associadas com a absorção e com os fótons que escapam do meio. Quando os ganhos ultrapassam as perdas, dá-se início a emissão laser na qual a luz toma trajetórias aleatórias. O espalhamento da luz antes considerado como prejudicial agora se torna um elemento de suma importância para a emissão laser [19].

Figura 2.2 - **(1)** Em *a* há uma emissão espectral de uma solução de rodamina 640 (perclorada) bombeada por energia de 3 mJ. Em *b* e *c* há o acréscimo das nanopartículas de dióxido de titânio bombeadas por energia de 2,2  $\mu\text{J}$  e 3 mJ respectivamente. As linhas de emissão de *b* e *c* foram diminuídas de um fator de escala de 10 e de 20 respectivamente. **(2)** Gráfico de emissão mantida a energia de excitação em 0,26 mJ e mudando as densidades das partículas de valores:  $1,4 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$  (círculos),  $7,2 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$  (losangos),  $2,8 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$  (quadrados) e  $8,6 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$  (triângulos). **(3)** Em *a* mostra emissão temporal da solução de corante puro bombeado por altas energias. Em *b* e *c* mostra a emissão temporal com o acréscimo das nanopartículas de dióxido de titânio sendo bombeado com energias abaixo e acima de  $1,2 \times 10^{-2}$  mJ respectivamente. Todos os pulsos incididos têm largura temporal de 80 ns.

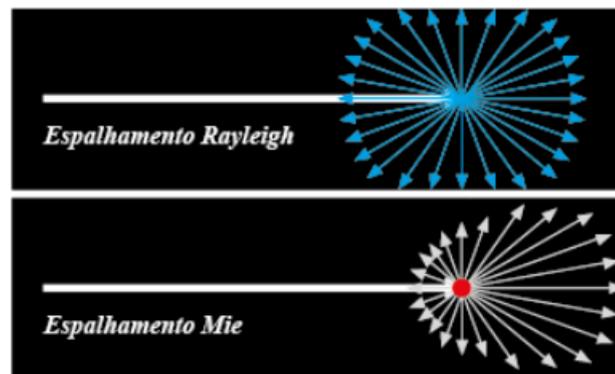


Fonte: Adaptado de *Laser action in strongly scattering media*, Lawandy et.al [17].

De fato, a emissão laser aleatório é um processo que só ocorre na presença do espalhamento que a luz sofre. De tal forma que os parâmetros físicos associados ao fenômeno de espalhamento de luz influenciam diretamente nos parâmetros observados no correspondente laser aleatório. Para compreendermos o funcionamento deste processo, precisa-se associar as propriedades do laser aleatório obtido com os parâmetros que definem o espalhamento de luz ocorrido.

O espalhamento elástico tem diferentes modelos de acordo com o tamanho das partículas que estão sendo avaliadas. Ocorre espalhamento Rayleigh quando o tamanho médio das partículas é muito menor que o comprimento da luz incidente. Já quando o tamanho médio das partículas é aproximadamente do tamanho do comprimento de onda da luz e as partículas podem ser aproximadas como uma esfera, o chamado espalhamento Mie, que tem como característica a geração de ressonâncias na partícula devido à interferência dos campos espalhados preferencialmente na direção de propagação da onda incidente [24]. A Figura. 2.3 ilustra esses dois tipos de espalhamento.

Figura 2.3: Espalhamento Rayleigh e Mie.



Fonte: Adaptado da Monografia *Uso de padrões de biospeckle na caracterização da atividade biológica de sangue de equinos*. Daiane M. M. da Silva [24].

Parâmetros como: livre caminho médio de espalhamento  $l_e$ , que é a distância média da viagem realizada pela luz entre dois espalhamentos consecutivos, dado por  $l_e = \frac{1}{\rho\sigma_e}$ , onde  $\sigma_e$  e  $\rho$  que são respectivamente a seção de choque de espalhamento dos espalhadores e a densidade de espalhadores; e o livre caminho médio de transporte  $l_t$ , definido como a distância percorrida pela luz dentro do meio espalhador até a sua saída do mesmo, desempenham um importante papel na análise dos múltiplos espalhamentos [19,21]. Os parâmetros  $l_e$  e  $l_t$  são correlacionados pela seguinte expressão:

$$l_t = \frac{l_e}{1-\langle \cos\theta \rangle}; \quad (2.1)$$

onde  $\langle \cos\theta \rangle$  é o cosseno médio de espalhamento. Quando  $\langle \cos\theta \rangle = 0$ , ou  $l_t = l_e$ , tem-se o espalhamento Rayleigh, se  $\langle \cos\theta \rangle \approx 0,5$ , ou  $l_t = 2l_e$ , ocorre espalhamento Mie [22].

Sendo  $\lambda$  o comprimento da luz incidente e  $L$  o tamanho da amostra, quando  $l_e \geq L$  ocorre o espalhamento fraco. Neste regime, a luz deveria percorrer um caminho muito longo entre dois eventos de espalhamento. Por esse motivo acreditava-se que sistemas neste regime na presença de ganho não deveriam emitir laser aleatório, pois o espalhamento de luz não faria um papel importante no mecanismo de emissão de luz, ainda que houvesse amplificação de luz por emissão estimulada. Em seu lugar, a emissão de luz deveria ser devido ao mecanismo de amplificação de emissão espontânea (ASE – amplification of spontaneous emission), neste a luz emitida espontaneamente pelo meio de ganho seria amplificada. Esse efeito já era conhecido em meios materiais sem espalhadores. Neste processo, a emissão espontânea amplificada cresce na direção de maior ganho em um determinado material, tendo uma característica de direcionalidade de emissão bem definida. Em meios espalhadores fracos, a luz proveniente de ASE seria emitida em todas as direções, sem perder as características de estreitamento do espectro que é devido ao estreitamento do ganho. Contudo, o espalhamento não deveria afetar as propriedades tipo laser da emissão, como seu limiar de operação, por exemplo.

Para  $\lambda \leq l_e \leq L$ , o espalhamento acontece em um regime difusivo, a luz passa mais tempo na amostra antes de ir ao meio externo, assim, as partículas espalhadoras não só influenciam na direcionalidade, como também nas características temporais e espectrais de saída, bem como aumenta bastante a eficiência do processo. Neste regime, o meio material pode emitir laser aleatório, ou seja, as características da emissão laser são afetadas pelo espalhamento de luz.

Por fim, quando  $l_e \leq \lambda$  ocorre o espalhamento forte no qual a luz espalhada pode retornar ao ponto de origem, criando caminhos fechados. Neste caso, a luz seria amplificada ao longo do loop realizado, de modo análogo ao processo dentro de uma cavidade óptica [19,21]. Neste caso, têm-se também emissão laser aleatório.

Relacionando os parâmetros de livre caminho médio de transporte  $l_t$  e espessura da amostra  $Esp$ , tem-se que quando a luz se propaga na amostra e  $l_t \geq Esp$ , a luz sofre no máximo um desvio em sua trajetória, porém quando  $l_t \ll Esp$  a luz sofre um processo de múltiplos espalhamentos [23].

A amplificação da luz é determinada através de dois parâmetros básicos,  $l_g$  que é o comprimento de ganho, corresponde ao caminho que a intensidade é amplificada em um fator de  $e^{+1}$ , e  $l_a$  que é o comprimento de amplificação, cujo corresponde à distância média entre os pontos iniciais e finais de  $l_g$  [22]. Em um meio homogêneo ausente de espalhadores, a luz não sofre desvios, dessa forma  $l_g = l_a$ . Em um regime difusivo  $l_a = \sqrt{Dt}$ , em que  $D$  é a constante de difusão e  $t$  é o tempo dado por  $t = \frac{l_g}{v}$  e  $v$  é a velocidade da luz no meio sem espalhadores. Em um sistema tridimensional,  $D = \frac{lv}{3}$ , logo, conectando as equações, tem-se:

$$l_a = \sqrt{\frac{l_t l_g}{3}}, \quad (2.2)$$

Essa expressão mostra a conexão entre a amplificação máxima sofrida pela luz e o percurso total da luz. Desse modo, o limiar que é o ponto quando o ganho ultrapassa as perdas está intrinsicamente relacionado com a área de atuação do laser, pois quanto maior a área do spot laser (ou seja, o perfil transversal do feixe) incidindo em um material mais múltiplos espalhamentos acontecem devido a área percorrida pela luz ser maior, gerando assim uma maior amplificação.

Quando o spot é maior a luz passa mais tempo no meio de ganho e também ao sair do meio de ganho tem probabilidade maior de retornar para o mesmo já que a área é maior. Quando o spot é menor, além de ter menor área de atuação, a probabilidade de a luz retornar ao meio de ganho quando ela sai é menor, dessa forma, para compensar as perdas e para que o ganho ultrapasse as perdas, a potência que excita os átomos na amostra deve ser aumentada [23].

Vale apenas observar a diferença do laser aleatório do ASE em termos do tamanho do spot incidido na amostra [15]. Em ambos os processos a emissão é feita sem o uso de espelhos, há de fato uma amplificação da emissão espontânea e um encurtamento da largura espectral. Porém, o laser aleatório depende da área a qual o spot de excitação é incidido, pois com o aumento do spot de excitação a luz realiza maiores trajetos no meio espalhador tendo um maior volume de ganho, atingindo assim o limiar mais rapidamente e necessitando de uma energia de excitação cada vez menor. Dessa forma, esse sistema emite luz de maior intensidade e largura espectral mais estreita do que na amplificação de emissão espontânea, ambos com o spot de excitação iguais. A luz emitida em um processo de amplificação de

emissão espontânea não apresenta variação no limiar mesmo com a mudança na área de atuação do spot de excitação, isso se justifica pela ausência de partículas espalhadoras.

Por conta disto, verifica-se a existência de laser aleatório inclusive em sistemas no regime de espalhamento fraco. Em nanoestruturas, por exemplo, considera-se que a condição necessária para a emissão laser aleatório é que a luz seja amplificada o suficiente para se contrapor às perdas, antes de escapar para o meio externo. Esse requerimento implica simplesmente em que o livre caminho médio de espalhamento seja maior ou igual ao comprimento de ganho [19].

Apesar do grande número de artigos publicados reportando a observação experimental de laser aleatório em diferentes sistemas físicos, mecanismos de espalhamento e meios de ganho; modelar adequadamente o funcionamento de um laser aleatório não é uma tarefa simples. O modelo proposto por Lethokov [13,14] baseado na equação de difusão de luz e a existência absorção negativa (ganho), considerava as partículas atuando como espalhadores de luz e meio de ganho simultaneamente, prevendo o estreitamento de largura de linha devido à dependência do ganho com a frequência, entre outras características de laser aleatório observadas experimentalmente anos mais tarde. No entanto, os primeiros trabalhos que reportaram laser aleatório não puderam ser explicados apenas com base nessa primeira proposta teórica [25].

Inúmeros modelos passaram a ser propostos desde então, buscando explicar as características observadas em cada um dos sistemas que exibiam laser aleatório. Para o presente trabalho, irá ser percorrido apenas sobre aqueles que buscaram descrever sistemas cujo meio de ganho era constituídos por corantes orgânicos, a exemplo dos sistemas estudados nesta tese. Noginov e colaboradores [26] propuseram um modelo baseado em um sistema de equações de taxa acopladas que descrevem amplificação de emissão espontânea, para explicar a emissão de luz de uma solução coloidal de rodamina 6G e partículas de  $Al_2O_3$ . De acordo com este modelo, a inclusão de partículas espalhadoras a baixa concentração aumentaria o limiar laser do sistema. Por outro lado, para altas concentrações de espalhadores, o tempo de viagem dos fótons no meio ativo deve aumentar, causando uma redução no valor do limiar laser nessas condições. John e Pang [27] propuseram um modelo considerando que a amplificação de emissão espontânea em um regime não difusivo seria um precursor para atividade laser em um regime difusivo.

Alternativamente, alguns autores propuseram realizar a modelagem desses sistemas com base em métodos de Monte Carlo. Por exemplo, Berger et al. [28] simularam a caminhada aleatória dos fótons de excitação e emitidos em um meio composto por uma

suspensão de partículas espalhadoras, distribuídas uniformemente, em uma solução do corante rodamina 640. Essa abordagem está baseada em um sistema de quatro níveis, no qual as populações do quarto e do segundo nível são desprezíveis devido a relaxações não radiativas rápidas para o terceiro e primeiro nível, respectivamente. Fundamentalmente, a emissão laser aleatório era tratada como amplificação de emissão espontânea ocorrendo em um meio espalhador. Balachandran et al. também propuseram um modelo de laser baseado em realimentação produzida por partículas espalhadoras em uma solução de corante laser [29], conseguindo reproduzir o comportamento espectral observado nestes sistemas.

Contudo, a riqueza de sistemas exibindo espalhamento de luz e emissão estimulada de radiação evoluiu, e novas características associadas ao fenômeno puderam ser observadas e os modelos precisaram evoluir para poder explicar estas características. Uma delas é a emissão laser aleatório em dois comprimentos de onda que sistemas constituídos por uma suspensão de partículas espalhadoras em solução de laser de corante exibiam, denominadas de emissão bi-cromáticas [30]. Vaveliuk e colaboradores [31] explicaram esse fenômeno a partir da existência de monômeros e dímeros das moléculas de corante no sistema, nas quais a emissão em comprimento de onda menor estaria associada à amplificação gerada por moléculas individuais do corante (monômeros) enquanto a emissão em comprimento de onda maior seria atribuída à contribuição de aglomerados de pares de moléculas (dímeros). Usando um sistema de equações de taxa, a dinâmica da emissão laser foi modelada.

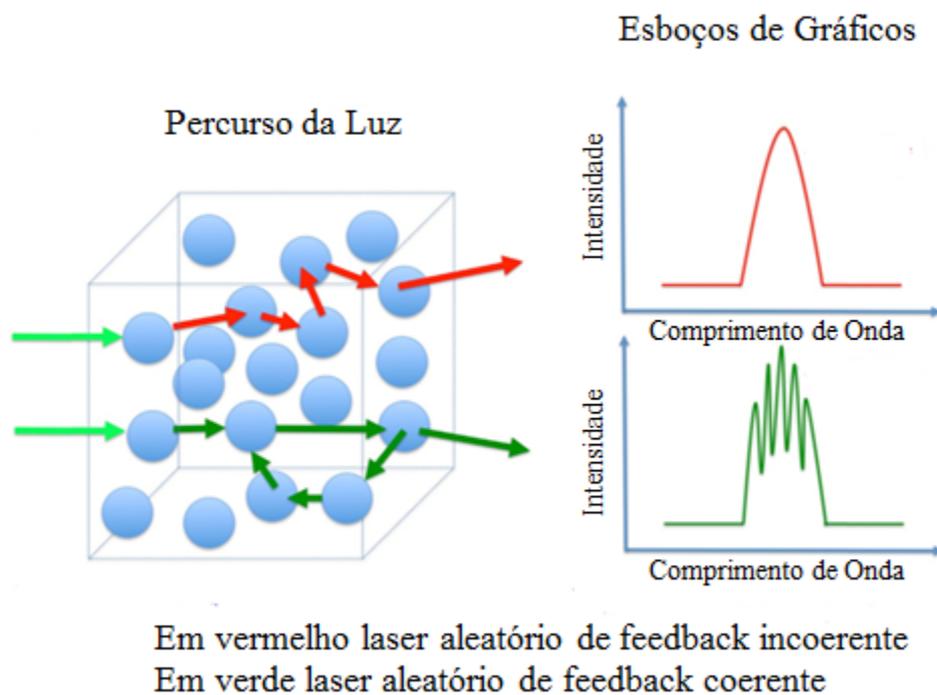
Outra característica particular da emissão laser aleatório foi a observação de linhas espectrais muito estreitas (spikes) em alguns sistemas, como no pó de óxido de zinco, observado inicialmente por Cao e colaboradores [32]. Esta característica está intrinsecamente ligada à formação de percursos fechados para os fótons em um meio espalhador forte, conforme proposto inicialmente por Wiersma [21], devido ao processo de interferência. Assim, o laser aleatório que ocorre nestes sistemas exibe uma forte coerência, a exemplo dos lasers convencionais. De uma forma simplificada, cada um desses picos de emissão de largura de linha muito estreita estaria associado a uma cavidade óptica fechada, determinada pelo processo de espalhamento de luz que os fótons gerados e amplificados por emissão estimulada estão submetidos.

Assim, o laser aleatório dependendo da forma como a luz se propaga dentro do meio espalhador pode ser classificado de duas formas distintas: laser aleatório de feedback incoerente e laser aleatório de feedback coerente. O laser aleatório de feedback incoerente é produzido pela luz que é espalhada no meio de ganho através de emissão estimulada, porém, essa luz espalhada pode ou não retornar ao meio de ganho, mas nunca retorna ao seu ponto de

emissão espontânea inicial [19]. A sua característica espectral é formada pela contribuição de todas as frequências emissoras de luz geradas pelo meio de ganho, tendo um pico central na região da frequência que possui maior intensidade.

O laser aleatório de feedback coerente é obtido pelo espalhamento da luz no meio de ganho, mas agora uma parte dos raios luminosos que são espalhados voltam para o seu local de origem formando loops que dão a característica de padrões de ondas estacionária; esses loops que a luz realiza formam picos estreitos de intensidade. A Figura 2.4 abaixo mostra tanto a propagação da luz no meio de ganho e espalhador, quanto os espectros formados exibidos em esboços de gráficos de intensidade x comprimento de onda.

Figura 2.4 - Percurso da Luz e Esboço de Gráficos de intensidade x comprimento de onda de laser aleatório de feedback incoerente (em vermelho) e de laser aleatório de feedback coerente (em verde).



Autor: Adaptado de *Lasing in nanocomposite random media*, F. Luan et. al. [19].

Uma vez que a existência dos picos estreitos era associada a processos de interferência de luz, fez-se necessário o desenvolvimento de modelos que levassem em conta a fase dos campos. Cao e colaboradores [33] propuseram um modelo no qual a distribuição do campo eletromagnético em um meio aleatório é obtido diretamente resolvendo as equações de

Maxwell usando o método de diferença-finita no domínio no tempo (DFTD). Neste método, o meio aleatório é simulado a partir da função dielétrica do meio, que variava aleatoriamente no espaço, o ganho óptico foi introduzido considerando uma condutância negativa e a emissão espontânea associada a uma corrente de ruído. Esse mesmo modelo foi utilizado para investigar a transição entre amplificação de emissão espontânea e laser aleatório variando a quantidade de espalhadores em uma solução do corante rodamina 640 perclorada e partículas de óxido de zinco [34]. Além dos trabalhos aqui citados, outras abordagens teóricas para modelar lasers aleatórios foram reportadas nos últimos anos [35-40], caracterizando esta como uma área bastante ativa de pesquisa teórica.

### 2.3 Diferentes Sistemas de Laser Aleatório

Como mencionado na seção 2.1, os primeiros resultados experimentais, que podem ser classificados como emissão laser aleatório, no conceito atual, foram observados em amostras de pó cristalino dopado com um íon terra rara [20] e em um sistema coloidal constituído por uma solução de corante orgânico contendo partículas espalhadoras [17]. Estes dois exemplos ilustram, de certa forma, a grande variedade de sistemas espalhadores que podem ser usados para se obter emissão laser aleatório.

Após o trabalho publicado por Lawandy et al. [17], diversos trabalhos foram desenvolvidos usando uma configuração similar. Nestes, o meio laser aleatório é basicamente uma solução coloidal, contendo uma ou mais espécies corantes lasers orgânicos (rodaminas, coumarinas, etc) como meio de ganho e diferentes tipos de partículas como espalhadores de luz, tais como: dióxido de titânio [17, 54, 55], óxido de zinco [34], sílica [56], alumina [57] e óxido de tungstênio [41]. Lasers aleatórios em sistemas coloidais baseados em nanopartículas semicondutoras (*quantum dots*) [59], ou uma combinação de nanomateriais semicondutores com corantes orgânicos também foram demonstrados [60, 61].

Em estado sólido, diferentes sistemas foram desenvolvidos visando a obtenção de laser aleatório. Pós cristalinos dopados com íons luminescentes [20] ou semicondutores [32], polímeros contendo corantes orgânicos e espalhadores de luz [42] ou quantum dots [43], filmes finos [44], fibras ópticas [58], entre outros. De particular interesse para essa tese são os lasers aleatórios baseados em materiais porosos. Nestes sistemas, a estrutura macro ou mesoporosa atua como meio espalhador e como suporte para a ancoragem de corantes orgânicos [45-51], para dopagem com íons luminescentes [52] ou também como meio de ganho [53]. O controle adequado das dimensões dos poros e concentração do material ativo,

corante, por exemplo, podem dar origem a sistemas de laser aleatório de estado sólido com ganho, limiar ou comprimento de onda controlados.

## 2.4 Aplicações de Lasers Aleatórios

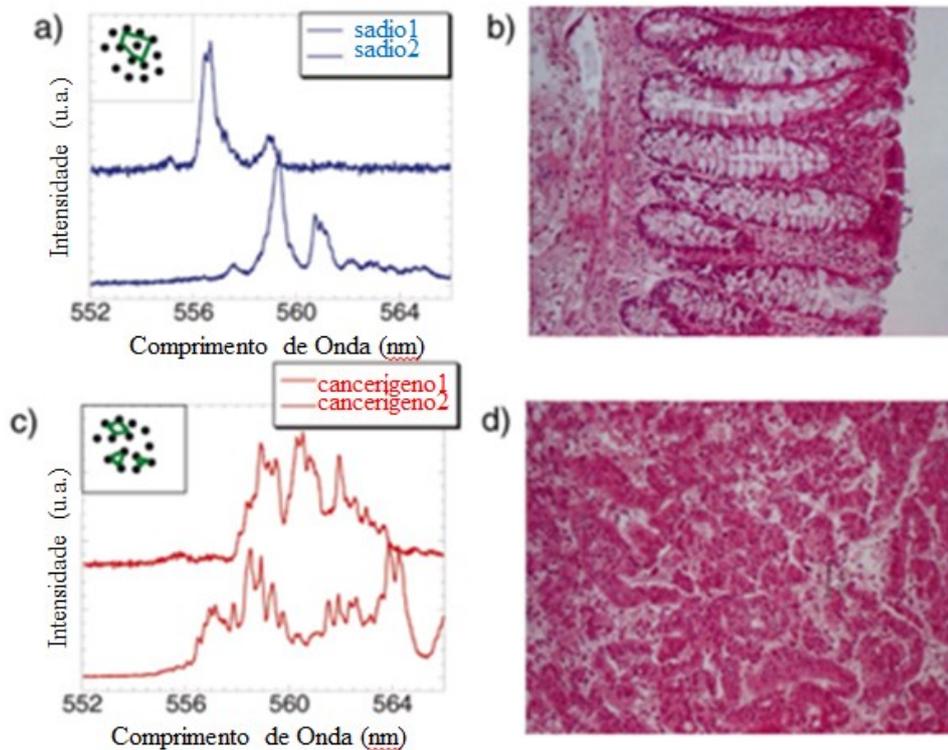
Uma aplicação de laser aleatório relevante foi a criação de um dispositivo que enxertado com material laser aleatório emitisse luz com alta eficiência, em um processo semelhante ao que acontece numa fibra transmissora de luz laser. De Matos et al. [58] utilizando núcleo oco de uma fibra de cristal fotônico, enxertou uma suspensão de partículas de dióxido de titânio juntamente com rodamina 6G. O feedback possuía duas formas distintas: na parte transversal ele era devido ao fenômeno da reflexão interna total e na parte axial ele era devido ao múltiplo espalhamento. Dessa forma, ele obteve uma resposta de laser aleatório de feedback incoerente com uma eficiência 100 vezes maior do que em sistemas com outras geometrias emissoras de laser aleatório.

Um trabalho agora relacionado com as áreas biológicas é a diferenciação entre tecidos saudáveis e tecidos cancerígenos através da emissão laser aleatório dos mesmos. Polson et al. analisaram células do tecido do cólon [62] que estavam congeladas, uma parte eram células saudáveis e outra parte eram células cancerígenas. Ambos os tecidos foram enxertados com rodamina 6G, dessa forma, o próprio tecido funcionava como meio espalhador. Ao ser iluminado por um laser de Nd:Yag [19] os materiais exibiam respostas diferentes. Ambos emitiam laser aleatório de feedback coerente, porém o tecido cancerígeno possuía mais picos de intensidade em diferentes frequências do que o tecido saudável. A Figura 2.5 mostra os tecidos saudáveis e cancerígenos e seus respectivos gráficos de intensidade x comprimento de onda.

Um trabalho de importante relevância no campo da fotônica para a formação de imagens é o realizado por Redding et al. Neste trabalho Redding faz um comparativo entre os lasers aleatórios, lasers de banda larga e estreita, LED e o ASE; os lasers continham o mesmo corante utilizado no laser aleatório. Quando utilizadas fontes como os lasers, apresentam um problema para a formação de imagens, que é a geração de *speckles*, ou seja, uma formação padrões de interferência quando a luz emitida é incidida em um determinado obstáculo, devido à alta coerência espacial que apresentam essas fontes luminosas. Fontes como o LED são basicamente ausentes de *speckles* na formação de imagens, porém comparado a uma fonte laser, não possui uma quantidade de fótons por volume de coerência tão alta, e por essa falta não preenche bem os dois requisitos necessários para a formação de imagens. Já o laser

aleatório possui as duas características necessárias para uma boa formação de imagens, baixa coerência e uma quantidade de fótons por volume de coerência alta. [19,86].

Figura 2.5 - As partes a) e b) mostram dois espectros da emissão laser aleatório do tecido infiltrado com rodamina 6G e uma imagem de microscópio do tecido respectivamente, ambas, do tecido sadio. As partes c) e d) mostram dois espectros de emissão laser aleatório infiltrado com rodamina 6G e uma imagem de microscópio do tecido respectivamente, ambas, do tecido cancerígeno.



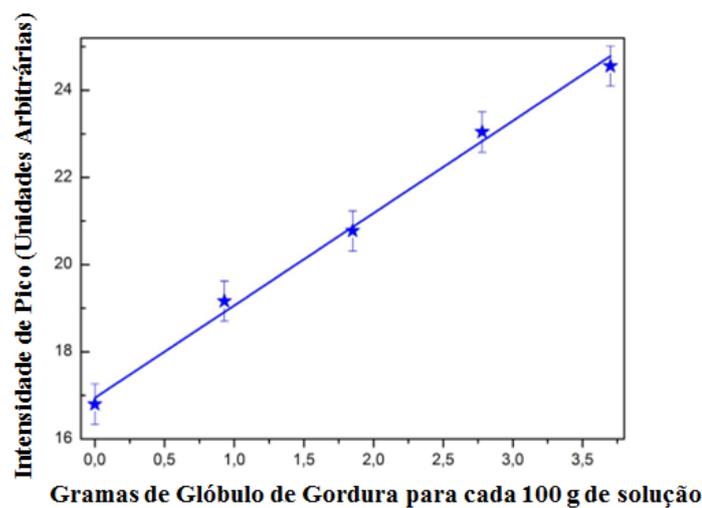
Autor: Adaptado de *Random lasing in human tissues*, Polson et al [62].

Outra possível aplicação para os lasers aleatórios é a utilização de sua assinatura de emissão banda estreita para, por exemplo, na zona militar poder identificar veículos militares amigos para a prestação de socorro, ou em um contexto mais cotidiano a confecção de passaportes e cartões de crédito que possuam um código de barra fotônico [19].

O trabalho onde se pode medir o teor de gordura existente no leite utilizando a emissão laser aleatório é um trabalho bem interessante de ser tomado nota [63]. Neste foram utilizadas duas espécies diferentes de leite, integral e desnatado. Os autores fizeram inicialmente uma análise da emissão laser aleatório de ambos dopados com a mesma concentração de rodamina 6G dissolvida nos mesmos. O leite integral atingiu a emissão laser aleatório com uma potência média de pulso menor do que a do leite desnatado, isso aconteceu

por causa da quantidade de centro espalhadores maiores no leite integral devido à presença de gordura. Logo após, foram analisadas cinco quantidades diferentes de glóbulos de gordura para cada 100 g de leite, isso utilizando leite integral e desnatado diluídos. O que pôde ser observado foi que ao aumentar a quantidade de glóbulos de gordura a intensidade de emissão laser aleatório aumenta significativamente, sendo assim o parâmetro necessário para a verificação do teor de gordura, como mostra a Figura 2.6.

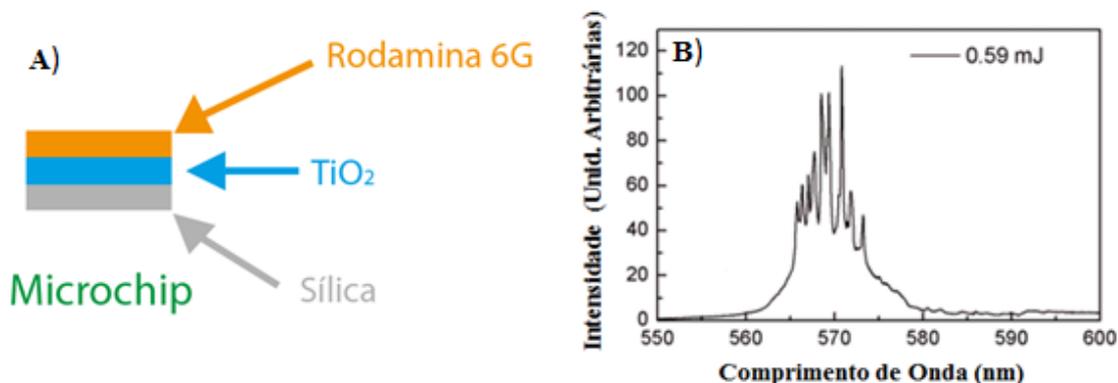
Figura 2.6 - Intensidade de pico x concentração de glóbulos de gordura em gramas para cada 100 g de solução.



Autor: Adaptado de *Measuring milk fat content by random laser emission*, Abegão et al. [63].

Um trabalho a ser citado agora é relacionado com nanomembranas em forma de micro chip, [64,65], onde esse chip foi construído de acordo com a seguinte estrutura: uma camada de sílica na parte inferior do chip, uma camada de nanomembrana de  $\text{TiO}_2$  no meio e uma camada de filme polimérico fino na parte superior com rodamina 6G. Incidindo um laser Nd:YAG de 532 nm de comprimento de onda, com tempo de duração de 5 ns e frequência 5 Hz foi obtido uma assinatura de laser aleatório coerente. Uma vez que as nanomembranas são consideradas sistemas promissores para o desenvolvimento de aplicações fotônicas, a observação de laser aleatório nesse tipo de microchip aumenta, ainda mais, a gama de aplicações baseadas nas nanomembranas. A Figura abaixo mostra a composição do microchip e a emissão laser aleatório coerente sendo excitada com uma energia de 59 mJ.

Figura 2.7: A) composição do microchip; B) a emissão laser aleatório coerente do mesmo sob uma energia de excitação de 59 mJ.



Autor: Adaptado de *Microchip Random Laser based on a disordered TiO<sub>2</sub> 2-nanomembranes arrangement*, Dominguez et al. [64].

## 2.5 Sintonização de Lasers Aleatórios

Em qualquer sistema laser, o comprimento de onda gerado depende do espectro da curva de ganho do material ativo e do processo de realimentação que dá origem ao(s) modo(s) de oscilação do sistema. Como visto no capítulo 1, em um laser convencional, isto é realizado combinando as características da cavidade óptica projetada e o ganho do meio ativo. Em alguns casos, como em lasers de corantes, um elemento seletor de comprimento de onda, como uma grade de difração, é incluído na cavidade para realizar o controle de sintonia da luz laser gerada.

Contudo, em um laser aleatório, este controle não pode ser obtido da mesma forma que em um laser convencional. Por não ser constituído por uma única cavidade óptica, nem incluir elementos de sintonia em sua estrutura intrinsecamente aleatória, diferentes estratégias vêm sendo propostas ao longo dos anos para permitir o controle da sintonia de sua emissão.

Um dos modos possíveis de se conseguir um laser aleatório sintonizável é a modificação na absorção. Essa modificação altera a seleção do modo principal e a curva de ganho, nisso o comprimento de onda também é alterado [19,66]. Nakamura e colaboradores [19,66] mudando a fração em peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em um composto de ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtiveram uma mudança na potência de excitação de limiar e uma modificação do livre de caminho médio de transporte. Nessa modificação do livre caminho médio de transporte é provocada uma alteração na extensão da auto-absorção pelo nanopó de ZnO, nisso houve um deslocamento para o azul de 4nm. Outra forma de modificar a absorção foi a adição de um corante não

fluorescente, em diferentes proporções, que proporcionou uma mudança no pico de emissão em um intervalo de 14 nm [19,67].

Uma proposta um pouco diferente para se obter laser aleatório sintonizável foi a alteração do tamanho das partículas para dentro de um regime de espalhamento Mie. Pesquisadores [19,68] demonstraram experimentalmente que o comprimento de onda de um meio emissor de laser aleatório é sensível a mudança no tamanho do diâmetro das esferas, tanto que quando as partículas tiveram o seu tamanho alterado menos de 10 %, houve uma variação de 35 nm no comprimento de pico de emissão. Eles relatam, neste mesmo trabalho, que esferas monodispersas montadas aleatoriamente têm a capacidade de sustento da ressonância provocada pelo espalhamento dentro do intervalo da janela de ganho e que o comprimento de onda de emissão do laser aleatório pode, dessa forma, ser controlado através do diâmetro das esferas. A sintonização de laser aleatório também foi encontrada no trabalho de Liu et al. [19,69], nesse caso mais especificamente um nanolaser aleatório. Tal emissão é associada com a localização de Anderson que proporciona um forte confinamento da luz e a diminuição da sobreposição espacial entre os modos do sistema laser, isso possibilita a uma melhora na estabilidade e facilita a seletividade dos modos. Essas características trazem benefícios para os lasers como o fato de serem controlados por comprimento de onda altamente eficientes, terem banda larga com volumes de modo muito pequenos e serem estáveis. Os elementos que viabilizaram a emissão laser aleatório no regime de Anderson foram a utilização guias de onda de cristais fotônicos de última geração como meio espalhador e poços quânticos incorporados na membrana do cristal fotônico como meio de ganho. Com tais elementos os pesquisadores conseguiram variações do comprimento de onda de emissão laser aleatório acima de 50 nm.

Um trabalho mais recente sobre sintonização em lasers aleatórios foi realizado utilizando fibras poliméricas eletrofiadas [70]. Os pesquisadores, onde uma boa parte deles pertencem ao Grupo de Óptica da UFS, construíram fibras poliméricas e colocaram no interior da mesma partículas de  $\text{TiO}_2$  e o corante orgânico rodamina 6G. Os parâmetros modificados para cada análise era o tamanho do spot laser, a quantidade de espalhadores e a concentração de corante orgânico. Com diversas combinações possíveis entre esses elementos, os autores conseguiram uma faixa de sintonia laser aleatório de aproximadamente 40 nm.

### 3. Materiais Porosos, SBA-16 infiltrada com Rodamina B e Métodos

#### 3.1 Uma Introdução sobre Materiais Porosos

Trabalhos realizados com a utilização de partículas suspensas em corante, tendo uma emissão monocromática [17] ou bi-cromática [46] para a obtenção de laser aleatório foram bem-sucedidos. Porém, o fato do material ser um corante implica na degradação do mesmo com o aumento da potência de excitação incidente. Adicionalmente, sendo líquidos apresentam limitações para seu uso prático, como por exemplo, o livre manuseio para transporte. Uma possível solução para tais problemas é a utilização de materiais no estado sólido [14,32,46,71], que além de prevenir contra tais inconvenientes, também apresentam uma vantagem que é o seu baixo custo [46]. Uma classe de materiais que possui grande potencial para laser aleatório de estado sólido são os materiais porosos [46,72-76]. Neste tipo de material há uma inversão de funcionamento em relação à utilização de partículas como meio espalhador. Os materiais porosos são naturalmente geradores de espalhamento de luz e também funcionam como hospedeiros para elementos que fazem o papel de meio de ganho, por exemplo, corantes orgânicos ou terras-raras. Os modos ópticos em materiais porosos podem ser gerados de duas formas distintas: no espalhamento da luz entre os poros vizinhos ou no interior dos poros [46].

Existem características em materiais porosos que são tomadas como benéficas para emissão luz laser aleatório, como, por exemplo: produção fácil e barata, boa durabilidade mecânica e química, baixa absorção óptica. A baixa absorção óptica evita um dos principais problemas para a emissão laser aleatório, que é o fato de ao invés de conduzir a uma amplificação do sinal luminoso por meio da emissão estimulada, ela eleva o nível energético do átomo ou molécula e dessa forma, retarda o progresso do sistema para o alcance da emissão luz laser. Uma vantagem de materiais porosos em relação a outros materiais de estado sólido é justamente a presença de poros, pois a ancoragem de corante orgânico na amostra porosa é maior do que em um material sem poros. Num material sem poros a ancoragem de moléculas só é possível na superfície externa do mesmo, já em um material poroso a ancoragem é externa e interna aos poros, esse fato facilita na emissão laser aleatório, pois, com maior quantidade de corante orgânico na amostra menor é a fluência de bombeio no material para alcançar tal emissão. Materiais porosos utilizados como hospedeiros abrem possibilidade para a obtenção de lasers aleatórios sintonizáveis. Por exemplo, a alumina macroporosa desordenada dopada com corante pode exibir bicromaticidade devido à presença

de monômeros e dímeros de corante causada pela grande quantidade de corante ancorada na amostra [46]. Mudando a fluência de excitação, foi possível variar o comprimento de onda de emissão do laser aleatório numa faixa entre 590 nm a 610 nm.

### 3.1.1 SBA-15

Para facilitar a compreensão do composto SBA-16 é salutar que se possa ter um entendimento do material SBA-15, pois, esse composto é o antecessor da SBA-16 enfatizada neste trabalho. O nome SBA vem de Santa Bárbara Amorphous [77], onde o material é uma sílica. No caso da SBA-15 contém com tamanho de poros bem-definidos e uma estrutura hexagonal bem-ordenada [79]. Em ordem de classificação, as sílicas SBA-15 e SBA-16 são materiais mesoporosos. Tal material é aquele que apresenta tamanho de poros dentro do intervalo de 2 nm a 50 nm [78].

No trabalho realizado por Vicente et. al. [80] foi produzido uma SBA-15 com poros de 8,33 nm de diâmetro médio de poro e com área de superfície de aproximadamente 710 m<sup>2</sup>/g. Essa área de superfície é a soma das áreas internas e externas aos poros. O fato de a mesma ser alta, por exemplo, em relação a outros trabalhos [72,81], possibilita uma grande ancoragem de moléculas de corante orgânico. Esse material foi produzido a partir da hidrólise do composto TEOS (tetraetilortosilicato) unido a uma solução ácida de surfactante copolímero tri-bloco Pluronic P123 em água. A solução ácida do surfactante foi preparada dissolvendo 4,0 g de copolímero P123 em 30 ml de água desionizada com adição na sequência de 120 ml de HCl 2 mol/l sob agitação mecânica mantida a 35°C por 20 h. Logo após, foram gotejados 8,5 g de TEOS na solução de ácido P123 e a mistura foi mantida sob agitação mecânica a 35°C por 24 h para hidrólise completa. Logo após, o recipiente foi vedado e a temperatura da mistura foi mantida a 80°C por 16 h para aumentar a condensação da rede de sílica. A temperatura da mistura foi diminuída para a temperatura ambiente, um pó branco foi precipitado e a solução sobrenadante foi removida. O pó precipitado foi seco a 80°C por 24 h e calcinado a 550°C por 5 h em ar com uma taxa de aquecimento de 2°C/min para completar a remoção do resíduo orgânico de P123.

### 3.1.2 SBA-16

Neste trabalho buscou-se o desenvolvimento de um material poroso que pudesse gerar emissão laser aleatório sintonizável. Para isso, foi proposto o estudo da sílica mesoporosa

dopada com corante orgânico, similar à SBA-15, porém com poros de diâmetro maior, mas com a área de superfície menor que a mesma, possibilitando uma maior formação de dímeros (agregado de duas moléculas de corante) que emitem luz num comprimento de onda maior que os monômeros. Este material é chamado SBA-16 [81].

Os pós de SBA-16 foram preparados por hidrólise de TEOS e n-Hexano adicionados a uma solução ácida de P123 e  $\text{NH}_4\text{F}$  em água, onde o  $\text{NH}_4\text{F}$  e o n-Hexano tem a função de expansores de micela. A solução ácida de P123 e  $\text{NH}_4\text{F}$  foi preparada dissolvendo 2,4 g de P123 em 84 ml de HCl em água desionizada 2 mol/l com adição de 0,027 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  sob agitação à temperatura ambiente. A mistura preparada foi então mantida sob agitação a 15 °C por 1 h. Logo após, 5,5 ml de TEOS e 13,0 ml de n-hexano foram pré-misturados e adicionados à solução ácida preparada de P123 e  $\text{NH}_4\text{F}$  e mantida sob agitação a 15 °C por 24 h em um recipiente aberto para hidrólise completa. Após esse período o recipiente foi vedado e a temperatura da mistura foi mantida a 120 °C por 48 h para completar a condensação da rede de sílica. Subsequentemente, um pó branco foi precipitado e o líquido sobrenadante foi removido. O pó foi lavado em etanol e centrifugado a 3000 rpm por 5 minutos (cinco vezes), e finalmente seco a 80 °C por 24 h e calcinado a 550 °C por 5 h em ar com taxa de aquecimento 2 °C/min para completar a retirada de qualquer resíduo orgânico. Basicamente a diferença de obtenção da SBA-15 e da SBA-16 foi a utilização do  $\text{NH}_4\text{F}$  e do n-Hexano que proporcionaram um aumento do tamanho médio do poro de ~8nm para ~16nm.

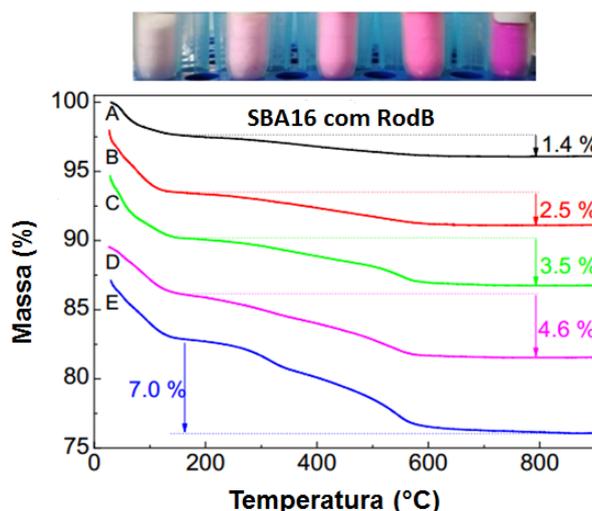
### **3.2 Infiltração de Rodamina B na SBA-16**

Foram preparadas cinco soluções com 5, 10, 15, 20 e 30 mg de rodamina B, cada uma dissolvida em 100 ml de etanol. Foram adicionados 0,3 g de pó de SBA-16 para cada uma dessas soluções em um frasco Erlenmeyer que foi selado e a misturado de forma ultrassônica à temperatura ambiente durante meia hora. Em uma segunda etapa, a mistura de SBA-16 com a solução etanoica de rodamina B foi mantida sob refluxo e agitação a 80 °C por 24 h. Logo após, as amostras foram transferidas para frascos específicos e centrifugadas por 15 minutos a 4000 rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante foi removido dos frascos e o pó decantado de SBA-16 dopado com rodamina B foi seco a 80 °C por 24 h. As cinco amostras foram denominadas de SBA-16-A até SBA-16-E.

### 3.3 Análise Térmica do material SBA-16 infiltrado com rodamina B

As análises termogravimétricas (AT) foram realizadas em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10 °C/min, utilizando um Analisador Térmico Shimadzu TA-50. A análise termogravimétrica foi realizada para determinar a quantidade de corante orgânico rodamina B infiltrado nas amostras de SBA-16. As curvas de AT medidas para as cinco amostras dopadas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização, elas são observadas na Figura 3.1. Acima de ~200 °C, as análises termogravimétricas mostraram uma perda de massa relacionada à rodamina. Os resultados das análises térmicas mostraram que as quantidades (em %) de rodamina B incorporadas nas amostras foram de 1,4% para a SBA-16-A, amostra com menor quantidade de rodamina, e 7,0% para a SBA16-E, para a amostra com maior quantidade de rodamina. A Figura 3.1 mostra as amostras de SBA-16-A até a SBA-16-E e suas respectivas curvas de % de massa x temperatura. Todas as amostras apresentaram uma pequena perda de massa observada abaixo de 150 °C que está relacionada à umidade adsorvida devido à alta reatividade da superfície da sílica SBA-16.

Figura 3.1 - Pó SBA-16 infiltrado com rodamina B nas cinco concentrações diferentes de rodamina B na parte superior da figura da esquerda para a direita. Na parte inferior do gráfico a % de massa do material x temperatura (°C) da SBA16-A até a SBA16-E. RodB na figura é uma abreviação de rodamina B.



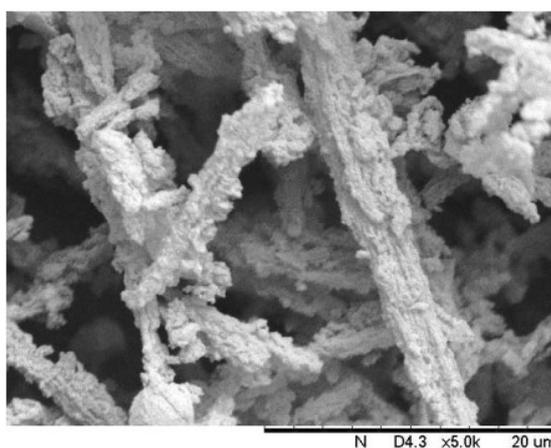
Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al [81].

### 3.4 Microscopia de Varredura Eletrônica do Material SBA-16 Infiltrado com Rodamina B

O pó de SBA-16 foi disperso e levemente comprimido em uma fita de carbono dupla face montada em um “stub” metálico. Usando um sistema de sputtering, uma fina camada de ouro foi depositada sobre as amostras montadas. As imagens foram adquiridas usando um microscópio eletrônico de varredura de mesa Hitachi TM300.

Na Fig. 3.2, é apresentada uma imagem Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) típica, de uma amostra produzida em SBA-16. Como pode ser observado, o pó consistiu em um conjunto de partículas micrométricas em forma de fibra com distribuição de tamanho não uniforme. Essa morfologia porosa em forma de fibra sugere que essas partículas apresentam uma grande área superficial, não tão grande quanto a SBA-15, o que é adequado para ancorar um grande número de moléculas de rodamina B. Além disso, o tamanho das partículas e sua distribuição de forma não uniforme também podem contribuir para aumentar a eficiência de espalhamento de luz dos pós produzidos. Ambas as características são benéficas visando o desenvolvimento de eficientes hospedeiros de lasers aleatórios de estado sólido.

Figura 3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) imagem de uma amostra produzida (ampliação 5000x).



Fonte: Retirado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al [81].

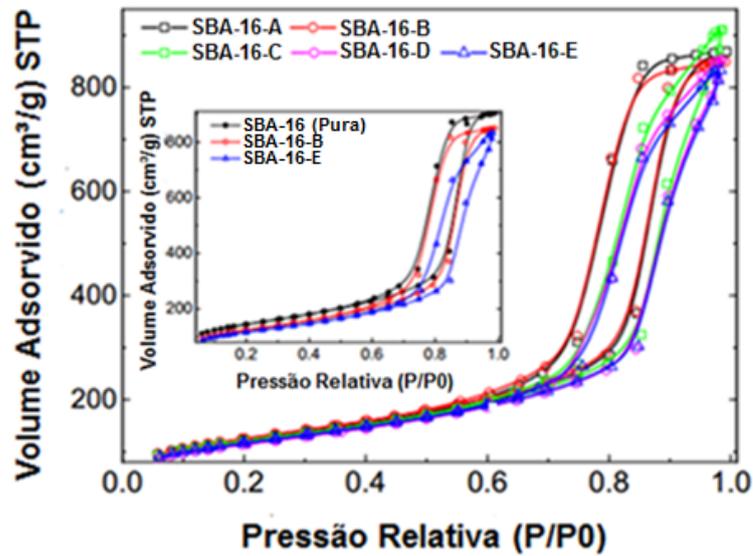
### 3.5 Análise de Superfície do Material SBA-16 Infiltrado com Rodamina B

Os pós SBA-16 puros e infiltrados com rodamina B foram analisadas por porosimetria e área superficial através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio obtidas à temperatura de nitrogênio líquido (77 K), utilizando um equipamento analisador de poros Micromeritics ASAP 2010, com amostras previamente de-gaseificadas a 120 °C por 24 horas sob vácuo. A área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ) foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). O volume total de poros por unidade de massa ( $V_p$ ) foi calculado usando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e o volume cumulativo de poros de adsorção de nitrogênio foi calculado pelo mesmo método BJH. As distribuições de tamanho de poros (DTP) foram determinadas a partir das isotermas de adsorção usando o software Micromeritics (DFT PLUS), que é baseado na equação clássica de Kelvin usando a isoterma de Harkins e Jura para a espessura da camada adsorvida e um modelo de poros cilíndricos [82,83].

A Figura 3.3 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras SBA-16, tanto as puras como as dopadas com rodamina B. As isotermas podem ser classificadas como isotermas do tipo IV com histerese tipo H1 na pressão relativa de  $P/P_0 \approx 0,8$ , associada a uma distribuição estreita do tamanho de poros dos mesoporos e histerese compatível com poros cilíndricos abertos em ambas as extremidades [83]. Ao passar da SBA-16-A até a SBA-16-E, em ordem crescente de concentração de corante, a histerese associada aos poros cilíndricos se desloca ligeiramente para o lado de maior pressão, o que deve estar relacionado ao preenchimento dos poros e, também, às mudanças na interação das moléculas de  $N_2$  adsorvidas na superfície de sílica preenchida por moléculas de corante. A inserção na Figura 3.3 mostra a comparação das isotermas para a amostra SBA-16 pura com a SBA-16-B e SBA-16-E.

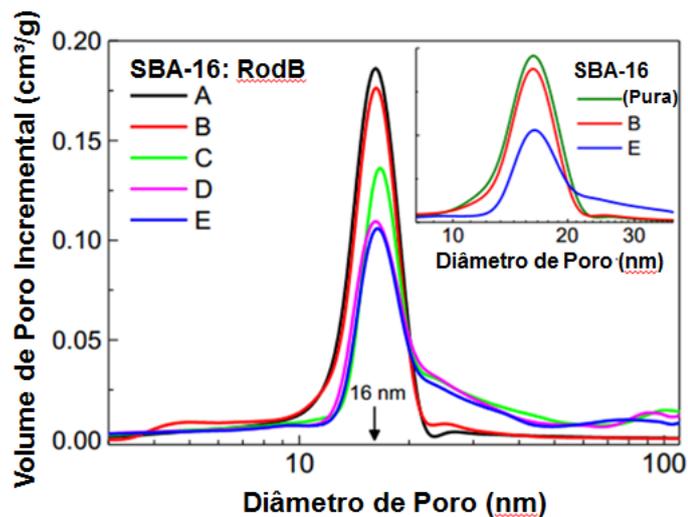
A Figura 3.4 mostra a DTP avaliada para poros cilíndricos das amostras SBA-16-A até a SBA-16-E. Aumentando a concentração de corante nas amostras, o lado esquerdo das curvas de DTP desloca-se ligeiramente para valores mais altos, indicando que as moléculas de corante estão sendo incorporadas preferencialmente nesta classe de poros com diâmetros menores (abaixo de 16 nm) dentro da DTP variando de 12 nm a 20 nm. O aparecimento de um ombro próximo a 30 nm pode estar relacionado à formação de agregados de corantes na superfície das amostras. No entanto, a porosidade geral com distribuição de poros bem definida foi preservada mesmo para a amostra altamente dopada.

Figura 3.3 - Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio da sílica mesoporosa SBA-16 dopada de rodamina B (SBA-16-A até SBA-16-E). A figura no lado superior direito mostra detalhes de isotermas das amostras SBA-16 (pura), SBA-16-B e SBA-16-E.



Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al [81].

Figura 3.4: Distribuição do tamanho dos poros da sílica mesoporosa pura SBA-16 dopada de rodamina B (SBA-16-A até SBA-16-E). A figura no lado superior direito mostra detalhes das distribuições de tamanho de poros para amostras SBA-16 (pura), SBA-16-B e SBA-16-E.



Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al [81].

A figura no lado superior direito na Figura 3.4 mostra detalhes da curva DTP da amostra SBA-16 pura comparada com as curvas das amostras SBA-16-B e SBA-16-E. A Tabela I resume os valores experimentais para a área de superfície específica  $S_{BET}$ , diâmetro médio dos poros  $d_p$  e o volume total de poros por unidade de massa  $V_p$ , obtido a partir da análise da superfície de adsorção de nitrogênio para as amostras SBA-16 puras e com concentrações de rodamina B. O diâmetro de poro médio  $d_p$  dos picos de DTP foi avaliado com base nas curvas de DTP conforme descrito na referência [84].

Tabela 1 - Parâmetros de análise de superfície do SBA-16 puro e SBA-16 infiltrado com rodamina B obtidos a partir de isotermas de adsorção de nitrogênio.

<b>Amostra</b>	<b>Área de Superfície, <math>S_{BET}</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Diâmetro Médio dos Poros, <math>d_p</math> (nm)</b>	<b>Volume Total do Poro, <math>V_p</math> (cm<sup>3</sup>/g)</b>
SBA-16 (Pura)	523 (2)	16,3 (1)	1,395 (2)
SBA-16-A	443 (1)	16,3 (1)	1,344 (2)
SBA-16-B	453 (1)	16,3 (1)	1,309 (2)
SBA-16-C	435 (1)	16,6 (1)	1,305 (2)
SBA-16=D	413 (1)	16,5 (1)	1,260 (2)
SBA-16=E	422 (1)	16,5 (1)	1,258 (2)

Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al.

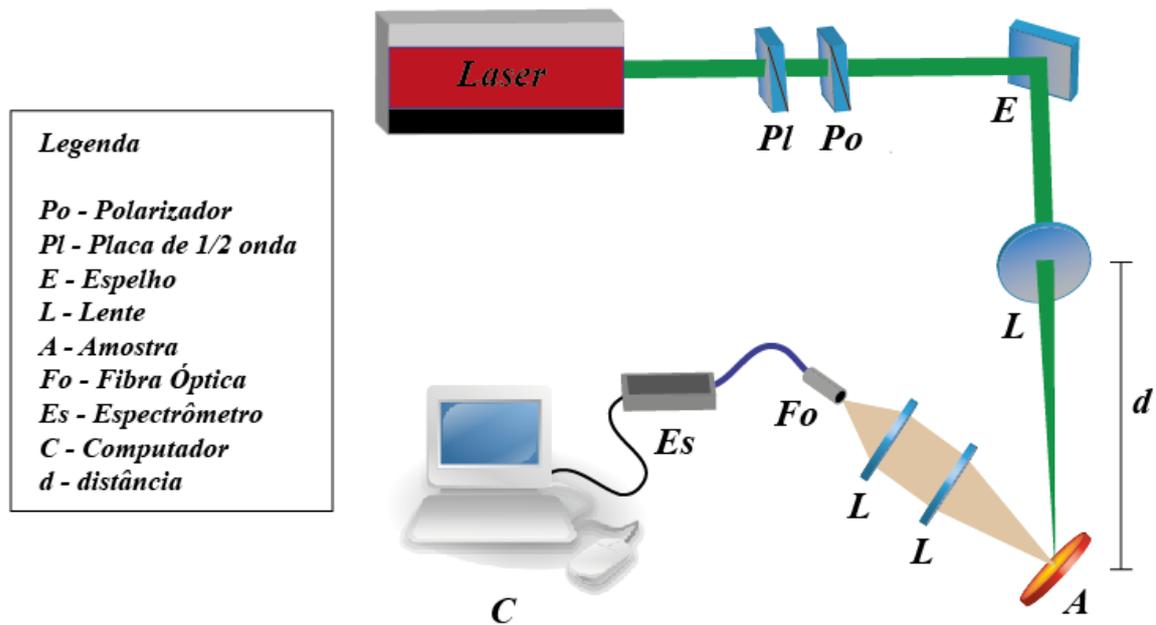
Comparando o tamanho dos poros da SBA-16 ~16 nm e na SBA-15 ~8 nm, observa-se que na SBA-16 as moléculas de corante estão preenchendo uma fração dos poros da amostra causando uma diminuição na área da superfície e no volume total de poros. A amostra SBA-16 pura apresentou uma área de superfície de 523 m<sup>2</sup>/g e volume total de poros de 1,395 cm<sup>3</sup>/g. Aumentando o teor de corante nas amostras infiltradas com rodamina B, os valores de área superficial diminuíram de 443 m<sup>2</sup>/g para 422 m<sup>2</sup>/g da SBA-16-A para SBA-16-E, respectivamente e, além disso, o volume total de poros diminuiu de 1,344 cm<sup>3</sup>/g para 1,258 cm<sup>3</sup>/g com o aumento da quantidade de corante da SBA-16-A para a SBA-16-E, respectivamente.

## 3.6 Métodos Ópticos de Caracterização

### 3.6.1 Espectro de Luminescência

Experimentos de luminescência foram realizados usando o segundo harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG (tempo de duração de 8 ns e taxa de repetição de 10 Hz) como fonte de excitação. Pequenas quantidades das amostras em pó foram colocadas na superfície da placa de vidro, que foi posicionada em um porta-amostras. O feixe de laser foi focalizado por uma lente convergente de 6,5 cm, que foi colocada em uma plataforma de translação alinhada com a direção de propagação do feixe de laser e direcionada ao porta-amostra em um ângulo de incidência de aproximadamente  $45^\circ$ . Alterando a distância entre esta lente e a superfície da amostra, o diâmetro do laser na superfície da amostra pode ser ajustado. A luminescência da amostra foi coletada normalmente à sua superfície por um conjunto de lentes (de distância focal 8 cm) e analisada espectralmente por um espectrômetro compacto. Os espectros de emissão das amostras investigadas foram medidos para diferentes potências de excitação e distintos diâmetros de feixes de laser na superfície da amostra. A Figura 3.5 mostra o arranjo experimental utilizado para a obtenção dos espectros de emissão das amostras.

Figura 3.5: Setup Experimental utilizado para a obtenção dos espectros de emissão da amostra.

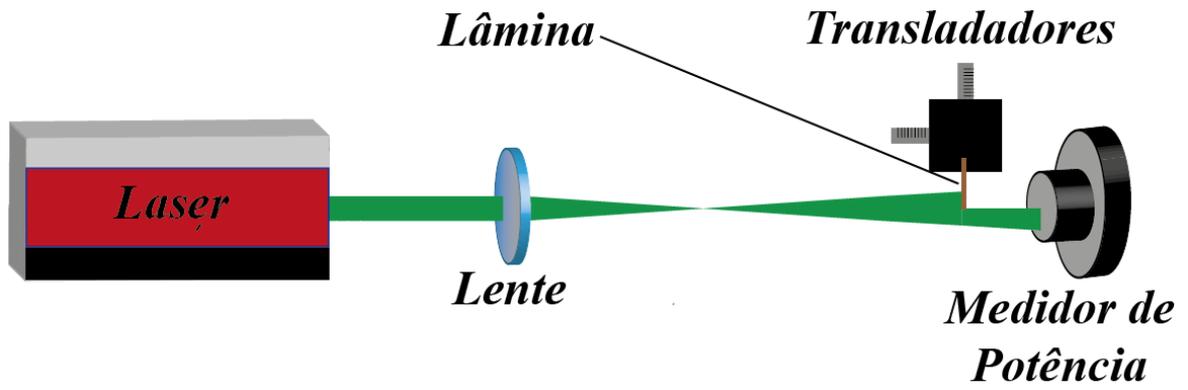


Fonte: Autor.

### 3.6.2 Caracterização do Feixe

Para determinar o do diâmetro do “spot” de luz incidente na amostra foi utilizado o método da lâmina [85]. Neste método, utiliza-se uma lâmina que bloqueia o perfil transversal do feixe de luz incidente próximo do local onde estaria a amostra. Atrás do local onde a lâmina corta o feixe luminoso, existe um medidor de potência que coleta o sinal luminoso que a lâmina permite passar. Assim, obtém-se um gráfico da potência do feixe transmitido e a posição transversal da extremidade da lâmina. Com os pontos obtidos, e utilizando a relação  $-\frac{dP}{dx} \propto e^{-2\frac{x^2}{w^2(z)}}$  [85], encontra-se aproximadamente o perfil de um feixe gaussiano. Fazendo um ajuste da curva obtida, obtém-se o valor da cintura do feixe e assim, posteriormente, dobrando o valor da cintura, encontra-se o valor do diâmetro do feixe. A Figura 3.6 mostra um esquema representativo de como funciona o método da lâmina.

Figura 3.6: Método da Lâmina.



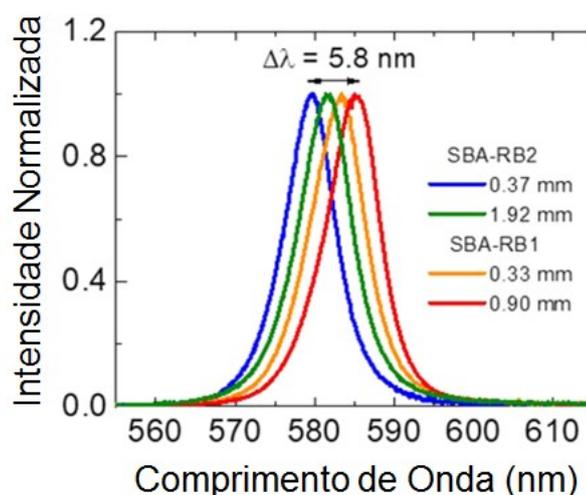
Fonte: Autor.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 Introdução

Para compreender melhor o trabalho proposto e seus respectivos objetivos, é salutar fazer uma pequena revisão ao trabalho anterior, a SBA-15 [80]. No composto SBA-15 foi realizada uma análise com duas amostras sendo diferenciadas pela quantidade de rodamina B. A primeira SBA-15-RB1 continha 25 mg de rodamina B em 100 ml de etanol unido a 0,3 g de SBA-15 em um frasco Erlenmeyer, que pela análise AT tem 7% em massa de Rodamina B. A segunda SBA-15-RB2 foi criada através de uma lavagem da SBA-15-RB1 para retirar alguma parte da rodamina B que não foi totalmente infiltrada na estrutura mesoporosa, e pela análise AT ela apresenta 5% em massa. Outra característica pertinente a SBA-15 é o tamanho médio de poro que foi de aproximadamente 8,33 nm de diâmetro e com área de superfície de aproximadamente 710 m<sup>2</sup>/g. Tomando posse dessas características foram obtidos os seguintes resultados: emissões lasers aleatórios de feedback incoerente; para cada condição experimental proposta, composta de uma combinação de tamanho de spot incidente e concentração de rodamina B, foram obtidas emissões laser aleatório monocromáticas que podem ser compreendidas entre 579,5 nm e 585,3 nm.

Figura 4.1 – Emissões Laser Aleatório da SBA-15 infiltrada com rodamina B.



Fonte: Adaptado de *Tunable random lasing in dye-doped mesoporous silica SBA-15*, De Vicente et. al.

Na amostra SBA-16 foi realizado um processo de síntese similar ao da SBA-15 com algumas modificações [81]. Nisto, foi obtido um material mesoporoso com tamanho de poros de aproximadamente 16,3 nm de diâmetro. No mesmo foram inseridas 5 quantidades distintas e definidas de rodamina B numa solução de 100 ml de etanol unidas a 0,3 g do composto SBA-16. As quantidades eram 5 mg, 10 mg, 15 mg, 20 mg e 30 mg; onde as mesmas foram nomeadas como SBA-16-A, SBA-16-B, SBA-16-C, SBA-16-D e SBA-16-E respectivamente. Tendo em vista essas características da SBA-16, foi realizada a caracterização óptica nas diferentes amostras combinando-as com valores distintos de diâmetros feixe de bombeio, observando a sua potencial emissão laser aleatório e se ele contém uma ampla faixa de comprimentos de onda de emissão, visando sua utilização com material emissor de laser aleatório no estado sólido com ampla faixa de sintonização.

#### 4.2 Caracterização Espectral

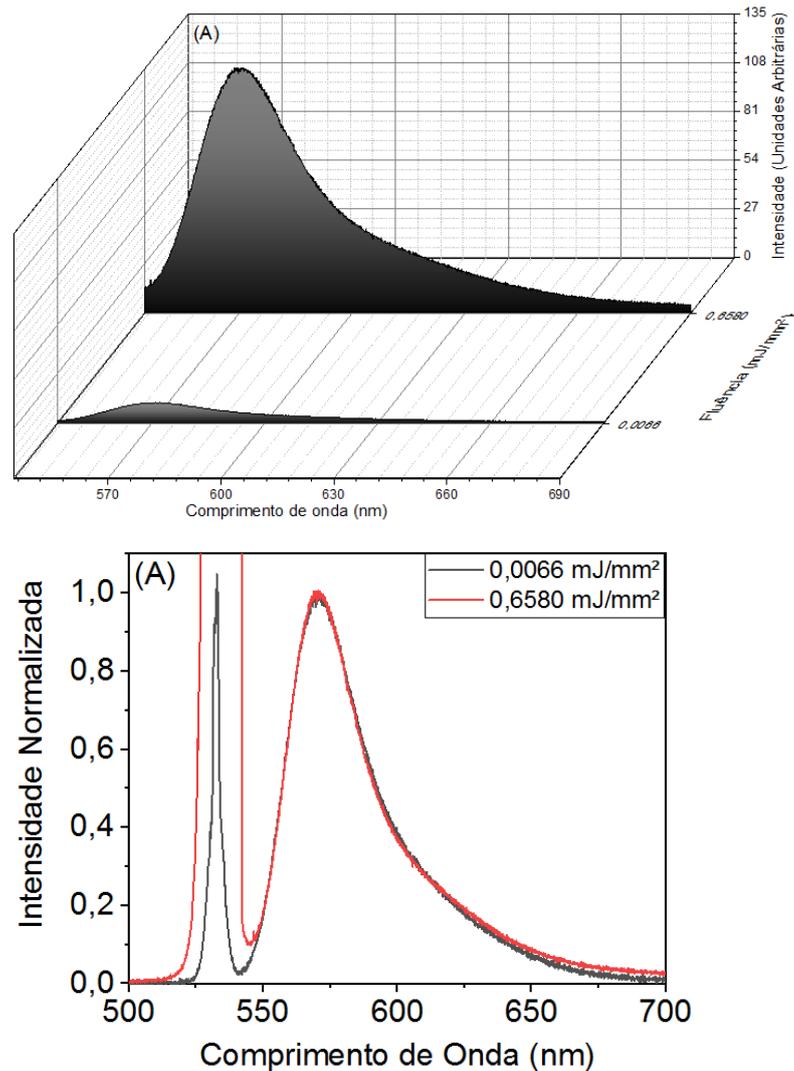
A partir das medidas dos espectros, a emissão laser aleatório foi caracterizada pela análise da intensidade de emissão da amostra e da largura de linha em função da fluência de excitação. Assim como os lasers convencionais, os lasers aleatórios apresentam um comportamento de limiar característico que pode ser identificado como mudanças abruptas na intensidade da luminescência e largura espectral em função da fluência de bombeamento [14,15,19,65]. O limiar é determinado com precisão como o valor da fluência ou intensidade de excitação que está associada a um ponto de inflexão de um ajuste sigmoidal aplicado aos dados de largura de linha [23].

Os espectros de luminescência de todas as cinco amostras foram registrados variando a fluência e o diâmetro do laser de excitação sobre a superfície das amostras. Apresentamos nessa seção alguns dos resultados de espectros obtidos para as amostras de SBA-16 dopadas com rodamina B, com o diâmetro do laser de excitação fixado em 1,76 mm. Foi observado que todas as amostras apresentaram espectros de emissão muito largos sob baixa excitação de fluência do laser (abaixo de 0,01 mJ/mm<sup>2</sup>).

Na figura 4.2, apresenta-se o resultado obtido para a amostra A. Esta amostra possui a menor quantidade de corante dentre os materiais investigados, com uma concentração de rodamina B em massa de 1,4% em massa. Ainda que a emissão seja mais intensa para maior fluência do laser de excitação, observamos que tanto a posição do pico (570 nm), quanto a largura de linha (~36 nm) dos espectros de emissão não se alteraram significativamente com o aumento a fluência do laser até duas ordens de magnitude. Esse resultado sugere que o limiar

de operação laser desse material, caso exista, seria muito elevado, bem acima de  $0,6580 \text{ mJ/mm}^2$ .

Figura 4.2 – Acima: Espectros de luminescência da amostra SBA-16-A medidos em excitações de baixa e alta potência (fixando o diâmetro do feixe em  $1,76 \text{ mm}$ ). Abaixo: Espectros Normalizados.

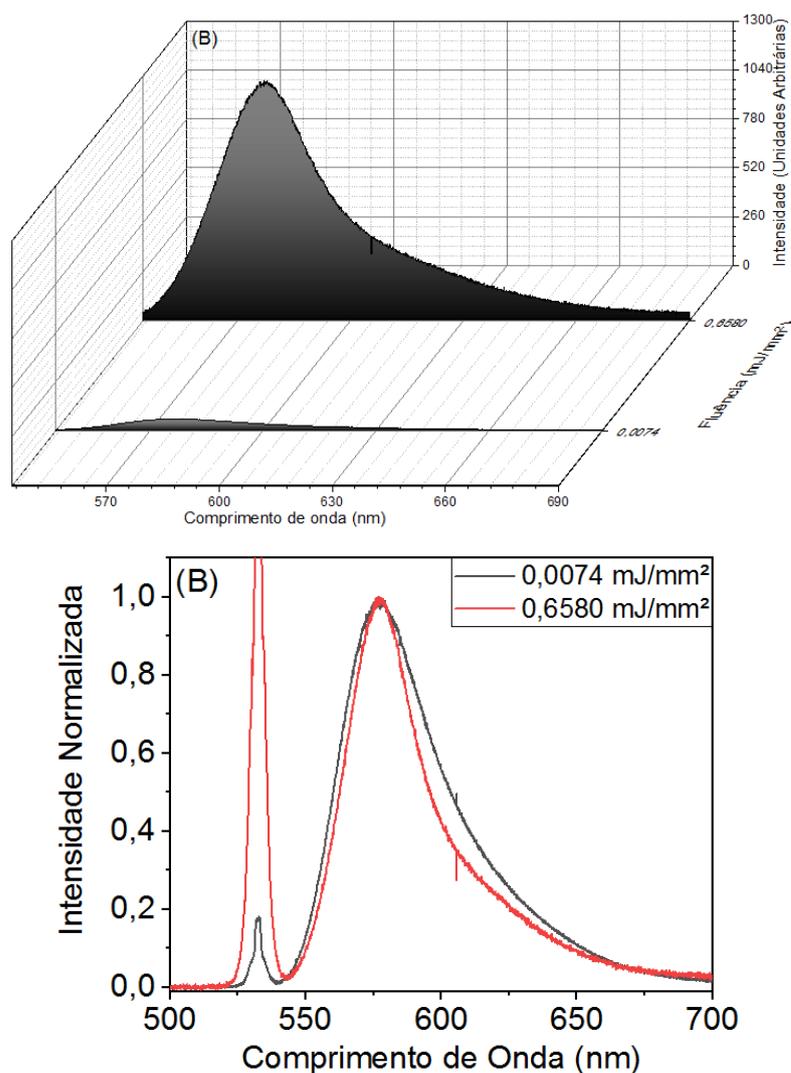


Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al.

Conforme pode ser visto na Figura 4.3, ao elevar a quantidade de Rodamina B para 2,5% (amostra B), o espectro de emissão obtido sob excitação de baixa fluência foi ligeiramente mais largo e seu máximo exibiu um deslocamento espectral para o vermelho (*redshift*) de 6 nm em relação ao resultado obtido para a amostra A. Essas modificações estão diretamente associadas à diferença da concentração do corante nessas duas amostras [80]. A

amostra que possui mais corante tem uma maior quantidade de dímeros. A consequência disso é uma maior atuação de emissão de dímeros, que emite num maior comprimento de onda, causando assim tanto o *redshift* quanto o alargamento espectral. Além disso, aumentando a fluência de excitação, observou-se um estreitamento de 10 nm da largura de banda de emissão, enquanto o pico de emissão permaneceu inalterado em relação à medição de baixa fluência. No entanto, a ausência de estreitamento espectral significativo sugere que o regime de laser aleatório não pôde ser observado a partir de SBA-16 dopado com essas pequenas concentrações de rodamina B.

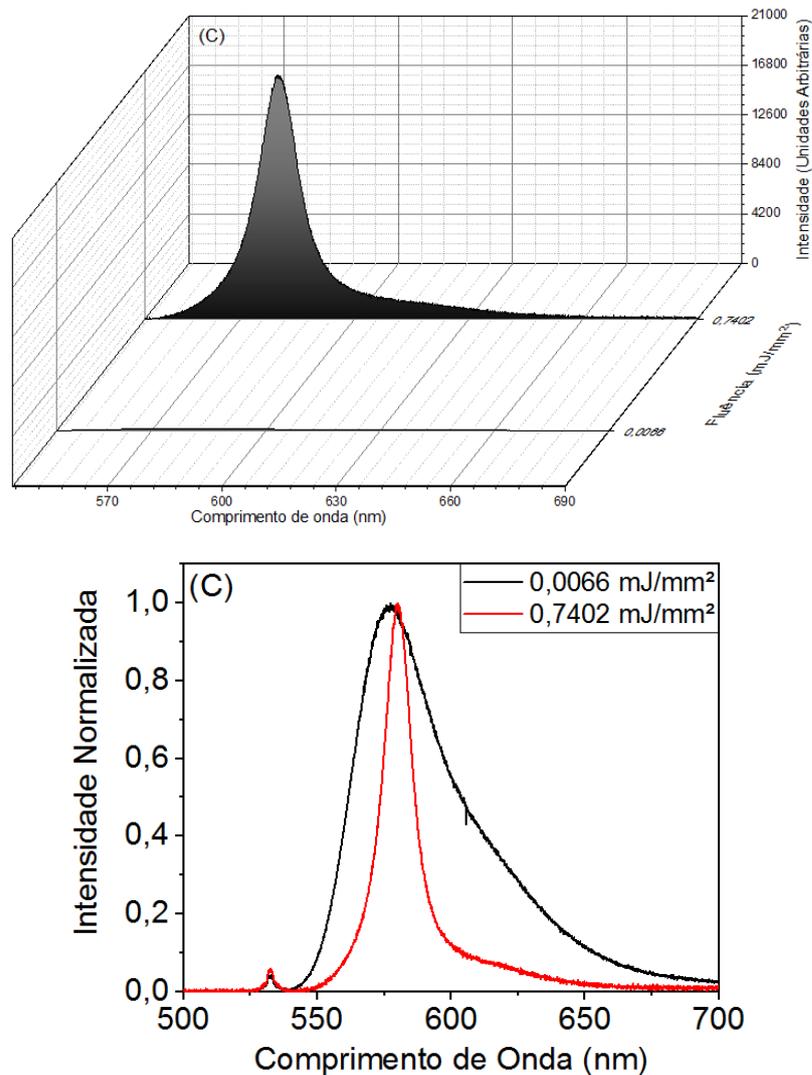
Figura 4.3 – Acima: Espectros de luminescência da amostra SBA-16-B medidos em excitações de baixa e alta potência (fixando o diâmetro do feixe em 1,76 mm). Abaixo: Espectros Normalizados.



Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al.

Por outro lado, amostras com maior concentração de corante produzem resultados diferentes. Apesar da amostra C, com 3,5% em massa de concentração de rodamina B, exibir um espectro com largura e comprimento de onda de pico semelhantes à amostra B sob baixa fluência de excitação, elevando a fluência do laser de excitação houve uma mudança significativa em seu espectro de emissão. Conforme mostrado na figura 4.4, houve um grande aumento na intensidade da emissão enquanto a largura de banda da emissão foi reduzida de  $\sim 42$  nm para  $\sim 10$  nm quando a fluência foi aumentada em duas ordens de magnitude, o que é um comportamento típico observado em sistemas laser aleatórios.

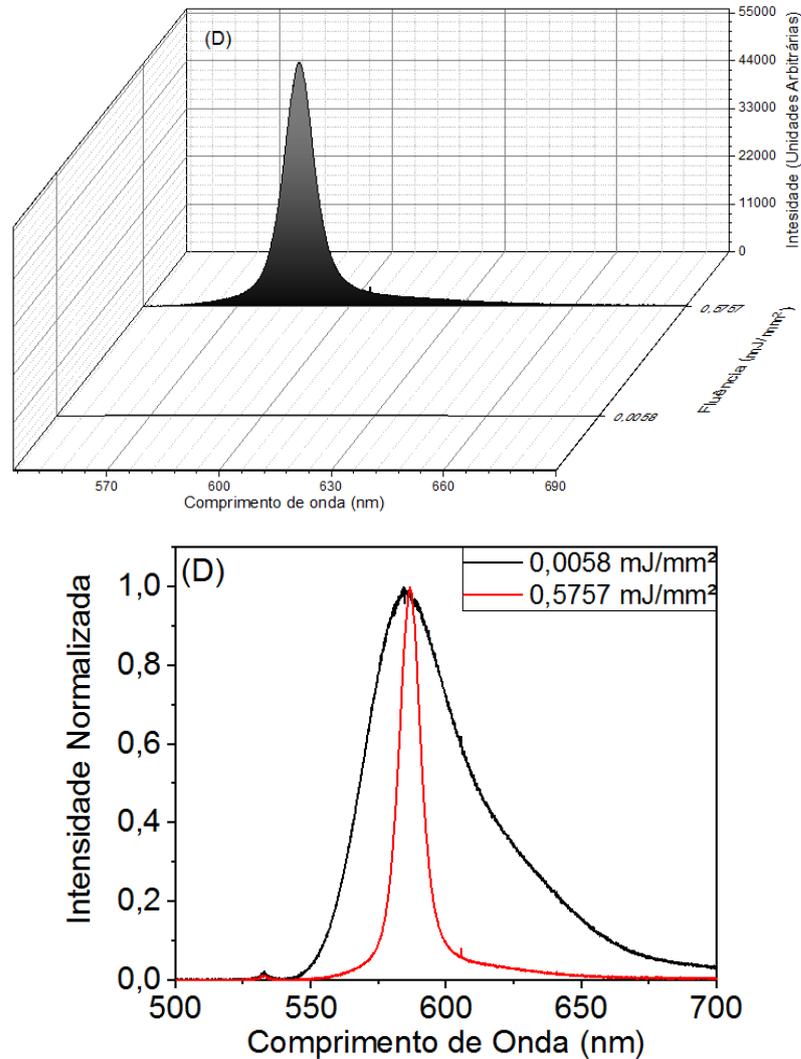
Figura 4.4 – Acima: Espectros de luminescência da amostra SBA-16-C medidos em excitações de baixa e alta potência (fixando o diâmetro do feixe em 1,76 mm). Abaixo: Espectros Normalizados.



Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al.

Aumentando ainda mais a concentração de rodamina B para 4,6 %, viu-se uma mudança significativa dos espectros de emissão medidos em baixos e altos níveis de fluência de excitação. Como pode ser visto na figura 4.5, a amostra D, por exemplo, exibe um *redshift* mais forte nos espectros de luminescência em comparação com as amostras A, B e C, quando excitadas com baixos níveis de fluência do laser. Nesta condição de excitação, a banda de emissão tem uma largura à meia altura (LMA) de aproximadamente 43 nm, com pico em 584 nm. Aumentando a fluência do laser de excitação, um forte estreitamento espectral também é observado, da mesma forma que a amostra C. Novamente, o pico de emissão observado para a amostra D é ligeiramente deslocado para a região vermelha do espectro eletromagnético, cerca de 2 nm, em comparação com amostra C.

Figura 4.5 – Acima: Espectros de luminescência da amostra SBA-16-D medidos em excitações de baixa e alta potência (fixando o diâmetro do feixe em 1,76 mm). Abaixo: Espectros Normalizados.

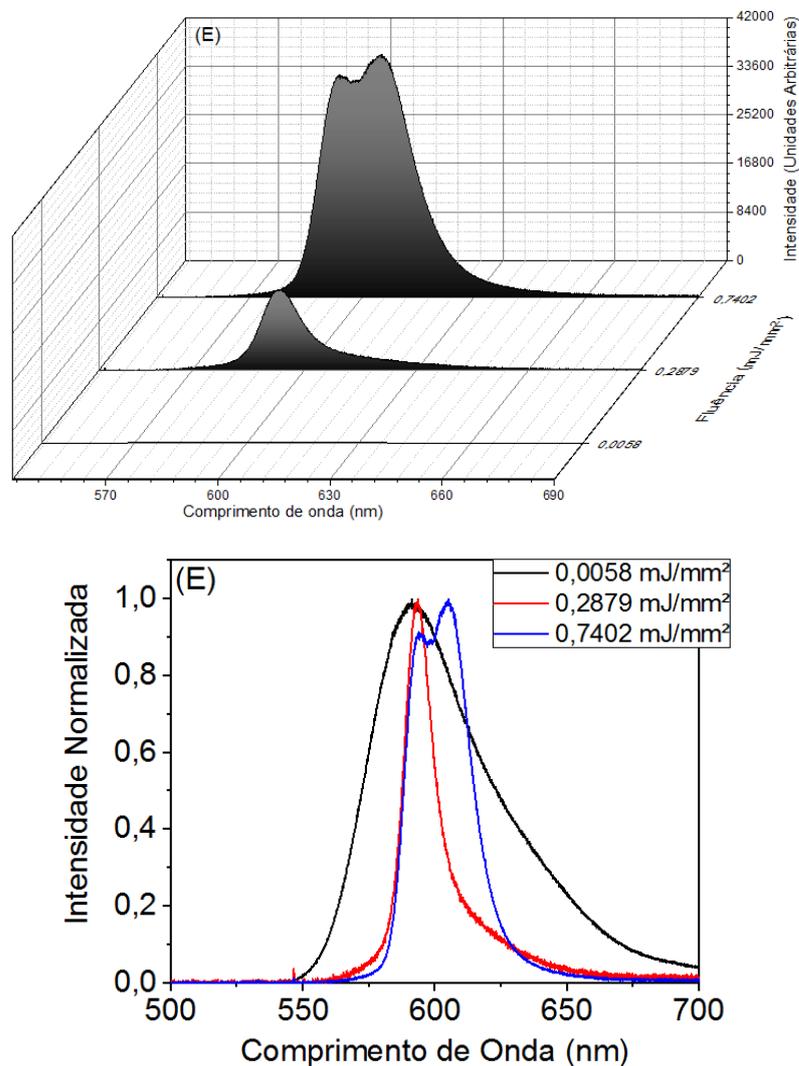


Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al.

Um comportamento peculiar foi registrado para a amostra com 7,0% na concentração em massa de rodamina B. O aumento da concentração do corante altera drasticamente o comportamento espectral para baixos e altos níveis de fluência de saída. Mais uma vez, a banda de emissão exibiu um desvio para o vermelho de  $\sim 22$  nm de seu pico e um alargamento de 17 nm quando comparado com o resultado apresentado pela amostra A em baixos níveis de fluência de excitação. Mais surpreendente é o comportamento em altos níveis de fluência de excitação. Como pode ser observado na Figura 4.6, o estreitamento do espectro de emissão ocorre para níveis de fluência significativamente mais baixos, devido a maior

concentração de corante, colaborando para que o ganho supere as perdas com uma fluência de excitação menor do que nas demais amostras. Além disso, o aumento adicional da fluência do laser induz o aumento de um segundo pico de emissão. Essa emissão bi-cromática não foi observada para as demais amostras investigadas, o que indica que a quantidade de dímeros moleculares é muito maior dentro da amostra E.

Figura 4.6 – Acima: Espectros de luminescência da amostra SBA-16-E medidos em excitações de baixa e alta potência (fixando o diâmetro do feixe em 1,76 mm). Abaixo: Espectros Normalizados.

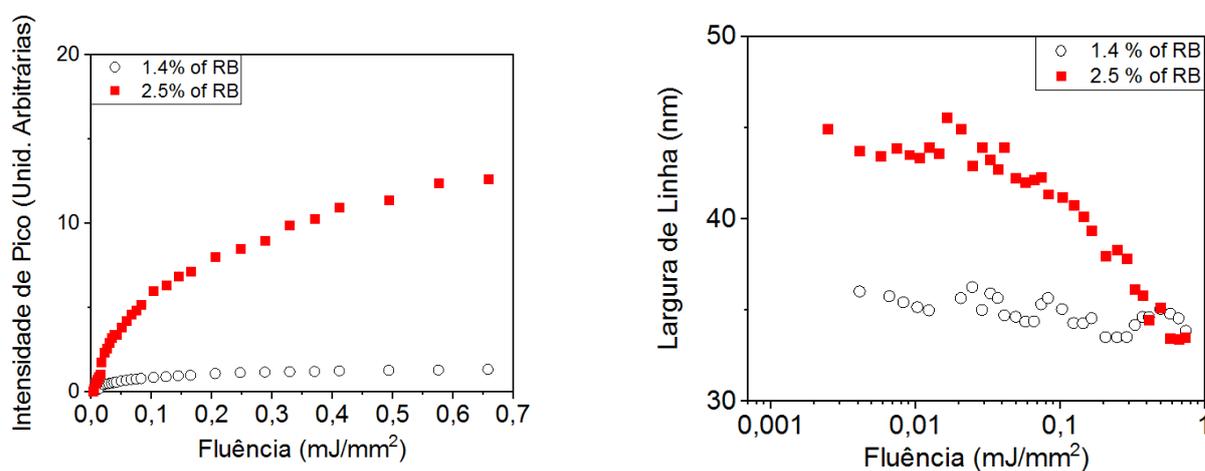


Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al.

### 4.3 Caracterização da Emissão Laser Aleatório e Determinação do Limiar de Operação

Para caracterizar a luminescência dessas amostras como laser aleatório foi realizada uma análise do comportamento da sua intensidade de pico e da largura de linha da emissão em função da fluência de excitação. A Figura 4.7 apresenta resultados típicos desta análise para as amostras dopadas com 1,4% e 2,5%, de rodamina B, medidas com um feixe de laser de 1,76 mm sobre a superfície da amostra. Como pode ser observado, as amostras A e B têm intensidades de pico de emissão que crescem à medida que a fluência de excitação é aumentada. Esse comportamento é aproximadamente linear para fluências baixas, porém apresentam um típico comportamento de saturação da emissão para fluências acima de 0,024  $\text{mJ}/\text{mm}^2$  e 0,037  $\text{mJ}/\text{mm}^2$  para as amostras A e B, respectivamente. Além disso, a redução da largura de linha não foi significativa. Este comportamento foi observado em todos os diâmetros e fluências de laser de excitação explorados neste trabalho. Isso indica que não se conseguiu atingir o limiar de emissão laser aleatório nas condições investigadas.

Figura 4.7 - Gráficos de Intensidade x Fluência (à esquerda) e de Largura de Linha x Fluência (à direita) para as amostras SBA-16-A e SBA-16-B.

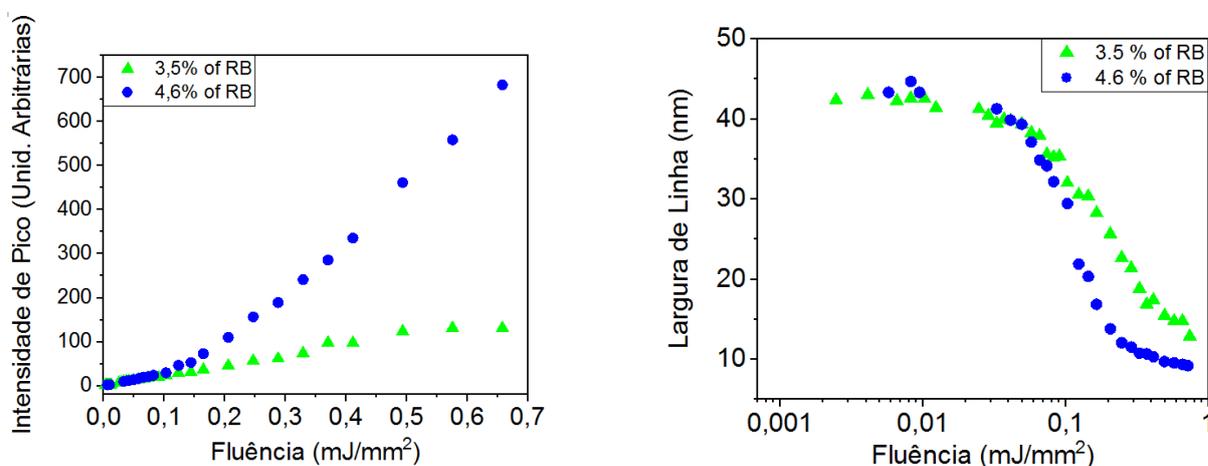


Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al.

Na figura 4.8, os resultados para a caracterização de emissão laser aleatório para as amostras com 3,5% e 4,6 % de concentração de rodamina B são apresentados. Fica clara a mudança na inclinação das curvas de intensidade de pico, bem como o forte estreitamento da

largura da linha de emissão para estas amostras à medida que a fluência de excitação aumenta. Estas são assinaturas típicas de limiares laser aleatório. A partir das figuras, pode-se estimar o limiar de operação laser para estas duas amostras, quando excitadas por um feixe de laser de 1,76 mm de diâmetro. O limiar de operação laser para a amostra C (3,5% de rodamina B) foi de  $0,18 \pm 0,05 \text{ mJ/mm}^2$ , enquanto o limiar de  $0,095 \pm 0,004 \text{ mJ/mm}^2$  foi obtido para a amostra D (4,6% de rodamina B). Note que para essa condição específica de excitação, o aumento da concentração de corante proporcionou uma diminuição no valor do limiar.

Figura 4.8 - Gráficos de Intensidade x Fluência (à esquerda) e de Largura de Linha x Fluência (à direita) para as amostras SBA-16-C e SBA-16-D.



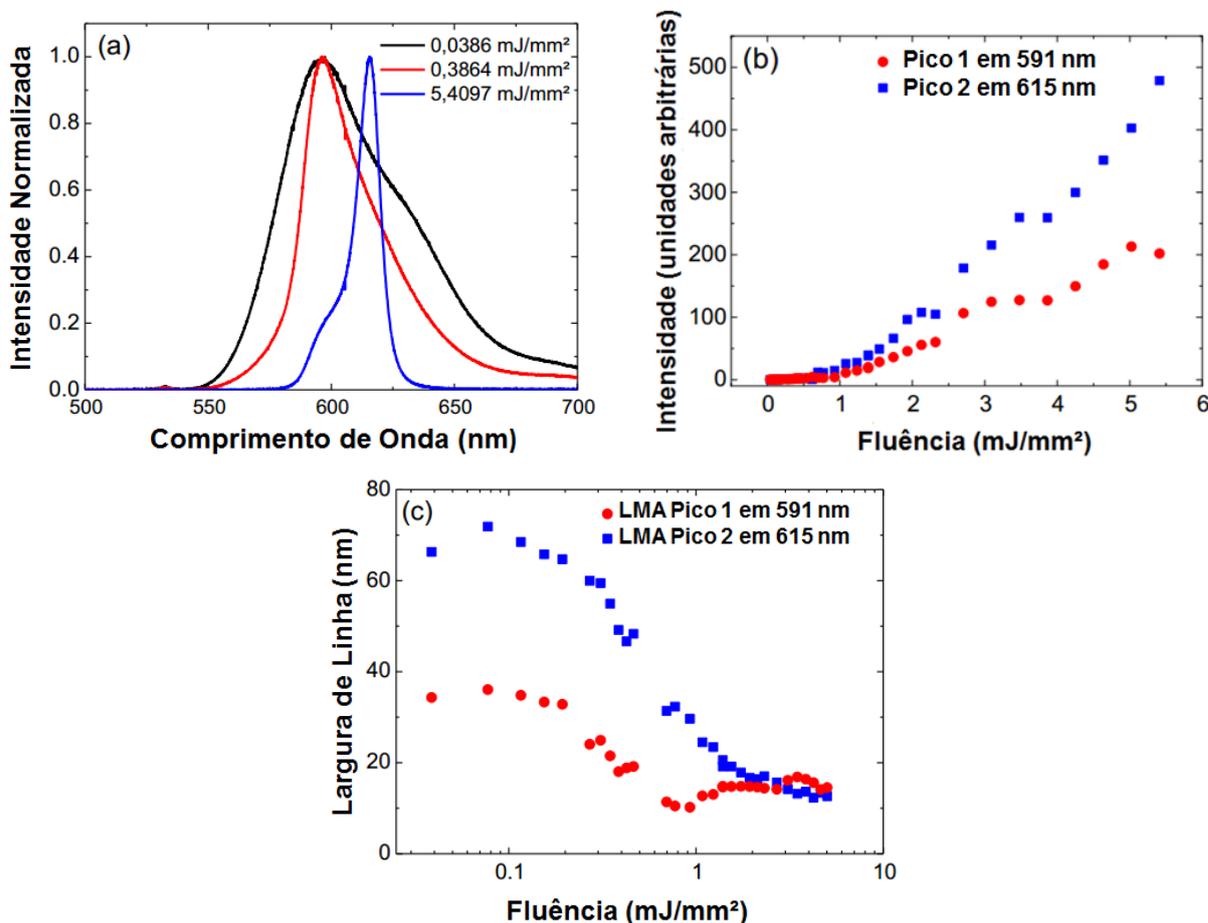
Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al.

Vale a pena uma comparação com o trabalho anterior sobre a SBA-15, no qual investigou-se a emissão laser aleatório da amostra SBA-15-RB1, o qual contém uma concentração de solução de rodamina B similar a SBA-16-D. A SBA-15-RB1 exibiu menor diâmetro médio de poro, 7,57 (4) nm, e volume de poro 0,820 (4)  $\text{cm}^3/\text{g}$ , mas maior área de superfície 768 (4)  $\text{m}^2/\text{g}$ , e concentração de massa final do corante, 7 %, quando comparado com SBA16-D que contém 4,6% de rodamina B em massa. Apesar de suas diferenças, SBA-15-RB1 e SBA-16-D apresentaram comportamento espectral e laser aleatório semelhantes, em termos de limiar e comprimento de onda de pico laser aleatório. Este resultado sugere que em ambos os casos a contribuição dos agregados rodamina B para a emissão laser aleatório são comparáveis. Isso parece razoável quando você considera que para a mesma quantidade de porcentagem massa de sílica, a área de superfície é maior para o SBA-15-RB1. Isso indica

que, embora em massa a concentração de rodamina B seja maior para este material, a superfície disponível para ancorar as moléculas do corante é maior para SBA-15-RB1 do que para SBA16-D. Assim, a distância média entre as moléculas de rodamina B deve ser semelhante em ambos os casos, o que é corroborado pelos resultados do comportamento espectral.

Na Figura 4.9, é apresentada a caracterização laser aleatório da amostra E, que possui a maior quantidade de corante (7,0% em massa), medida com um diâmetro de laser de excitação de 0,81 mm. Como mencionado anteriormente, esta amostra exibiu um comportamento bi-cromático. Isso pode ser observado na Figura 4.9 (a), ao aumentar a fluência de excitação, podem ser observados dois regimes de estreitamento de largura de linha. Para investigá-los com precisão, realizou-se a deconvolução das bandas de emissão em duas bandas gaussianas, analisando a intensidade de pico e a largura de linha de cada uma dessas curvas separadamente [46]. Seguindo esse procedimento, dois comportamentos limiares puderam ser desvendados. A primeira ocorre em níveis mais baixos de fluência de excitação, apresentando um pico de emissão em 591 nm aproximadamente e um estreitamento da largura de linha de 40 nm para  $\sim 15$  nm. Aumentando a fluência um pouco acima de  $\sim 0,5$  mJ/mm<sup>2</sup>, a contribuição do segundo pico de emissão, em 615 nm, torna-se significativa, e ocorre uma competição entre os dois modos de emissão. Com isso, a largura de linha relativa ao primeiro regime volta a crescer, enquanto a relativa ao segundo pico é fortemente reduzida. Este é um comportamento típico de sistemas bicromáticos de laser aleatórios e pode ser explicado pela presença de agregados de rodamina B na amostra SBA-16-E [46,76].

Figura 4.9 - SBA-16-E (a) espectros normalizados medidos em fluências abaixo e acima dos limiares, (b) intensidade de pico e (c) largura de linha em função da fluência do laser de excitação, todos os resultados contém diâmetro do spot laser de 0,81 mm. LMA na figura (c) significa Largura à Meia Altura.



Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al.

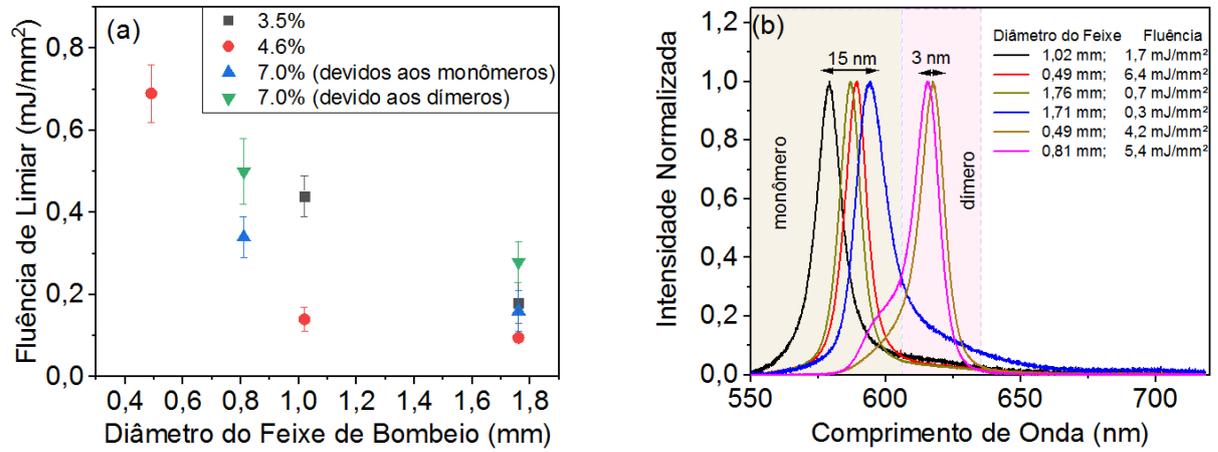
Novamente, uma comparação com o laser aleatório SBA-15-RB1 deve ser realizada. Embora o SBA-16-E e o SBA-15-RB1 investigado anteriormente exibam aproximadamente a mesma concentração de rodamina B em massa, a área de superfície disponível do SBA-16-E é menor do que a da SBA-15-RB1. Devido a estes fatos, aproximadamente, a mesma quantidade de moléculas de rodamina B deve ser distribuída em uma área menor na amostra SBA-16-E. Isso sugere que a distância média entre as moléculas rodamina B deve ser menor para a amostra SBA16-E e a probabilidade da presença de agregados moleculares, dímeros, por exemplo, aumenta. Devido aos distintos níveis de energia que possuem, a absorção e emissão dos dímeros de rodamina B ocorrem em comprimentos de onda mais longos em comparação com os monômeros correspondentes. O *redshift* e o alargamento dos espectros de

emissão desta amostra sob baixa excitação de fluência em comparação com as outras amostras são outras evidências da presença de dímeros.

O mecanismo de excitação para a emissão em 615 nm pode ser entendido da seguinte forma: as moléculas de monômero absorvem a energia do laser de excitação, passando por uma transição eletrônica do estado fundamental singleto ( $S_0$ ) para a primeira banda excitada ( $S_1$ ). Depois, o monômero pode decair radiativamente do fundo de  $S_1$  para o estado fundamental  $S_0$  emitindo a 590 nm. Alternativamente, após decair não radiativamente para o fundo de  $S_1$ , ele transfere sua energia para um dímero, que é promovido de seu estado fundamental ( $D_0$ ) para o primeiro estado excitado ( $D_1$ ). Então, o dímero retorna ao estado fundamental, emitindo luz em 615 nm [46,76].

Essas medidas foram repetidas para diferentes diâmetros de laser e o comportamento dos limiares também foi verificado para as amostras C, D e E. No entanto, os valores dos limiares foram significativamente diferentes em cada uma das condições investigadas. Na Figura 4.10 (a) os valores limiares obtidos são resumidos. Esses resultados confirmam que a emissão de luz observada do SBA-16 dopado com 3,5%, 4,6% e 7,0% de rodamina B é de fato laser aleatório, uma vez que o limiar varia com a mudança do diâmetro da área iluminada pelo laser. Além disso, como pode ser visto na Figura 4.10 (b), as alterações no comprimento de onda de pico também foram verificadas alterando a combinação do diâmetro do feixe de laser de excitação e a concentração de corante, de forma semelhante à relatada anteriormente para SBA-15 dopado com corante [80] e fibras eletrofiadas [70]. Além da sintonização possibilitada pelo laser aleatório dos monômeros, de 579,09 nm a 594,23 nm ( $\sim 15,2$  nm de faixa de sintonização), o aumento da concentração de dímeros também abre a possibilidade de aumentar a faixa de sintonização, incluindo agora comprimentos de onda de 615,43 nm e 617,78 nm.

Figura 4.10 - Emissão laser aleatório (a) limiar em função do diâmetro do laser de excitação e (b) espectros normalizados selecionados de SBA-16-C, SBA-16-D e SBA-16-E destacando a sintonizabilidade desta emissão.



Fonte: Adaptado de *Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B*, Melo et. al.

## 5. Conclusões

Investigamos, no presente estudo, a emissão laser aleatório proveniente de amostras de sílica mesoporosa, SBA-16, dopadas com o corante orgânico rodamina B. As amostras de sílica consistiam em pó de partículas micrométricas, que apresentavam poros de aproximadamente 17 nm de diâmetro médio. Cinco amostras foram produzidas, partindo-se do mesmo pó mesoporoso, porém dopando-os com diferentes concentrações do corante.

Das cinco amostras que foram realizadas as suas caracterizações ópticas, somente 3 delas exibiram emissão laser aleatório, SBA-16-C, SBA-16-D e SBA-16-E, que apresentavam as seguintes concentrações de corante em massa: 3,5%, 4,6% e 7%, respectivamente. As amostras com concentrações de dopantes abaixo de 3,5% (SBA-16-A e SBA-15-B) não exibiram laser aleatório em nenhuma das configurações experimentais utilizadas.

Quando fixado diâmetro de incidência em 1,76 mm, as amostras SBA-16-C e SBA-16-D apresentaram características próprias de lasers aleatórios, como aumento não linear da intensidade e forte estreitamento da largura espectral, dentro da faixa de fluência incidente proposta. Adicionalmente, observamos um *redshift* no pico de emissão da amostra D em relação a C devido a uma maior presença de dímeros. Amostra E, por sua vez, exibia emissão laser aleatório para valores de fluência menores que as demais. Devido a sua grande quantidade de rodamina B, ao aumentar a fluência de excitação mais ainda, essa amostra exibe um segundo pico de intensidade, mostrando a força da contribuição dos dímeros em tal emissão.

Para confirmar de fato a emissão laser aleatório das amostras C, D e E, foram realizados experimentos para cada amostra com diferentes diâmetros. Nisto, foi observado que a fluência de limiar se alterava para cada combinação proposta, confirmando de fato que há emissão laser aleatório nas amostras. As amostras C, D e E são classificadas como laser aleatório de feedback incoerente, porém a amostra E foi confirmado dois regimes de emissão, um devido aos monômeros com menores comprimentos de onda e o outro devido aos dímeros com maiores comprimentos de onda, tendo emissões que vão de 579,09 nm a 617,78 nm. Logo, pode ser visto que a amostra SBA-16 para concentrações de 3,5 %, 4,6 % e 7 % de massa de rodamina são bons materiais para alcançar emissão de laser aleatório sintonizável no estado sólido.

## 6. Referências Bibliográficas

- [1] Einstein, A. (1917). Zur quantentheorie der strahlung. *First published in*, 121-128.
- [2] Zilio, S. C. (2009). Óptica moderna. *São Carlos-SP: Instituto de Física de São Carlos*, 93.
- [3] Griffiths, D. J. (2011). Eletrodinâmica. 3a Edição. *São Paulo: Pearson Education*.
- [4] John R. R., Frederick J. M. e Robert W. C. Fundamentos da Teoria Eletromagnética. 3a Edição. *Rio de Janeiro: Editora Campus/Elsevier*.
- [5] Yariv, A. (1989). *Quantum electronics*. John Wiley & Sons.
- [6] Siegman, A. E. (1986). Lasers. *Mill Valey, California: University science books*.
- [7] Martins, V. M. (2013). Caracterização óptica de vidros fosfato dopados com íons emissores terras-raras de Nd<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> e Pr<sup>3+</sup> e de pontos quânticos coloidais CdSe/ZnS.
- [8] Griffiths, D. J. (2011). Mecânica Quântica. 2a Edição. *São Paulo: Pearson Education*.
- [9] Hecht, E. (2001). Optics. 5th edition. *Pearson Education*.
- [10] Sousa Junior, F. W. S. D. (2019). Caracterização de laser aleatório em fibras poliméricas produzidas pela técnica de eletrofiação.
- [11] **Etalons**. Disponível em: <<https://www.rp-photonics.com/etalons.html>>. Acesso em: 12 de maio de 2022.
- [12] Halliday, D., Resnick, R., & Walker, J. (2009). *Fundamentos de física. Vol. IV*. Grupo Gen-LTC.
- [13] Letokhov, V. S. (1968). Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 26, 835.
- [14] Noginov, M. (2006). *Solid-state random lasers* (Vol. 105). Springer.
- [15] Wiersma, D. S. (2008). The physics and applications of random lasers. *Nature physics*, 4(5), 359.
- [16] Prado, M. V. A. (2020). Emissão laser aleatório em sílica mesoporosa SBA-15 dopada com Rodamina B.
- [17] Lawandy, N. M., Balachandran, R. M., Gomes, A. S. L., & Sauvain, E. (1994). Laser action in strongly scattering media. *Nature*, 368(6470), 436.
- [18] Sebbah, P., & Carminati, R. (2015). Breakthroughs in Photonics 2014: Random Lasers. *IEEE Photonics Journal*, 7(3), 1-7.
- [19] Luan, F., Gu, B., Gomes, A. S., Yong, K. T., Wen, S., & Prasad, P. N. (2015). Lasing in nanocomposite random media. *Nano Today*, 10(2), 168-192.

- [20] Markushev, V. M., Zolin, V. F., & Briskina, C. M. (1986). Luminescence and stimulated emission of neodymium in sodium lanthanum molybdate powders. *Quantum Electronics*, 16(2), 281-283.
- [21] Wiersma, D. S., & Lagendijk, A. (1996). Light diffusion with gain and random lasers. *Physical Review E*, 54(4), 4256.
- [22] Cao, H. (2003). Lasing in random media. *Waves in random media*, 13(3), R1-R39.
- [23] Van Soest, G., Tomita, M., & Lagendijk, A. (1999). Amplifying volume in scattering media. *Optics letters*, 24(5), 306-308.
- [24] Silva, D. M. M (2020). Uso de padrões de biospeckle na caracterização da atividade biológica de sangue de equinos.
- [25] Markushev, V. M., Ter-Gabriélyan, N. É., Briskina, C. M., Belan, V. R., & Zolin, V. F. (1990). Stimulated emission kinetics of neodymium powder lasers. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 20(7), 773.
- [26] Noginov, M. A., Caulfield, H. J., Noginova, N. E., & Venkateswarlu, P. (1995). Line narrowing in the dye solution with scattering centers. *Optics communications*, 118(3-4), 430-437.
- [27] John, S., & Pang, G. (1996). Theory of lasing in a multiple-scattering medium. *Physical Review A*, 54(4), 3642.
- [28] Berger, G. A., Kempe, M., & Genack, A. Z. (1997). Dynamics of stimulated emission from random media. *Physical Review E*, 56(5), 6118.
- [29] Balachandran, R. M., Lawandy, N. M., & Moon, J. A. (1997). Theory of laser action in scattering gain media. *Optics letters*, 22(5), 319-321.
- [30] Sha, W. L., Liu, C. H., Liu, F., & Alfano, R. R. (1996). Competition between two lasing modes of Sulforhodamine 640 in highly scattering media. *Optics letters*, 21(16), 1277-1279.
- [31] Vaveliuk, P., de Brito Silva, A. M., & De Oliveira, P. C. (2003). Model for bichromatic laser emission from a laser dye with nanoparticle scatterers. *Physical Review A*, 68(1), 013805.
- [32] Cao, H., Zhao, Y. G., Ho, S. T., Seelig, E. W., Wang, Q. H., & Chang, R. P. H. (1999). Random laser action in semiconductor powder. *Physical Review Letters*, 82(11), 2278.
- [33] Cao, H., Xu, J. Y., Zhang, D. Z., Chang, S. H., Ho, S. T., Seelig, E. W., Liu, X., & Chang, R. P. H. (2000). Spatial confinement of laser light in active random media. *Physical review letters*, 84(24), 5584.

- [34] Cao, H., Xu, J. Y., Chang, S. H., & Ho, S. T. (2000). Transition from amplified spontaneous emission to laser action in strongly scattering media. *Physical Review E*, 61(2), 1985.
- [35] Jiang, X., & Soukoulis, C. M. (2000). Time dependent theory for random lasers. *Physical Review Letters*, 85(1), 70.
- [36] Ling, Y., Cao, H., Burin, A. L., Ratner, M. A., Liu, X., & Chang, R. P. H. (2001). Investigation of random lasers with resonant feedback. *Physical Review A*, 64(6), 063808.
- [37] Hackenbroich, G., Viviescas, C., & Haake, F. (2003). Quantum statistics of overlapping modes in open resonators. *Physical Review A*, 68(6), 063805.
- [38] Soukoulis, C. M., Jiang, X., Xu, J. Y., & Cao, H. (2002). Dynamic response and relaxation oscillations in random lasers. *Physical Review B*, 65(4), 041103.
- [39] García-Revilla, S., Fernández, J., Barredo-Zuriarrain, M., Carlos, L. D., Pecoraro, E., Iparraguirre, I., Azkargorta, J., & Balda, R. (2015). Spectral dynamics of a diffusive random laser under two photon pumping. *Advanced Device Materials*, 1(1), 38-45.
- [40] Türeci, H. E., Stone, A. D., & Collier, B. (2006). Self-consistent multimode lasing theory for complex or random lasing media. *Physical Review A*, 74(4), 043822.
- [41] Ardakani, A. G., & Rafieipour, P. (2018). Random lasing emission from WO<sub>3</sub> particles dispersed in Rhodamine 6G solution. *Physica B: Condensed Matter*, 546, 49-53.
- [42] Hide, F., Schwartz, B. J., Diaz-Garcia, M. A., & Heeger, A. J. (1996). Laser emission from solutions and films containing semiconducting polymer and titanium dioxide nanocrystals. *Chemical Physics Letters*, 256(4-5), 424-430.
- [43] Kim, C., Martyshkin, D. V., Fedorov, V. V., & Mirov, S. B. (2009). Middle-infrared random lasing of Cr<sup>2+</sup> doped ZnSe, ZnS, CdSe powders, powders imbedded in polymer liquid solutions, and polymer films. *Optics communications*, 282(10), 2049-2052.
- [44] Cao, H., Zhao, Y. G., Ong, H. C., Ho, S. T., Dai, J. Y., Wu, J. Y., & Chang, R. P. H. (1998). Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films. *Applied Physics Letters*, 73(25), 3656-3658.
- [45] Tiwari, A. K., Uppu, R., & Mujumdar, S. (2012). Aerosol-based coherent random laser. *Optics letters*, 37(6), 1053-1055.
- [46] Marinho, S. J., Jesus, L. M., Barbosa, L. B., Ardila, D. R., Alencar, M. A. R. C., & Rodrigues, J. J. (2015). Bi-chromatic random laser from alumina porous ceramic infiltrated with rhodamine B. *Laser Physics Letters*, 12(5), 055801.

- [47] Moura, A. L., Barbosa-Silva, R., Dominguez, C. T., Pecoraro, É., Gomes, A. S., & De Araújo, C. B. (2018). Single bead near-infrared random laser based on silica-gel infiltrated with Rhodamine 640. *Journal of Applied Physics*, *123*(13), 133104.
- [48] Santos, M. V., Pecoraro, É., Santagneli, S. H., Moura, A. L., Cavicchioli, M., Jerez, V., Rocha, L. A., de Oliveira, L. F. C., Gomes A. S. L., de Araújo, C. B., & Ribeiro, S. J. L. (2018). Silk fibroin as a biotemplate for hierarchical porous silica monoliths for random laser applications. *Journal of Materials Chemistry C*, *6*(11), 2712-2723.
- [49] Wetter, N. U., de Miranda, A. R., Pecoraro, É., Ribeiro, S. J. L., & Jimenez-Villar, E. (2018). Dynamic random lasing in silica aerogel doped with rhodamine 6G. *RSC advances*, *8*(52), 29678-29685.
- [50] Barbosa-Silva, R., Silva, A. F., Brito-Silva, A. M., & de Araújo, C. B. (2014). Bichromatic random laser from a powder of rhodamine-doped sub-micrometer silica particles. *Journal of Applied Physics*, *115*(4), 043515.
- [51] Wang, Z., Shi, X., Yu, R., Wei, S., Chang, Q., Wang, Y., Liu, D., & Wang, Z. L. (2015). Single-excitation dual-color coherent lasing by tuning resonance energy transfer processes in porous structured nanowires. *Nanoscale*, *7*(37), 15091-15098.
- [52] Shi, F., Zhang, X., Wang, P., Xin, F., Yu, X., Wu, Q., & Xu, J. (2011, May). Upconversion green-light-emitting macroporous Er: LN random laser. In *The European Conference on Lasers and Electro-Optics* (p. CK4\_6). Optica Publishing Group.
- [53] Yang, X., Feng, G., Yao, K., Yi, J., Zhang, H., & Zhou, S. (2015). Random lasing of microporous surface of Cr<sup>2+</sup>: ZnSe crystal induced by femtosecond laser. *AIP Advances*, *5*(6), 067160.
- [54] Firas, J. (2012). Detection of random laser action from silica xerogel matrices containing rhodamine 610 dye and titanium dioxide nanoparticles. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, *2012*.
- [55] Hashem, M. R., & Hameed, M. A. (2022). High-purity narrow emission line display of titanium dioxide nanoparticles in laser dyes as random gains. *Optik*, *260*, 169058.
- [56] Brito-Silva, A. M., Galembeck, A., Gomes, A. S., Jesus-Silva, A. J., & de Araújo, C. B. (2010). Random laser action in dye solutions containing Stöber silica nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, *108*(3), 033508.
- [57] Ismail, W. Z. W., Liu, D., Clement, S., Coutts, D. W., Goldys, E. M., & Dawes, J. M. (2014). Spectral and coherence signatures of threshold in random lasers. *Journal of Optics*, *16*(10), 105008.

- [58] de Matos, C. J., Menezes, L. D. S., Brito-Silva, A. M., Gámez, M. M., Gomes, A. S., & de Araújo, C. B. (2007). Random fiber laser. *Physical review letters*, 99(15), 153903
- [59] Xu, J., & Xiao, M. (2005). Lasing action in colloidal CdS/ CdSe/ CdS quantum wells. *Applied Physics Letters*, 87(17), 173117.
- [60] Augustine, A. K., Radhakrishnan, P., Nampoore, V. P. N., & Kailasnath, M. (2015). Enhanced random lasing from a colloidal CdSe quantum dot-Rh6G system. *Laser Physics Letters*, 12(2), 025006.
- [61] Rafieipour, P., Ardakani, A. G., & Daneshmand, F. (2020). Resonant random laser emission from graphene quantum dots doped dye solution. *Laser Physics*, 30(11), 115003.
- [62] Polson, R. C., & Vardeny, Z. V. (2004). Random lasing in human tissues. *Applied physics letters*, 85(7), 1289-1291.
- [63] Abegão, L. M., Pagani, A. A., Zilio, S. C., Alencar, M. A., & Rodrigues, J. J. (2016). Measuring milk fat content by random laser emission. *Scientific reports*, 6(1), 1-4.
- [64] Dominguez, C. T., Lacroute, Y., Chaumont, D., Sacilotti, M., de Araújo, C. B., & Gomes, A. S. (2012). Microchip Random Laser based on a disordered TiO<sub>2</sub>-nanomembranes arrangement. *Optics Express*, 20(16), 17380-17385.
- [65] Gomes, A. S., Moura, A. L., de Araújo, C. B., & Raposo, E. P. (2021). Recent advances and applications of random lasers and random fiber lasers. *Progress in Quantum Electronics*, 78, 100343.
- [66] Nakamura, T., Tiwari, B. P., & Adachi, S. (2011). Control of random lasing in ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders. *Applied Physics Letters*, 99(23), 231105.
- [67] El-Dardiry, R. G., & Lagendijk, A. (2011). Tuning random lasers by engineered absorption. *Applied Physics Letters*, 98(16), 161106.
- [68] Gottardo, S., Sapienza, R., García, P. D., Blanco, A., Wiersma, D. S., & López, C. (2008). Resonance-driven random lasing. *Nature Photonics*, 2(7), 429-432.
- [69] Liu, J., Garcia, P. D., Ek, S., Gregersen, N., Suhr, T., Schubert, M., Mork, J., Stobbe, S., & Lodahl, P. (2014). Random nanolasing in the Anderson localized regime. *Nature Nanotechnology*, 9(4), 285-289.
- [70] de Oliveira, M. C. A., de Sousa Jr, F. W. S., Santos, F. A., Abegao, L. M., Alencar, M. A., Rodrigues Jr, J. J., & de Oliveira, H. P. (2020). Dye-doped electrospun fibers for use as random laser generator: The influence of spot size and scatter concentration. *Optical Materials*, 101, 109722.
- [71] Abegão, L. M., Manoel, D. S., Otuka, A. J. G., Ferreira, P. H. D., Vollet, D. R., Donatti, D. A., de Boni, L., Mendonça C. R., de Vicente, F. S., Rodrigues Jr, J. J., & Alencar, M. A. R.

- C. (2017). Random laser emission from a Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel. *Laser Physics Letters*, 14(6), 065801.
- [72] Alencar, M. A., Maciel, G. S., de Araujo, C. B., Bertholdo, R., Messaddeq, Y., & Ribeiro, S. J. (2005). Laserlike emission from silica inverse opals infiltrated with Rhodamine 6G. *Journal of non-crystalline solids*, 351(21-23), 1846-1849.
- [73] Murai, S., Fujita, K., Konishi, J., Hirao, K., & Tanaka, K. (2010). Random lasing from localized modes in strongly scattering systems consisting of macroporous titania monoliths infiltrated with dye solution. *Applied Physics Letters*, 97(3), 031118.
- [74] Shin, H. W., Cho, S. Y., Choi, K. H., Oh, S. L., & Kim, Y. R. (2006). Directional random lasing in dye-TiO<sub>2</sub> doped polymer nanowire array embedded in porous alumina membrane. *Applied physics letters*, 88(26), 263112.
- [75] Mujumdar, S., Türck, V., Torre, R., & Wiersma, D. S. (2007). Chaotic behavior of a random laser with static disorder. *Physical Review A*, 76(3), 033807.
- [76] de Souza, M. A., Lencina, A., & Vaveliuk, P. (2006). Controlling bichromatic emission in scattering gain media. *Optics letters*, 31(9), 1244-1246.
- [77] Rahmat, N., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2010). A review: Mesoporous silica types, synthesis and its applications towards biorefinery production. *American Journal of Applied Sciences*, 7(12), 1579.
- [78] Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., Ramsay, J. D. F., Sing, K. S. W., & Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 66(8), 1739-1758.
- [79] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *science*, 279(5350), 548-552.
- [80] De Vicente, F. S., Moreno, L. X., Prado, M. V., Abegão, L. M., Melo, L. A., Rodrigues Jr, J. J., & Alencar, M. A. (2021). Tunable random lasing in dye-doped mesoporous silica SBA-15. *Physical Review Materials*, 5(2), 025203.
- [81] Melo, L. A., Prado, M. V., De Vicente, F. S., Moreno, L. X., Rodrigues Jr, J. J., & Alencar, M. A. (2022). Bi-chromaticity and tunability of random lasing in mesoporous silica SBA16 doped with rhodamine B. *Laser Physics*, 32(7), 075801.
- [82] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. J. C. T. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis today*, 41(1-3), 207-219.

- [83] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- [84] Da Silveira, T., Awano, C. M., Donatti, D. A., De Vicente, F. S., & Vollet, D. R. (2014). About the thermal stability and pore elimination in the ordered hexagonal mesoporous silica SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, 190, 227-233.
- [85] Gómez, S. L., de Fátima Turchiello, R., Lopes, C. S., Bernal-Cardenas, A. A., & Lenart, V. M. (2016). Montagem experimental de baixo custo da técnica da lâmina para a caracterização de um feixe laser do tipo Gaussiano. *Revista Brasileira de Física Tecnológica Aplicada*, 3(1).
- [86] Redding, B., Choma, M. A., & Cao, H. (2012). Speckle-free laser imaging using random laser illumination. *Nature photonics*, 6(6), 355-359.