



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

LARISSA ALEXANDRE DA SILVA

Transporte de luz desordenada em meios espalhadores e sua influência na otimização de
lasers aleatórios

Cabo de Santo Agostinho - PE
2023

LARISSA ALEXANDRE DA SILVA

Transporte de luz desordenada em meios espalhadores e sua influência na otimização de lasers aleatórios

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Área de concentração: Optoeletrônica

Linha de pesquisa: Espectroscopia coerente e óptica não linear.

Orientador: Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Alves de Oliveira

Cabo de Santo Agostinho - PE
2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586t

da Silva, Larissa Alexandre

Transporte de luz desordenada em meios espalhadores e sua influência na otimização de lasers aleatórios / Larissa Alexandre da Silva. - 2023.

123 f. : il.

Orientador: Albert Stevens Reyna Ocas.

Coorientador: Rafael Alves de Oliveira.

Inclui referências e apêndice(s).

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2023.

1. Luz desordenada. 2. Laser aleatório. 3. Transporte de fótons. I. Ocas, Albert Stevens Reyna, orient. II. Oliveira, Rafael Alves de, coorient. III. Título

CDD 621

LARISSA ALEXANDRE DA SILVA

Transporte de luz desordenada em meios espalhadores e sua influência na otimização de lasers aleatórios

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física

Aprovada em: 30 de março de 2023

Banca Examinadora

Prof. Dr. Albert Stevens Reyna Ocas – UFRPE
Orientador

Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo – UFPE
Examinador externo

Prof. Dr. José Holanda da Silva Júnior – UFRPE
Examinador interno

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à todas as pessoas que acreditaram em mim, me acompanharam em toda minha jornada de vida e acadêmica, e que, direta ou indiretamente, contribuíram para este momento. Mas, principalmente, gostaria de agradecer a mim, por não ter desistido.

Agradeço à minha família. À minha mãe, Adilene, que sempre fez de tudo por mim e tudo que pôde para eu chegar aonde cheguei.

Ao meu orientador, professor Albert, pela oportunidade, pelos ensinamentos e discussões, paciência e incentivo, e por toda dedicação e atenção a mim e à minha pesquisa durante esses dois últimos anos. Ao meu orientador e ao meu coorientador, professor Rafael Alves, meu sincero e grande obrigada!

A todos os professores do PPENGFIS, que, de alguma forma, contribuíram para o meu aprendizado.

Aos meus amigos. Todos eles. Em especial, Allan Rodrigues, pela parceria de dez longos anos e que sempre atende aos meus pedidos de socorro; Flávia Eduarda, amizade que ganhei no mestrado e teve grande importância no desenvolvimento da minha pesquisa, me ajudando e aguentando meus estresses (risos); Cícera Pereira, que fez vários dias de laboratório mais leves com sua energia contagiante; e minha familinha da casa de estudante, em especial, Layza Fernanda, por todo o apoio, preocupação, insistência e puxões de orelha.

Ao grupo do laboratório de óptica e fotônica do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas: Professor André Moura, Gessineide Souza, Célio Vinicius, Rodrigo Ferreira e Daniel Ferreira por todo auxílio, companheirismo, energia e dedicação oferecidas a mim e à minha pesquisa durante minha passagem pela UFAL.

Por fim, agradeço à FACEPE pelo apoio financeiro.

“Viver é arriscar tudo. Caso contrário você é apenas um pedaço inerte de moléculas montadas aleatoriamente à deriva onde o universo te sopra.”

(Rick and Morty)

RESUMO

Os lasers aleatórios (RLs - do inglês *random lasers*) são fontes de luz versáteis que fazem uso de espalhamentos múltiplos da luz para alcançar sua realimentação óptica e, assim, amplificar a emissão estimulada emitida por um meio de ganho, que dá origem à ação laser. A importância dos RLs vem sendo consolidada ao longo dos últimos anos, devido a sua aplicação como fonte de luz em sistemas de imagens de alta resolução, por garantirem imagens livres de artefatos coerentes, tais como os padrões de *speckles*. Contudo, diversas metodologias experimentais estão em constante desenvolvimento para otimizar o desempenho e a eficiência dos RLs, principalmente no que se refere ao incremento da degenerescência de fótons, mantendo sua baixa coerência, que é requerido para aplicações em sistemas com alta sensibilidade. Neste contexto, os estudos realizados na presente dissertação são dedicados a analisar os fenômenos por trás de uma proposta publicada recentemente, por nosso grupo de pesquisa, que propõe o uso de padrões de luz desordenada na excitação de RLs para otimizar seu limiar de operação e intensidade de emissão. Para isto, foram gerados padrões de luz desordenada cuja distribuição aleatória de intensidade e vetores de onda permitam criar regiões espaciais (*speckles*) com maiores intensidades de excitação quando comparadas a feixes com distribuição homogênea de intensidade (feixe Gaussiano). Nesta configuração, estudos do transporte de fótons provenientes de padrões de luz desordenada foram desenvolvidos em meios espalhadores, constituídos por nanopartículas de TiO_2 revestidas com casca de SiO_2 ($\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$) suspensas em etanol, através de uma adaptação da técnica de cone de retroespalhamento coerente. Como resultado foi possível medir o livre caminho médio de transporte, o tempo de residência e a trajetória total percorrida pelos fótons no meio espalhador. A partir desses parâmetros, foi estimado o número de eventos de espalhamentos sofridos no interior do meio, nas condições de bombeamento convencional (feixe Gaussiano) e por padrões de luz desordenada. Os resultados mostraram que, além da distribuição aleatória de intensidade que os feixes de luz desordenada apresentam, a aleatoriedade na distribuição dos seus vetores de onda favorece o acoplamento dos fótons com as cavidades formadas no meio espalhador, quando as amostras apresentam baixas concentrações de espalhadores. Assim, quando um meio de ganho é adicionado a um sistema com baixo grau de espalhamento, um melhor processo de amplificação da emissão estimulada ocorre devido ao incremento dos múltiplos espalhamentos, resultando na otimização de um RL. Entretanto, a otimização produzida pela distribuição aleatória dos vetores de onda é reduzida quando amostras com alto grau de espalhamento são utilizadas. Para corroborar as interpretações foram realizados experimentos de geração RL em amostras constituídas por uma solução de rodamina 6G (como meio de ganho), que possui alta eficiência quântica, contendo as nanopartículas espalhadoras de $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$. Os resultados desta dissertação contribuem para consolidar o uso de luz desordenada como uma importante ferramenta para otimizar a performance e eficiência de RLs.

Palavras-chave: luz desordenada; laser aleatório; transporte de fótons.

ABSTRACT

Random lasers (RLs) are versatile light sources that make use of multiple light scattering to achieve their optical feedback and, thus, amplify the stimulated emission, emitted by a gain medium, which gives rise to the laser action. The importance of RLs has been consolidated over the last years due to their application as a light source in high resolution images systems, since they guarantee coherent artifacts-free images, such as speckle patterns. However, several experimental methodologies are in constant development to optimize the RL's performance and efficiency, mainly the increase in photon degeneracy, maintaining its low coherence, which is required for applications in high sensitivity systems. In this context, the studies carried out in the present dissertation are dedicated to analyzing the phenomena underlying a methodology recently published by our research group, which proposes the use of disordered light patterns in the RL excitation to improve their lasing threshold and emitted intensity. For this, disordered light patterns were generated, with random intensity and wavector distributions, allowing to create spatial regions (speckles) with higher excitation intensities compared to beams with homogeneous intensity distribution (Gaussian beam). In this configuration, studies of photon transport originating from disordered light patterns were developed in scattering media, consisting of TiO_2 nanoparticles coated with SiO_2 shell ($\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$) suspended in ethanol, through an adaptation of the coherent backscattering technique. As a result, it was possible to measure the transport mean free path, the residence time and the total path traveled by the photons in the scattering medium. Based on these parameters, the number of scattering events suffered inside the medium was estimated, under conventional pumping conditions (Gaussian beam) and by using disordered light patterns. The results showed that, in addition to the random intensity distribution of the disordered light beams, the randomness in the wavector distribution favors the coupling of photons with the cavities formed in the scattering medium, when the samples present low scatter concentrations. Therefore, when a gain medium is added to a system with a low degree of scattering, a better stimulated emission amplification process occurs due to the increase of multiple scatterings, resulting in the RL optimization. However, the optimization produced by the random wavector distribution is reduced when samples with a high degree of scattering are used. To corroborate our interpretations, RL experiments were carried out on samples consisting of rhodamine 6G solution (as a gain medium), which has high quantum efficiency, containing $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$ scattering nanoparticles. The results of this dissertation help to understand and consolidate the use of disordered light as an important tool to optimize the performance and efficiency of RLs.

Keywords: disordered light; random laser; photon transport.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processos de (a) absorção (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada em um modelo de dois níveis de energia.	26
Figura 2: Esquema da cavidade óptica de um laser convencional. E_A e E_B representam espelhos totalmente e parcialmente refletivos, respectivamente.	28
Figura 3: (a) Curva característica de emissão. (b) Emissão de um laser convencional (com cavidade óptica). Apenas os modos de cavidade acima do limiar podem se propagar.	29
Figura 4: (a) Dependência do número de fótons (q) nos modos e inversão de população (n_1) com a taxa de bombeamento (r). n_{th} é o valor de n_1 a partir do qual o sistema opera como laser e r_{th} é o valor da taxa de bombeamento para a qual esse limiar é atingido. (b) Largura à meia altura (FWHM) do espectro de emissão do meio de ganho em função da taxa de bombeamento.	30
Figura 5: Número de fótons (q) em função da taxa de bombeamento (r).	34
Figura 6: Diagrama de níveis de energia para explicar o funcionamento de sistemas lasers. Representação de um sistema com (a) três níveis e (b) com quatro níveis de energia.	36
Figura 7:(a) Variação com a temperatura (T) da eficiência quântica (Q) de fluorescência da rodamina B e hidrato de sulfato de quinina. (b) Variação do tempo de vida dos corantes em função de diferentes solventes (respectivamente na ordem do mais polar para o menos polar): ★, Rodamina 101; ●, Fluoresceína; ◆, Rodamina 6G; ■, íon dipolar Rodamina B (RB^\pm); ▲, cátion Rodamina B (RB^+).	37
Figura 8: Diagrama de Jablonski.	39
Figura 9: Representação esquemática de um laser aleatório baseado em uma solução coloidal de partículas espalhadoras em um corante (meio de ganho). As setas brancas no meio indicam os espalhamentos sofridos pelos fótons no meio.	41
Figura 10: Largura à meia altura do espectro de emissão de uma amostra de pó de sílica mesoporosa, com diâmetro médio de poros $\sim 7,66$ nm, dopada com rodamina B em função da fluência de bombeamento. O inserte apresenta a intensidade de emissão RL em função da fluência da mesma partícula.	42
Figura 11: Diagramas de espalhamento da radiação incidente previstos pelos modelos (a) Rayleigh, (b) Mie e (c) geométrico.	44
Figura 12: Representação esquemática dos caminhos percorridos pelos fótons espalhados nos regimes de realimentação ressonante (setas em verde escuro) e não ressonante (setas em vermelho) em um meio espalhador.	47

Figura 13: Espectros de emissão de um laser aleatório, baseado em óxido de zinco (ZnO) quando excitado com diferentes valores energias para os regimes (a) ressonante (concentração de $\sim 1,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) e (b) não ressonante (concentração de $\sim 2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$) As energias de excitação são, de baixo para cima (a) 0,68; 1,1; 1,3; 2,9 μJ e (b) 0,68; 1,5; 2,3; 3,3; 5,6 μJ	48
Figura 14: Exemplificação de um padrão de speckles.....	50
Figura 15: Formação do padrão speckles (a) da propagação livre no espaço (b) do sistema de imagem.....	50
Figura 16: Comparação entre (a-e) imagens com diferentes fontes iluminação e (f) relação contraste-ruído extraído das imagens (a-e) e plotado como uma função da frequência espacial. As barras estão em escala de 50 μm	52
Figura 17: Padrões de <i>speckles</i> gerados pela interação com um meio rugoso e o (a) segundo harmônico (532 nm) de um laser Nd:YAG pulsado, (b) Rh6G-TiO ₂ RL (590 nm), (c) laser de diodo de 980 nm, (d) laser aleatório em fibra bombeado a 980 nm, (e) laser de diodo de 1480 nm, e (f) laser aleatório em fibra bombeado a 1480 nm.	53
Figura 18: Caminhada aleatória no plano complexo para um (a) ponto claro de intensidade e para um (b) ponto escuro.	55
Figura 19: Função de densidade de probabilidade normalizada de um padrão de speckles polarizado.	59
Figura 20: Função de correlação espacial de intensidade para padrões com diferentes graus de desordem. O inserte é uma ampliação da figura nas regiões de menor valor de $ \Delta r $. Os números ao lado das curvas representam os graus de difusão dos difusores de luz que foram usados para gerar os padrões de speckles.	61
Figura 21: Atenuação exponencial de um feixe ao incidir em um meio de comprimento z , que contém partículas espalhadoras.....	63
Figura 22: Duas trajetórias diferentes em um caminho fechado, em que a linha sólida é um caminho possível e a linha tracejada percorre o mesmo caminho no sentido oposto. Somente caminhos retornando a A sempre interferem construtivamente com suas contrapartes invertidas.	68
Figura 23: Livre caminho médio de transporte de uma caminhada aleatória, l_t . Δr_i é a distância do i -ésimo evento de espalhamento, θ_j é o ângulo entre dois eventos de espalhamento, θ_j é o ângulo do i -ésimo evento de espalhamento em relação a Δr_0 que é a direção de propagação inicial.	69
Figura 24: À direita: Trajetória do fóton (linha sólida) e do seu par com momento reverso (linha tracejada). Os pares de fótons com momentos reversos têm os vetores de onda de entrada (\hat{k}_i) e saída (\hat{k}_f) do meio paralelos e acessam os mesmos espalhadores, mas em sentidos opostos. r_n	

representa a quantidade n de centro espalhadores no meio. Quando a luz é retroespalhada diretamente, $\widehat{\mathbf{k}}_f = -\widehat{\mathbf{k}}_i$, θ é zero. A linha sólida azul indica a face de incidência e retroespalhamento do recipiente da amostra. À esquerda: Perfil do cone de intensidade característico detectado, com o aumento de duas vezes a intensidade do plano incoerente, em função do ângulo de retroespalhamento.70

Figura 25: Perfis do cone de retroespalhamento de uma suspensão de sílica em água, variando a concentração das partículas espalhadoras.72

Figura 26: Dependência da forma do perfil do cone de intensidade com o comprimento do caminho percorrido pela luz. A figura à esquerda representa a soma de todos os padrões de interferência, formados por cada caminho de momento reverso, analisados de acordo com a probabilidade de um caminho abranger uma certa distância transversal entre as extremidades de entrada e saída, \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_n73

Figura 27: Arranjo experimental utilizado nas medidas dos perfis do cone de retroespalhamento coerente.75

Figura 28: Esquema simplificado do braço de detecção e dos principais elementos para a identificação da matriz ABCD.77

Figura 29: (a) Imagem coletada do experimento do retroespalhamento coerente, para uma amostra de teflon de 5,0 mm de espessura. (b) Perfil de intensidade extraído da imagem na região do cone de retroespalhamento.78

Figura 30: Distribuição de intensidade dos cones (curvas em preto) obtidos experimentalmente para as quatro concentrações de nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ e seus respectivos ajustes (curvas em vermelho).80

Figura 31: Dependência linear do livre caminho médio de espalhamento com o inverso da densidade de partículas espalhadoras, nos coloides contendo $\text{TiO}_2@SiO_2$81

Figura 32: Espectro de absorvância e emissão da Rodamina 6G dissolvida em etanol, bem como a curva de transmitância do filtro colorido (F) 5-56 da Thorlabs usada para eliminar a fluorescência na detecção. A fluorescência foi coletada para uma excitação em 532 nm.82

Figura 33: Largura à meia altura (FWHM) dos perfis obtidos variando a concentração de R6G para as concentrações de nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ de (a) $7,7 \times 10^9$; (b) $1,0 \times 10^{10}$; (c) $1,5 \times 10^{10}$ e (d) $3,1 \times 10^{10}$ partículas/mL.83

Figura 34: Representação do esquema de excitação de RLs usando luz desordenada..84

Figura 35: Caracterização de RLs excitados por padrões de luz desordenada com diferentes contrastes mostrando a (a) intensidade de emissão, (b) a largura a meia altura da banda de emissão e (c) os resultados dos itens (a) e (b) para todos os contrastes.	86
Figura 36: Arranjo experimental utilizado para a geração dos padrões de speckles.	88
Figura 37: Perfis transversais de intensidade dos padrões de luz desordenados que correspondem aos contrastes (a) $C = 0,87$ e (b) $C = 0,68$. (c) Função de correlação espacial normalizada e (d) função de densidade de probabilidade de intensidade. A escala de cores das imagens (a) e (b) representam a intensidade do feixe (em unidades arbitrárias).	89
Figura 38: (a) Perfil transversal de intensidade e (b) função de densidade de probabilidade de intensidade para um feixe Gaussiano.	90
Figura 39: Técnica de retroespalhamento coerente nas condições de excitação (a) convencional (feixe homogêneo) (b) com luz desordenada. Cada cilindro (em verde) na figura (b) representa um grão speckle do padrão de luz desordenada.	93
Figura 40: Representação da imagem obtida no experimento de retroespalhamento coerente. A região identificada com a elipse (neste caso, de excentricidade nula) representa o cone de retroespalhamento.	94
Figura 41: (a) Imagem obtida no experimento de retroespalhamento coerente e imagens do (b) fundo de intensidade incoerente e (c) cone de retroespalhamento coerente obtidos pelo software de tratamento e análise de dados. As figuras possuem cores diferentes, devido aos diferentes fatores de normalização das cores utilizados.	95
Figura 42: $\ln\left(\frac{I_{cone,0}}{I_{cone}}\right)$ em função do coeficiente de absorção das concentrações de rodamina 6G para amostras com concentração de partículas espalhadoras de (a) $7,7 \times 10^9$, (b) $1,0 \times 10^{10}$, (c) $1,5 \times 10^{10}$ e (d) $3,1 \times 10^{10}$ partículas/mL. As amostras foram bombeadas com um feixe Gaussiano homogêneo (sem a presença de difusores de luz).	97
Figura 43: $\ln\left(\frac{I_{cone,0}}{I_{cone}}\right)$ em função do coeficiente de absorção das concentrações de rodamina 6G para amostras com concentração de partículas espalhadoras de (a) $7,7 \times 10^9$, (b) $1,0 \times 10^{10}$, (c) $1,5 \times 10^{10}$ e (d) $3,1 \times 10^{10}$ partículas/mL. Os quadrados pretos e os círculos vermelhos representam os resultados para a configuração dos experimentos bombeados com padrões de speckles com contrastes de 0,87 e 0,68, respectivamente. As linhas sólidas representam o ajuste linear para cada curva experimental e a linha tracejada representa o ajuste linear da curva do feixe homogêneo (fig. 42).	99
Figura 44: Distribuição de intensidade dos cones de retroespalhamento (curvas em preto) obtidos experimentalmente para as quatro concentrações de nanopartículas de $TiO_2@SiO_2$ e seus	

respectivos ajustes (curvas em vermelho) quando bombeadas com luz desordenada com padrão de contraste 0,87.	100
Figura 45: Distância total de propagação dos fótons, tempo de residência e o número de eventos de espalhamento em meios espalhadores contendo nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ com diferentes concentrações, usando feixes homogêneos (Gaussianos) e desordenados.	103
Figura 46: Arranjo experimental utilizado para o estudo de RLs bombeados com padrões de luz desordenada.....	105
Figura 47: (a) Perfil transversal de intensidade do padrão de speckles com contraste de 0,64 bem como sua respectiva (b) função de correlação espacial de intensidade e (c) função de densidade de probabilidade de intensidade.....	106
Figura 48: (a) Espectros de emissão abaixo do limiar de operação (linha sólida cinza), no limiar de operação (linha tracejada preta) e acima do limiar de operação (linha sólida vermelha). Evolução da (b) intensidade e (c) largura à meia altura dos espectros de emissão, bem como o limiar de operação (linha tracejada vermelha), para a concentração $6,2 \times 10^{10}$ partículas/mL quando bombeada com feixe homogêneo.	108
Figura 49: Evolução da intensidade (curva preta), largura à meia altura (curva azul) dos espectros de emissão e o limiar de operação (linha tracejada vermelha) para a concentração $6,2 \times 10^{10}$ partículas/mL quando bombeada com feixe desordenado.	109
Figura 50: Intensidade de emissão e FWHM em função da fluência de excitação para RLs bombeados por padrões de luz (a), (b) e (c) homogêneo e (d), (e) e (f) desordenado, nas concentrações de espalhadores de: $7,7 \times 10^9$; $1,5 \times 10^{10}$ e $3,1 \times 10^{10}$ partículas/mL.....	110
Figura 51: (a) Limiar de fluência e (b) Intensidade RL em função da concentração de partículas quando excitado pelo feixe de luz homogêneo e desordenado.	111
Figura 52: (a) Histograma de tamanho das nanopartículas e (b) espectro de extinção de um coloide contendo nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ suspensas em etanol. A espessura da cubeta foi de 2,0 mm.	122
Figura 53: Simulações dos espectros de eficiência de extinção, absorção e espalhamento para partículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ suspensas em etanol, com núcleo de 410 nm de diâmetro e espessura da casca de 50 nm.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores calculados do livre caminho médio de transporte (l_t).	80
Tabela 2: Valores para as distâncias (L) totais de propagação dos fótons no meio espalhador, o tempo de residência do fóton e o número de eventos de espalhamento para as quatro concentrações de espalhadores.	98
Tabela 3: Valores para o livre caminho médio de transporte l_t e de espalhamento $l_e = l_t/2$ obtidos para as quatro concentrações de partículas espalhadoras quando padrões de <i>speckles</i> foram usados para excitar as amostras na técnica de cone de retroespalhamento.....	101
Tabela 4: Valores para as distâncias (L) totais de propagação dos fótons no meio espalhador, o tempo de residência do fóton e o número de eventos de espalhamento para as quatro concentrações de espalhadores, na configuração experimental que usa padrões de <i>speckles</i> na excitação.	103

LISTA DE ABREVIATURAS

- LASER – amplificação de luz por emissão estimulada de radiação (do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*)
- RL – laser aleatório (do inglês *Random Laser*)
- LIDAR - detecção de luz e alcance (do inglês *Light Detection and Ranging*)
- FWHM – largura à meia altura (do inglês *Full Width at Half Maximum*)
- ULL – nível de laser superior (do inglês *Upper Lasing level*)
- LLL – nível de laser inferior (do inglês *Lower Lasing Level*)
- LED – diodo emissor de luz (do inglês *Light-Emitting Diodo*)
- ASE – emissão espontânea amplificada (do inglês *Amplified Spontaneous Emission*)
- BBL – laser de banda larga (do inglês *Broadband Laser*)
- NBL – laser de banda estreita (do inglês *Narrowband Laser*)
- CMOS – semicondutor de óxido metálico complementar (do inglês, *Complementary Metal-Oxide-Semiconductor*)
- R6G – Rodamina 6G
- CCD - dispositivo de carga acoplada (do inglês *Charge-Coupled Device*)

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação (1).....	28
Equação (2).....	28
Equação (3).....	31
Equação (4).....	31
Equação (5).....	31
Equação (6).....	31
Equação (7).....	32
Equação (8).....	32
Equação (9).....	32
Equação (10).....	32
Equação (11).....	32
Equação (12).....	32
Equação (13).....	33
Equação (14).....	33
Equação (15).....	33
Equação (16).....	33
Equação (17).....	33
Equação (18).....	34
Equação (19).....	34
Equação (20).....	43
Equação (21).....	44
Equação (22).....	44
Equação (23).....	45
Equação (24).....	45
Equação (25).....	46
Equação (26).....	53
Equação (27).....	55
Equação (28).....	55
Equação (29).....	56
Equação (30).....	56
Equação (31).....	56
Equação (32).....	56

Equação (33).....	56
Equação (34).....	57
Equação (35).....	57
Equação (36).....	57
Equação (37).....	57
Equação (38).....	57
Equação (39).....	57
Equação (40).....	58
Equação (41).....	58
Equação (42).....	58
Equação (43).....	58
Equação (44).....	58
Equação (45).....	59
Equação (46).....	60
Equação (47).....	60
Equação (49).....	60
Equação (50).....	60
Equação (51).....	61
Equação (52).....	62
Equação (53).....	63
Equação (54).....	64
Equação (55).....	64
Equação (56).....	64
Equação (57).....	65
Equação (58).....	65
Equação (59).....	65
Equação (60).....	67
Equação (61).....	67
Equação (62).....	68
Equação (63).....	69
Equação (64).....	71
Equação (65).....	71
Equação (66).....	71

Equação (67).....	71
Equação (68).....	71
Equação (69).....	72
Equação (70).....	74
Equação (71).....	74
Equação (72).....	74
Equação (73).....	76
Equação (74)	77
Equação (75).....	81
Equação (76).....	91
Equação (77).....	92
Equação (78)	92

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
2.1	BREVE INTRODUÇÃO	25
2.2	LASERS: COMPONENTES E FUNCIONAMENTO.....	25
2.2.1	Cavidade óptica e Limiar laser	27
2.2.2	Equações de taxa.....	31
2.2.2.1	Ação laser em sistemas de três e quatro níveis	35
2.3	LASER DE CORANTES	36
2.3.1	Fluorescência e fosforescência	38
2.4	LASER ALEATÓRIO	40
2.4.1	Espalhamento de luz por partículas	43
2.4.1.1	Espalhamento Rayleigh	43
2.4.1.2	Espalhamento Mie	45
2.4.1.3	Óptica geométrica	46
2.4.2	Regimes de realimentação óptica em lasers aleatórios	47
2.5	PADRÕES DE <i>SPECKLES</i> E A COERÊNCIA EM LASERS	49
2.5.1	Estatística de primeira ordem.....	54
2.5.2	Estatística de segunda ordem	59
3	ESTUDO DA PROPAGAÇÃO DE FÓTONS EM MEIOS ESPALHADORES	62
3.1	BREVE INTRODUÇÃO	62
3.2	FUNDAMENTOS DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO E DIFUSÃO DA LUZ.....	64
3.2.1	Localização da luz.....	67
3.3	MEDIDA DO LIVRE CAMINHO MÉDIO DE TRANSPORTE.....	68
3.3.1	A técnica de retroespalhamento coerente	70
3.3.2	Arranjo experimental	74

3.3.3	Resultados e discussões	77
4	LUZ DESORDENADA PARA OTIMIZAÇÃO DE LASERS ALEATÓRIOS	84
4.1	BREVE INTRODUÇÃO	84
4.2	GERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PADRÕES DE <i>SPECKLES</i>	87
4.3	MEDIDA DA DISTÂNCIA DE PROPAGAÇÃO E TEMPO DE RESIDÊNCIA DOS FÓTONS EM MEIOS ESPALHADORES	90
4.3.1	Arranjo experimental e software de análise.....	92
4.3.2	Resultados e discussões	96
4.4	EFICIÊNCIA DE LASERS ALEATÓRIOS BASEADOS EM PARTÍCULAS DE TiO ₂ @SiO ₂ EM RODAMINA BOMBEADOS COM FEIXES DE LUZ DESORDENADA.....	104
4.4.1	Arranjo experimental	104
4.4.2	Resultados e discussões	107
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	113
	REFERÊNCIAS.....	115
	APÊNDICE A - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS ESPALHADORAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM CASCA DE SÍLICA	121

1 INTRODUÇÃO

O LASER (acrônimo para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) é um sistema que permite a amplificação de radiação luminosa (luz) por meio de múltiplos processos de emissão estimulada que ocorrem em um meio de ganho (meio capaz de alcançar a inversão de população). O primeiro LASER, cujo meio ativo era um cristal de rubi, foi desenvolvido em 1960 por Theodore Maiman¹, a partir das bases teóricas de Einstein sobre emissão estimulada² e Charles Townes & Arthur L. Schawlow³. Apesar dos processos de absorção e emissão espontânea estarem presentes durante o processo de geração LASER, como o próprio acrônimo sugere, o fenômeno de emissão estimulada é considerado a peça-chave para a geração deste tipo de radiação. A emissão estimulada ocorre quando os elétrons de átomos (ou moléculas) que se encontram num estado excitado, de um material (meio de ganho) com vários níveis de energia, são estimulados a decair para o estado fundamental devido a interação com os fótons provenientes de um campo eletromagnético externo. Desta forma, se a luz emitida de forma estimulada se mantém confinada e continua interagindo com as moléculas do material, de forma a estimular novos decaimentos de elétrons que se encontram no estado excitado (realimentação óptica), haverá uma amplificação da radiação estimulada⁴. Em lasers convencionais, como o desenvolvido por Maiman, o confinamento é realizado devido a uma cavidade (ou ressonador) óptica(o), formada por placas refletivas (ou espelhos) paralelas às extremidades do meio de ganho (meio que emite a radiação). Assim, a ação laser pode ser alcançada quando a amplificação da emissão estimulada for tão abundante que supere as perdas de radiação experimentadas na cavidade, como absorção e espalhamento, por exemplo⁵. Portanto, considera-se como elementos fundamentais para a fabricação de um laser convencional: um meio de ganho, uma fonte de bombeamento externo (que excita o meio de ganho para alcançar a inversão de população) e um ressonador óptico. Maiores detalhes do processo de geração LASER são discutidos no capítulo 2 desta dissertação.

Diferentemente dos lasers convencionais, em que o espalhamento durante o processo de amplificação de radiação (dentro do ressonador óptico) é indesejado, por ser um fator de incremento de perdas, existe um tipo de LASER que faz uso do espalhamento para manter o confinamento da luz no meio de ganho e gerar amplificação. Esse tipo de LASER é conhecido como laser aleatório (RL - do inglês *Random Laser*), proposto teoricamente por Letokhov⁶ em 1968, cuja demonstração experimental foi reportada por Lawandy e colaboradores⁷ em 1994. No trabalho de Lawandy, o espalhamento foi causado pela interação da luz com partículas

nanométricas (250 nm) de dióxido de Titânio (TiO_2) suspensas aleatoriamente numa solução de Rodamina 640 dissolvida em metanol. A Rodamina foi usada como meio de ganho, e as esferas de TiO_2 fazem o papel de partículas espalhadoras que permitem a realimentação óptica a partir dos múltiplos espalhamentos de luz (substituindo o ressonador óptico). Assim, o espalhamento múltiplo permite manter os fótons confinados no meio de ganho, o que permite superar o limiar em que o ganho supera as perdas (principalmente devido a reabsorção do meio de ganho) e, portanto, a amplificar a luz emitida estimuladamente⁴. Desta forma, são considerados como elementos fundamentais dos RLs: o meio de ganho, a fonte de bombeamento externo e um meio que permita os múltiplos espalhamentos de luz (ao invés de um ressonador óptico). Assim, nos RLs, a seção de choque de espalhamento e o grau de desordem do meio espalhador são os parâmetros mais explorados para controlar sua eficiência e desempenho⁸.

Devido ao fato da realimentação óptica dos RLs e dos lasers convencionais serem diferentes, as características da luz emitida por cada um destes sistemas também são diferentes, tal como: monocromaticidade, coerência e direcionalidade⁹. Entre elas, a baixa coerência espacial apresentada pelos RLs tem despertado grande interesse da comunidade científica¹⁰, principalmente para o aperfeiçoamento de sistemas de imagens. Isto se deve ao fato de que quando uma luz coerente sofre espalhamento, as ondas parciais espalhadas interferem umas com as outras, produzindo ruídos luminosos que podem ser prejudiciais para algumas aplicações ópticas, como na construção de sistemas de imagens¹¹. Um tipo de efeito observado pela interferência de múltiplos espalhamentos de fótons coerentes são os chamados padrões de *speckles*. Tais padrões de luz incoerentes possuem uma distribuição espacial de intensidade aleatória que, quando presente em um sistema de construção de imagem, resulta numa imagem com baixa resolução e nitidez¹². Assim, os RLs devido a sua baixa coerência espacial têm sido catalogados como fontes ideais para construção de sistemas de imagens, garantindo imagens livres de *speckles* e com maior resolução¹¹. Sabe-se que a baixa coerência espacial dos RLs está associada a um grande número de modos existentes. Assim, uma característica que é desejada em RLs é o fato de apresentarem um grande número de fótons por volume de coerência (degenerescência). Apesar desta condição ter sido reportada em vários sistemas de RLs, nem sempre é alcançada, como nos casos em que a fonte de excitação externa é representada por um laser com baixa intensidade e baixa taxa de repetição⁸.

Comumente, para modificar e/ou otimizar a performance de RLs, são exploradas novas características do meio de ganho ou meio espalhador. Por exemplo, materiais com alta eficiência quântica (capacidade para converter fótons absorvidos em emitidos) são escolhidos como um melhor meio de ganho. Já para os meios espalhadores, materiais com diferentes seções de

choque de espalhamento podem gerar diferentes características de emissão RL. Isto porque, dependendo do tamanho dos espalhadores, diferentes tipos de espalhamento podem ser induzidos. Para partículas de tamanho comparável (ou menor) ao comprimento de onda da luz incidente, o espalhamento Rayleigh é dominante, enquanto o fenômeno de espalhamento por partículas maiores que o comprimento de onda é melhor descrito pelo espalhamento Mie⁹. Dessa forma, a morfologia, o tamanho e a concentração de partículas espalhadoras podem resultar em RLs mais (ou menos) eficientes e com características diferentes. Apesar do controle das propriedades dos RLs serem realizados principalmente por modificações nos meios materiais, nosso grupo de pesquisa recentemente demonstrou que a resposta dos RLs pode ser modificada por um adequado controle nas características da fonte de bombeamento externo. Por exemplo, foi relatado por Oliveira e colaboradores (2021) que inserindo um grau de aleatoriedade na distribuição de intensidade e dos vetores de onda do feixe que bombeia o meio é possível gerar emissões de RL com maiores intensidades e menor fluência de bombeio, ainda mantendo a baixa coerência e alta degenerescência de fótons, fortalecendo seu potencial de aplicação em sistemas de formação de imagens⁸. Essa aleatoriedade na excitação foi introduzida usando difusores de luz que dão origem a padrões de *speckles*, os quais excitaram o meio. Além disso, Vieira e colaboradores (2021) demonstraram que essa otimização no bombeamento de sistemas RLs pode dar origem a estados acoplados, como o espalhamento Raman estimulado e RL, excitados de forma mais eficiente¹⁰. Portanto, os trabalhos publicados por nosso grupo de pesquisa demonstram que o uso de luz desordenada, oriunda dos padrões *speckles* no bombeamento de RLs, oferecem otimização ao processo de geração RL, garantindo maiores intensidades de emissão e menores limiares de ação laser, bem como a observação de novos fenômenos ópticos induzidos pelos próprios RLs.

Com base nessa motivação, a presente dissertação é dedicada a explorar os fenômenos físicos que deram origem a geração de RLs mais eficientes através do uso dos padrões de luz desordenados. Para isto, foi estudado a distribuição de intensidade dos padrões de *speckles* usados na excitação através das propriedades estatísticas de primeira e segunda ordem, cujas bases teóricas, já apresentadas por¹², serão discutidas no capítulo 2 desta dissertação. Além disso, utilizou-se uma técnica experimental, baseada no arranjo experimental da técnica de cone de retroespalhamento coerente, para medir o livre caminho médio de transporte dos fótons, quando excitados por diferentes padrões (com distribuição de intensidade homogênea e desordenada). Também foram medidos, de forma indireta, a trajetória média total percorrida pelo fóton e o livre caminho médio de espalhamento. De posse dessas informações, foi possível analisar o tempo de residência dos fótons dentro do meio RL e o número de eventos de

espalhamentos sofridos. Finalmente, foram realizados estudos de excitação RL usando luz desordenada com foco em identificarmos a influência da distribuição de intensidade, do tempo de residência dos fótons e do número de eventos de espalhamento no desempenho dos RLs.

A dissertação foi dividida em cinco capítulos, em que, no segundo capítulo é apresentada uma breve introdução à fundamentação teórica sobre a geração laser (em lasers convencionais), sua semelhança e diferenças com lasers aleatórios, bem como a origem dos padrões de *speckles* e suas abordagens estatísticas. No capítulo 3, apresenta-se a técnica do cone de retroespalhamento coerente, seguida pela descrição das adaptações experimentais usadas para as medidas com padrões de *speckles*. O capítulo 4 é dedicado à discussão dos resultados sobre os fenômenos físicos e a otimização do desempenho dos lasers aleatórios quando excitados por padrões de luz desordenada. Por fim, no capítulo 5, apresentamos as conclusões gerais e perspectivas do trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BREVE INTRODUÇÃO

O LASER é um dispositivo que, desde seu desenvolvimento em 1960¹, tem revolucionado a história da ciência por seu imediato potencial de aplicabilidade em diversos setores das ciências básicas e em inúmeras aplicações industriais. Assim, os LASERs se tornaram presentes nas mais diversas aplicações, que vão desde o desenvolvimento de dispositivos usados no cotidiano, tais como o leitor de código de barras¹³, ponteiros de laser⁵, CD e DVD *players*¹⁴ etc., até aplicações nos mais sofisticados setores tecnológicos, como o sistema LIDAR (do inglês *Light Detection and Ranging*) que mede distâncias com grande precisão e é capaz de detectar informações de objetos tridimensionais¹⁵. O grande potencial de aplicação dos LASERs é devido as características únicas da radiação emitida, como, por exemplo: monocromaticidade, coerência, direcionalidade e alta intensidade de emissão. Neste capítulo são discutidos os componentes fundamentais de um LASER, bem como seu princípio de funcionamento que resulta na emissão de luz com as características já mencionadas. Além disso, com um interesse particular, dois tipos de LASERs que usam os corantes como meio de ganho são discutidos, sendo eles um laser de corante convencional e um RL. As similaridades e diferenças entre os LASERs que usam um ressonador óptico ou um meio espalhador para alcançar a realimentação óptica são discutidos com maiores detalhes. Finalmente, discutimos uma breve introdução à análise estatística dos padrões de *speckles* que são gerados ao interagir um laser coerente (convencional) com um meio rugoso, os quais, no âmbito desta dissertação, também são usados para excitar RL de uma forma mais eficiente.

2.2 LASERS: COMPONENTES E FUNCIONAMENTO

O físico e engenheiro Theodore Harold Maiman foi o responsável pelo desenvolvimento experimental do primeiro laser, o qual utilizou um cristal de rubi como meio ativo, uma lâmpada flash de alta potência, como fonte de bombeamento, e duas faces paralelas de prata, revestindo o rubi, como ressonador óptico¹. Estes três elementos mencionados foram primordiais para o processo de geração laser e são discutidos individualmente a seguir.

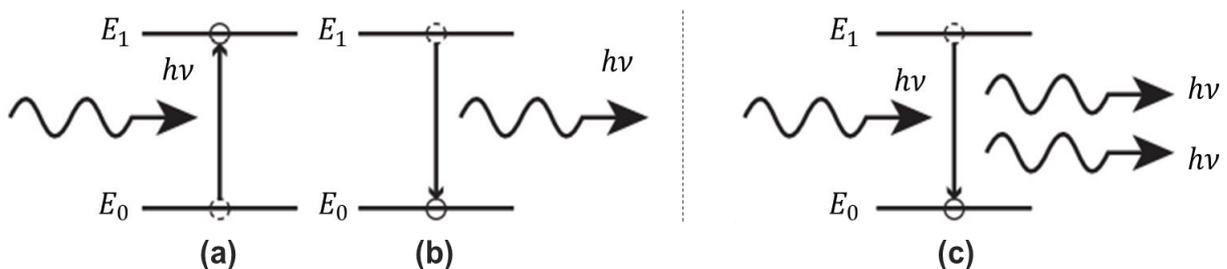
O meio ativo (ou meio de ganho) consiste em um material que apresenta vários níveis de energia, atômico ou molecular, e que ao receber energia de uma fonte externa de bombeamento transfere seus elétrons dos níveis de energia mais baixos (tipicamente, o estado fundamental)

para níveis mais energéticos (estados excitados). Portanto, nesta etapa acontece o primeiro fenômeno físico para geração lasers, chamada de absorção de fótons. Após o processo de absorção de energia da fonte, os elétrons, que se encontram nos estados excitados tendem a decair para os estados com energia mais baixa. O decaimento dos elétrons vem acompanhado de um processo de emissão de energia, que pode ser radiativo, como a emissão espontânea e emissão estimulada, ou não radioativo, como a emissão de calor¹⁶.

A figura 1(a) e 1(b) representa o processo de absorção de radiação seguido pela emissão espontânea. Neste caso, o elétron que, após absorver radiação externa, encontra-se no estado excitado (representado por E_1) decai, com um tempo de decaimento τ , para um nível de menor energia (representado por E_0) emitindo espontaneamente um fóton de energia correspondente à diferença de energia entre os dois estados envolvidos, $h\nu$, onde h é a constante de Planck e ν é diferença de frequência entre os estados E_1 e E_0 . Neste processo radiativo, a radiação gerada não apresenta relação com a direção da radiação usada na excitação e nem coerência com a excitação, pois os fótons são emitidos espontaneamente em direções aleatórias e não possuem uma relação de fase entre si¹⁶.

Por outro lado, a emissão estimulada (figura 1(c)) ocorre quando os elétrons que se encontram no estado excitado interagem com um campo eletromagnético que os estimula a decair para um estado de menor energia, emitindo um fóton adicional idêntico ao do campo incidente. Assim, essa radiação mantém as propriedades da radiação de excitação, tais como a frequência, polarização, fase e vetor de onda (\mathbf{k}), o que caracteriza a luz emitida como coerente¹⁶. Cabe mencionar que devido a emissão estimulada depender da incidência de um campo externo, o decaimento dos elétrons acontece tipicamente em um tempo menor que o da emissão espontânea¹⁷.

Figura 1: Processos de (a) absorção (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada em um modelo de dois níveis de energia.



Já os processos de emissão não radiativos, que não são interessantes para a geração laser, ocorrem devido principalmente a relaxação vibracional, onde o elétron perde energia para o meio circundante através de colisões, por exemplo, com as moléculas que compõem o meio de ganho¹⁸.

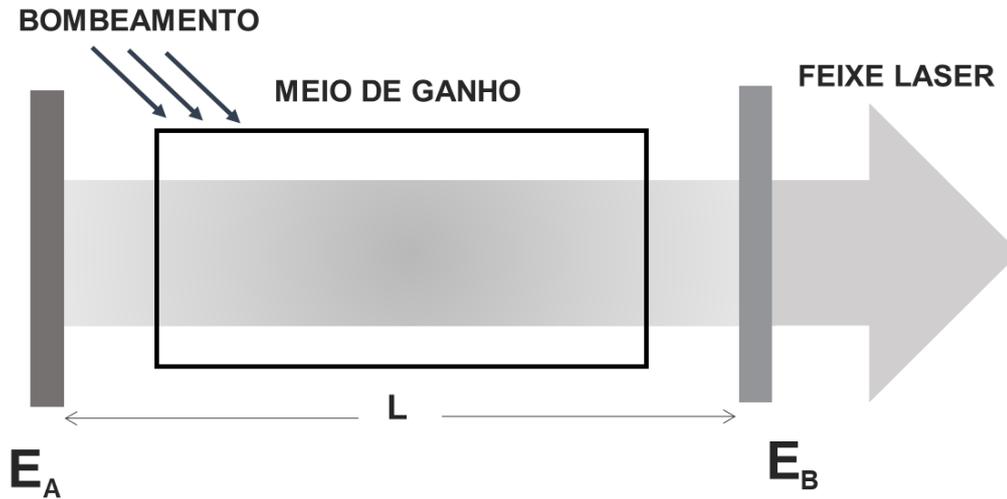
Apesar dos fenômenos discutidos até aqui serem os que dão origem a emissão laser, é apenas com a amplificação da emissão estimulada que a ação laser, de fato, ocorre. Para isto, é comum colocar o meio de ganho dentro de uma cavidade óptica, ou ressonador óptico, responsável por devolver a radiação emitida para o meio de ganho. Desta forma, é possível que mais elétrons, que se encontrem no estado excitado, sejam estimulados a decair e, conseqüentemente, emitir mais fótons idênticos, o que resulta em uma amplificação da luz. A magnitude da amplificação depende da população de elétrons no estado excitado, a qual é essencial que seja superior à população do estado de menor energia envolvido na transição, garantindo uma inversão de população⁴. A fronteira de quando a amplificação é igual às perdas sofridas pela cavidade é chamada de limiar de operação. Quando essa amplificação é grande o suficiente ao ponto de superar as perdas dentro da cavidade (principalmente devido a absorção ou espalhamento), ocorre a emissão de luz laser.

2.2.1 Cavidade óptica e Limiar laser

Em um laser convencional, a realimentação, que permite a amplificação de radiação, é proporcionada pela cavidade óptica. O tipo de cavidade mais simples é conhecido como Fabry-Perot, e consiste em dois espelhos planos paralelos de alta qualidade, sendo um deles totalmente refletivo (E_A) e o outro parcialmente (E_B), separados por uma distância L , envolvendo o meio de ganho, como mostra a figura 2. Os espelhos da cavidade refletem a luz emitida pelo meio de volta a ele, realimentando o sistema e, assim, permitindo que a emissão estimulada seja amplificada pelas múltiplas idas e vindas que atravessam o meio de ganho. Porém, alguns mecanismos causam perdas de intensidade durante a amplificação, o que prejudica a ação laser.

As perdas mais comuns são devido a transmissão de uma fração de luz pelo espelho parcialmente refletivo, que é necessário para a saída da luz da cavidade. Além disso, possíveis reflexões imperfeitas de ambos os espelhos, transições para alguns níveis excitados mais altos e espalhamento no meio de ganho também formam parte das causas que produzem perdas dentro da cavidade⁵. Desta forma, haverá uma competição entre a amplificação da emissão estimulada (ganho) e as perdas dentro da cavidade.

Figura 2: Esquema da cavidade óptica de um laser convencional. E_A e E_B representam espelhos totalmente e parcialmente refletivos, respectivamente.



Fonte: A autora, 2023.

Logo, a ação laser ocorrerá apenas quando seja superado um limiar de operação do laser (*threshold*), que é definido como a fronteira de quando o ganho é igual às perdas da cavidade, sendo descrita por¹⁶:

$$R_1 R_2 e^{\gamma L} e^{-\alpha L} = 1, \quad (1)$$

em que R_1 e R_2 são as refletividades dos espelhos, L o comprimento da cavidade e γ e α são os coeficientes de ganho e extinção, respectivamente.

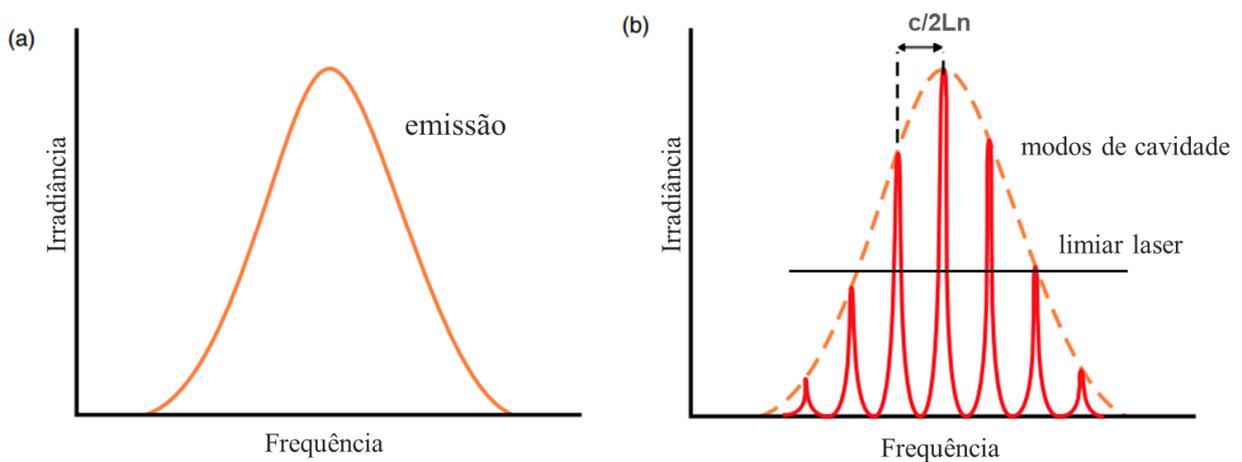
Quanto ao processo que leva à amplificação da emissão estimulada, as ondas que permanecem confinadas e viajam paralelas ao eixo da cavidade, ao serem refletidas pelos espelhos, sofrem interferência umas com as outras após uma volta completa. Assim, forma-se modos longitudinais com frequências bem definidas que são amplificadas, resultando na amplificação das frequências ressonantes. Esse processo define uma das principais características de um laser, que é a monocromaticidade. Tais modos obedecem a condição de que um número semi-inteiro de um comprimento de onda deve caber no comprimento L da cavidade¹⁹, ou seja:

$$m_c = \frac{L}{\lambda_m/2} = \frac{2L}{\lambda_m}, \quad (2)$$

em que m_c é um inteiro, L é o comprimento da cavidade e λ_m é o comprimento de onda do modo.

Enquanto a emissão do meio de ganho, sem a presença da cavidade, apresenta um espectro contínuo e uma ampla largura de banda, a emissão de um laser (com cavidade) é composta por um conjunto de modos, com uma separação entre eles de $\frac{c}{2Ln}$, em que c é a velocidade da luz no vácuo e n é o índice de refração do meio da cavidade¹⁹, como pode ser visto na figura 3. Em casos nos quais essa separação é muito pequena, os modos se superpõem, resultando num espectro de emissão contínuo ou quasi-contínuo¹⁶.

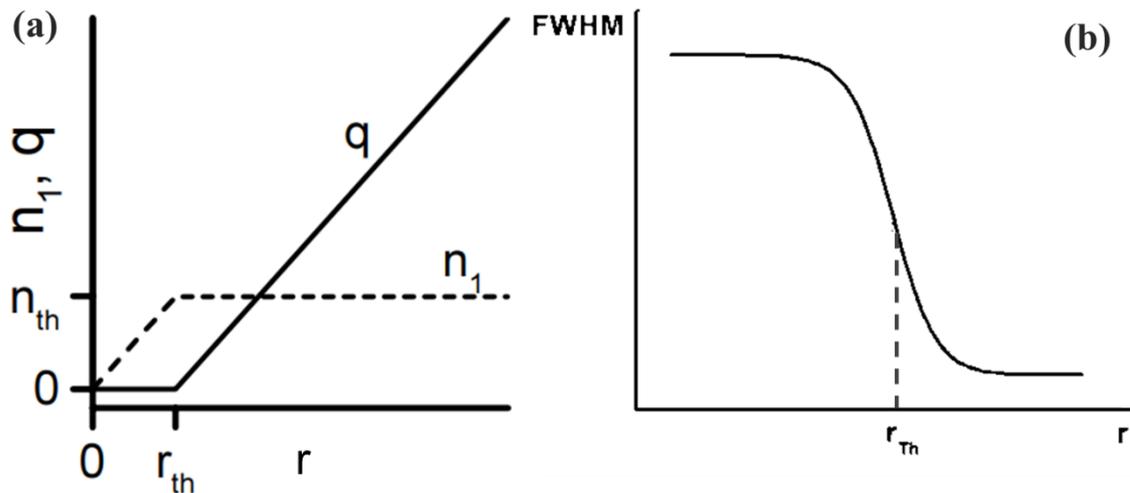
Figura 3: (a) Curva característica de emissão. (b) Emissão de um laser convencional (com cavidade óptica). Apenas os modos de cavidade acima do limiar podem se propagar.



Fonte: Adaptado de TILLEY, 2011.

A eficiência dos modos ressonantes na saída da cavidade depende fortemente da taxa de bombeamento da fonte de excitação (r). Se a taxa de bombeamento é baixa, não há população suficiente no estado excitado para produzir emissão estimulada significativa, portanto, temos pouco ganho. Neste caso, a emissão espontânea é o efeito dominante e a ação laser não é induzida. Pelo contrário, se a taxa de bombeamento (r) for alta, superando o limiar de operação (r_{th}), a inversão de população (N_1), e, conseqüentemente, um abrupto crescimento do número de fótons (q) nos modos são alcançados, como representado na figura 4(a). Assim, um conjunto de modos pode ser amplificado e passa a operar como laser.

Figura 4: (a) Dependência do número de fótons (q) nos modos e inversão de população (n_1) com a taxa de bombeamento (r). n_{th} é o valor de n_1 a partir do qual o sistema opera como laser e r_{th} é o valor da taxa de bombeamento para a qual esse limiar é atingido. (b) Largura à meia altura (FWHM) do espectro de emissão do meio de ganho em função da taxa de bombeamento.



Fonte: Retirados de SOEST, 2001 e SANTOS, 2011.

Destaca-se que acima do limiar de operação (r_{th}), os modos têm uma alta eficiência. Assim, apenas os modos em torno do máximo do espectro de emissão do meio de ganho são os que formam parte do feixe laser [figura 3(b)]¹⁶. Portanto, abaixo do limiar de operação temos um espectro amplo, constituído por todos os modos dentro da cavidade. Entretanto, conforme a taxa de bombeamento é aumentada, observa-se uma diminuição da largura à meia altura (FWHM - do inglês *full width at half maximum*) do espectro, como observado na figura 4(b).

Isto é, devido a seleção de apenas os modos que vencem o limiar de operação, o espectro estreita-se acima de r_{th} , e passa a ter uma largura constante acima do limiar.

Cabe mencionar que, diferente do processo de emissão espontânea, a emissão estimulada e a amplificação da emissão estimulada, que dão origem ao laser, são processos coerentes. Isto é, existe uma relação de fase bem definida entre os fótons gerados pela emissão estimulada. A propriedade de coerência nos lasers é definida com base nos domínios espacial e temporal. Assim, define-se que quando duas ondas, provenientes de um mesmo campo eletromagnético, possuem uma relação de fase constante entre si, e se a diferença de fase for igual a zero, temos uma onda com perfeita coerência espacial. Já quando as duas ondas mantêm essa diferença de fase em qualquer tempo, t e $t + \Delta t$, o campo terá perfeita coerência temporal⁵. A propriedade de alta coerência espacial e temporal nos lasers é essencial para aplicações em espectroscopia a laser, metrologia e holografia¹⁰.

2.2.2 Equações de taxa

Com o intuito de estudar a evolução do número de fótons nos modos da cavidade e as densidades de população dos níveis envolvidos nas transições de energia atômicas, ou moleculares, são utilizadas as equações de taxa²⁰. Em um sistema de dois níveis (como o da figura 1), a taxa de absorção de energia para uma transição do estado fundamental para o primeiro estado excitado, W_{01} , é proporcional ao coeficiente de absorção (B_{01}) e à densidade de energia espectral [$\rho(\nu)$], da seguinte forma¹⁶:

$$W_{01} = B_{01}\rho(\nu), \quad (3)$$

em que $\rho(\nu)$ corresponde ao número de fótons de energia $h\nu$ por unidade de volume do campo de radiação. Por outro lado, a taxa de decaimento de emissão espontânea não depende de um campo de radiação externo e é dada por:

$$W_{10} = A_{10}, \quad (4)$$

em que A e B são conhecidos como os coeficientes de Einstein²⁰. Assim, a taxa de decaimento do estado excitado para o estado fundamental é dada pela taxa de decaimento por emissão estimulada e a taxa de decaimento espontâneo, a qual pode ser escrita como:

$$W_{10} = B_{10}\rho(\nu) + A_{10}, \quad (5)$$

em que B_{10} é o coeficiente de emissão estimulada, $\rho(\nu) = qh\nu\delta(\omega - \omega_l)$ representa uma radiação monocromática de frequência ω_l , ressonante com a transição entre o estado fundamental e excitado, e A_{10} é o coeficiente de emissão espontânea, igual ao inverso do tempo de decaimento do elétron, $\frac{1}{\tau} = \Gamma$. Os subscritos 01 e 10 dos coeficientes referem-se às transições dos estados fundamental para o excitado, e do estado excitado para o fundamental, respectivamente.

Portanto, a taxa de variação da densidade de população (N_1) e a taxa de variação do número de fótons dentro da cavidade (q) são dadas por:

$$\frac{dN_1}{dt} = r - qh\nu B_{10}N_1 + \Gamma N_1, \quad (6)$$

$$\frac{dq}{dt} = -\alpha_c q + qh\nu B_{10} N_1 + \beta \Gamma N_1, \quad (7)$$

em que r é a taxa de bombeamento, α_c é o coeficiente de perda no interior da cavidade e β é a fração de fótons da emissão espontânea que contribui para a ação laser.

Considerando um sistema em equilíbrio térmico com o campo de radiação, a distribuição de população $N_i(E_i)$, é dada pela distribuição de Boltzmann, da forma²⁰:

$$N_i = N \frac{g_i}{Z} e^{\frac{-E_i}{k_B T}}, \quad (8)$$

em que $Z = \sum_i g_i e^{\frac{-E_i}{k_B T}}$ é a função de partição que atua como fator de normalização e $N = \sum_i N_i$ é o número total de todos os átomos (ou moléculas) por unidade de volume que é distribuído entre todos os níveis de energia E_i , g_i é o número de subníveis degenerados dos respectivos níveis energéticos, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Usando a equação 8 para os estados fundamental e excitado podemos deduzir que:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{\frac{-h\nu}{k_B T}}. \quad (9)$$

Em campos estacionários, a taxa de absorção total deve ser igual à taxa de emissão total, considerando os níveis fundamental (0) e excitado (1) e os respectivos estados degenerados desses níveis, temos¹⁶:

$$N_1 W_{10} = N_0 W_{01}, \quad (10)$$

$$B_{10} g_1 = B_{01} g_0. \quad (11)$$

Logo, substituindo a equação 11 na equação 10, obtemos uma expressão para a razão entre as populações de ambos os níveis, dada por:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \frac{1}{\left(1 + \frac{A_{10}}{B_{10}\rho(\nu)}\right)}, \quad (12)$$

que ao igualar as equações 9 e 12, e isolar $\rho(\nu)$, chegamos na equação que descreve a densidade de energia espectral, da forma:

$$\rho(\nu) = \frac{A_{10}}{B_{10}} \frac{1}{\frac{h\nu}{e^{k_B T}} - 1}. \quad (13)$$

Comparando os coeficientes da equação 13 com a lei de Planck para a densidade de energia espectral $\rho(\nu)$ do campo de radiação térmica, dada por²⁰:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{1}{\frac{h\nu}{e^{k_B T}} - 1} h\nu, \quad (14)$$

obtemos a relação entre os coeficientes de Einstein, dados por²⁰:

$$A_{10} = pB_{10}, \quad (15)$$

em que $p = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$ é o número de modos da cavidade, e está relacionado com a fração de fótons da emissão espontânea β que contribui para a ação laser, através de:

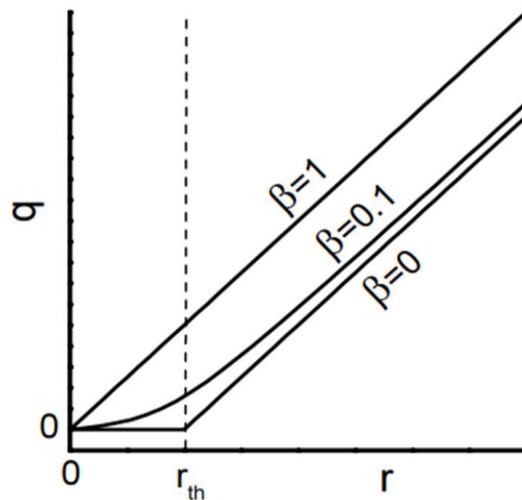
$$\beta = \frac{1}{p}. \quad (16)$$

Em geral, β é um número entre 0 e 1 que revela o quão definido o limiar de operação laser é. Como pode ser visto na figura 5, para um $\beta = 0$, abaixo do limiar, o número de fótons é zero. Enquanto acima do limiar, q cresce linearmente, sendo proporcional à diferença entre a taxa de bombeamento e o limiar de operação. Por outro lado, para $\beta = 1$, o número de fótons cresce de forma linearmente proporcional apenas à taxa de bombeamento. Finalmente, quando $0 < \beta < 1$, conforme seu valor se aproxima de 1, menor é o limiar de operação⁴, como mostrado na figura 5.

Numa outra abordagem, ao substituir β (da equação 16) e isolar o número de fótons (q) na equação 7, bem como a densidade de população (N_1) da equação 6, sob a condição estacionária de $\frac{dN_1}{dt} = 0$ e $\frac{dq}{dt} = 0$, concluímos, respectivamente⁵:

$$q = \frac{N_1}{\frac{\alpha c}{B_{10} h\nu} N_1}, \quad \text{e} \quad N_1 = \frac{r}{qB_{10}h\nu + \Gamma}. \quad (17)$$

Figura 5: Número de fótons (q) em função da taxa de bombeamento (r).



Fonte: Retirado de SOEST, 2001.

Devido ao fato que abaixo do limiar de operação a taxa de decaimento por emissão estimulada é muito menor do que a taxa de decaimento por emissão espontânea, $qB_{10}h\nu \ll \Gamma$, podemos reescrever a equação 17, como⁴:

$$q = \frac{N_1}{N_{th} - N_1}, \quad \text{e} \quad N_1 = \frac{r}{\Gamma}, \quad (18)$$

com $N_{th} = \frac{\alpha_c}{B_{10}h\nu}$ sendo o limiar de inversão de população, também chamado de saturação de ganho. Antes da inversão de população ser atingida, o número de fótons se torna muito grande na cavidade e a saturação começa a afetar a inversão⁴ assim que $qB_{10}h\nu \sim \Gamma$.

Pelo contrário, acima do limiar de operação, o número de fótons na cavidade é muito grande ($q \gg 1$), portanto a equação 18 torna-se:

$$q = p \left(\frac{r}{r_{th}} - 1 \right), \quad \text{e} \quad N_1 = N_{th} = \frac{\alpha_c}{B_{10}h\nu}. \quad (19)$$

Quando N_1 atinge N_{th} ocorre o limiar de operação $r_{th} = \frac{\Gamma \alpha_c}{B_{10}h\nu}$.

Cabe mencionar que as relações apresentadas nas equações 18 e 19 podem ser observadas graficamente na figura 4(a), nas condições abaixo e acima do limiar de operação de um laser.

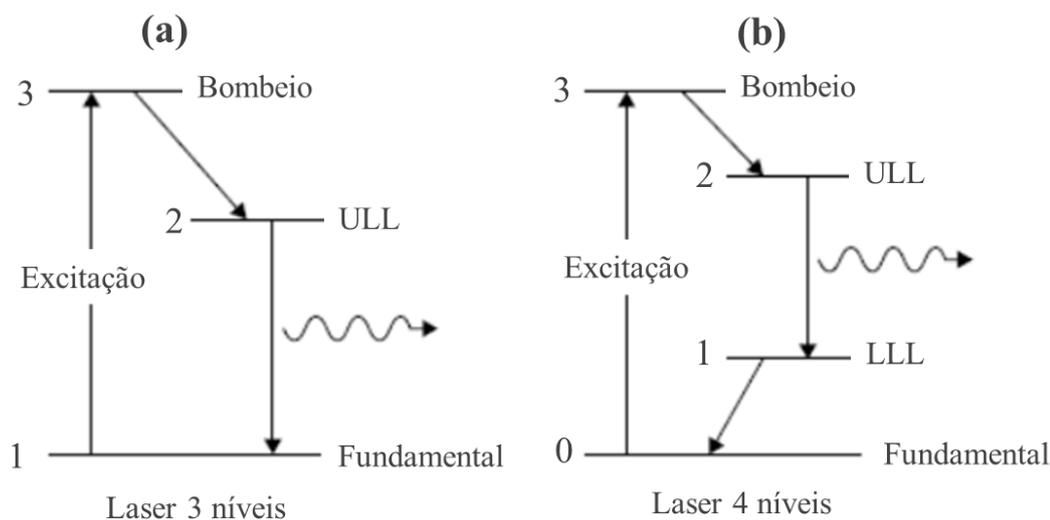
2.2.2.1 Ação laser em sistemas de três e quatro níveis

Apesar das equações de taxa, para o sistema de dois níveis, apresentarem uma adequada (e simples) explicação para os fenômenos observados durante a geração laser, essa análise não pode ser utilizada para descrever a ação laser. Isto porque num sistema de dois níveis, devido à saturação, só é possível igualar as populações dos dois estados envolvidos⁴. Portanto, a inversão de população necessária para a ação laser, mencionada na subseção anterior, não pode ser alcançada.

O problema da saturação é resolvido usando modelos que considerem meios ativos com mais níveis de energia, como o da figura 6. Num sistema de três níveis, representado na figura 6(a), os elétrons absorvem a energia de bombeamento e são excitados para o nível mais alto de energia. Após isso, eles decaem não-radioativamente para o nível de energia chamado de *Upper Lasing Level (ULL)*. Finalmente, as transições laser ocorrem entre este nível e o nível fundamental. Deve-se mencionar que nestes tipos de meios, a inversão de população em ULL é alcançada devido a transição de $3 \rightarrow 2$ ocorrer com um decaimento mais rápido que a transição de $2 \rightarrow 1$, pois o nível 3 tem um tempo de vida curto comparado ao nível ULL¹⁷. O cristal de Rubi, utilizado no desenvolvimento do primeiro laser, é um exemplo de meio ativo conhecido que possui um sistema de três níveis de energia²¹, cuja emissão ocorre em $\lambda = 0.6943 \mu\text{m}$.

Sistemas com meios ativos que apresentam mais de três níveis de participação no processo de geração laser possuem modelagem mais complexa. Por exemplo, a figura 6(b) mostra um sistema de quatro níveis que, semelhante ao processo do sistema de três níveis, os elétrons absorvem a energia de bombeamento e são excitados para o nível mais alto de energia. A transição de interesse, com emissão laser, ocorre entre os níveis ULL e LLL (*Lower Lasing Level*). Neste caso, o nível ULL possui um tempo de vida longo, enquanto o nível LLL tem um tempo de vida curto e decai mais rapidamente para o estado fundamental. Dessa forma, uma inversão de população é alcançada quase que instantaneamente, o que implica no ganho óptico¹⁷. Como exemplo de um sistema de 4 níveis temos o laser de Nd:YAG (granada de ítrio e alumínio dopado com neodímio trivalente), que possui um comprimento de onda de saída de $\lambda = 1.0641 \mu\text{m}$ e é um dos LASERs mais utilizados atualmente²¹. Entretanto, vários LASERs de corantes também podem ser modelados por sistemas de 4 níveis, com importantes aplicações em diversos setores devido a sua capacidade de emitir radiação desde o ultravioleta ao infravermelho próximo, dependendo do tipo de corante usado como meio de ganho.

Figura 6: Diagrama de níveis de energia para explicar o funcionamento de sistemas lasers. Representação de um sistema com (a) três níveis e (b) com quatro níveis de energia.



Fonte: Adaptado de ALBRECHT, 2015.

2.3 LASER DE CORANTES

Os lasers de corante são chamados dessa forma por ser utilizado corantes como meio de ganho. Os corantes utilizados são constituídos por moléculas orgânicas fluorescentes, mais comumente na fase líquida, isto é, diluídos em solventes como a água, etanol, metanol, hexano, ciclohexano, ciclodextrina, etc¹⁴. Por outro lado, existem reportes de corantes usados nas fases sólida ou vapor para geração laser²². Entre os corantes mais utilizados, temos os que pertencem às classes de: polimetina, as quais possuem larguras espectrais de emissão em torno de 700 nm - 1500 nm¹⁸, xanteno em torno de 400 nm - 700 nm¹⁸ e a cumarina que opera entre 490 nm e 620 nm¹⁴. Este tipo de laser também necessita de uma cavidade óptica para sua realimentação e, geralmente, utilizam um laser convencional como fonte de excitação externa. Os lasers de corante oferecem uma ampla largura espectral, possibilitando a sintonização da faixa de comprimentos de onda e permitindo uma versatilidade para determinadas investigações de sistemas ópticos. Por exemplo, lasers de corante têm sido importantes para o estudo de espectroscopia de saturação²², terapia fotodinâmica⁵, diagnóstico e tratamento de câncer²³ e monitoramento de poluição industrial²⁴, entre muitas outras aplicações.

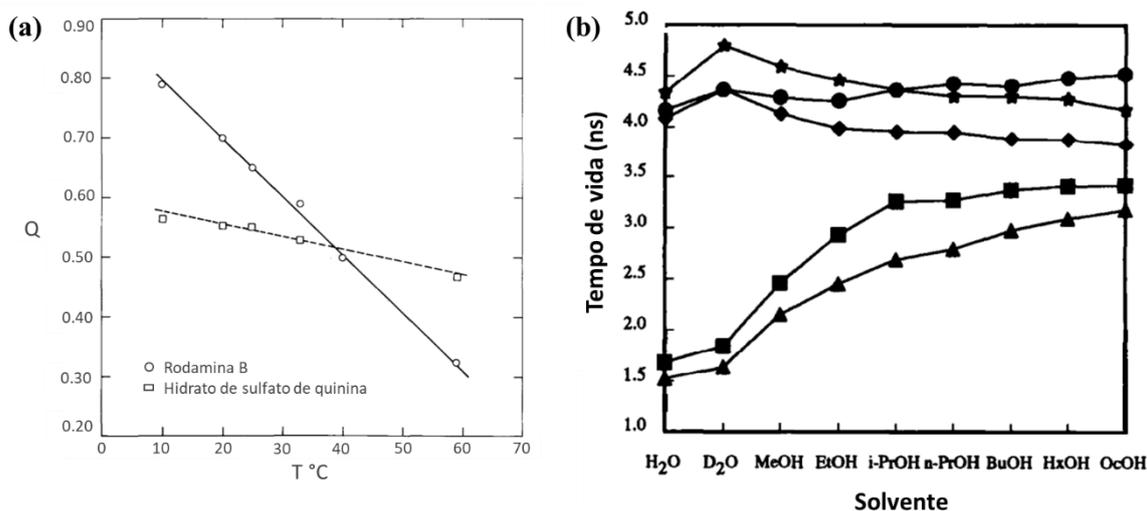
Na escolha do corante como meio de ganho, as regiões espectrais de absorção e emissão são relevantes, pois, geralmente, elas ocorrem em torno de um determinado comprimento de onda máximo, formando uma curva de sintonização¹⁴. Cabe ressaltar que corantes com bandas

de emissão e absorção muito superpostas podem produzir baixa eficiência de geração laser, devido ao efeito de reabsorção de radiação pelo meio⁴.

Uma das propriedades mais importantes para a seleção dos corantes (ou de qualquer material fotoluminescente) a serem usados como meio de ganho é a sua eficiência quântica, que é definida como a razão entre o número de fótons emitidos e o número de fótons absorvidos¹⁸. Assim, quanto mais próximo esta razão estiver de um valor unitário, mais eficiente é o corante para a geração laser. O tempo de vida da fluorescência é uma propriedade igualmente importante para a seleção do corante a ser usado como meio de ganho. Tipicamente, o tempo de vida dos corantes reportados com meio laser são da ordem de 10^{-9} segundos.²⁵ Entretanto, a eficiência quântica e o tempo de vida dos corantes podem ser susceptíveis a alguns parâmetros externos, como a temperatura e meio circundante.

A figura 7(a) mostra a dependência da eficiência quântica (Q) em função da temperatura para a rodamina B e o hidrato de sulfato de quinina, que são exemplos de moléculas fluorescentes. A diminuição da eficiência quântica com o aumento da temperatura é atribuída a degradação das moléculas²⁶, especialmente para o corante rodamina B. Por outro lado, Magde, et al. relataram a variação no tempo de vida de fluorescência de alguns corantes da classe xanteno para diferentes solventes, listados do mais polar para o menos polar²⁷. Os resultados, representados na figura 7(b), revelam a forte influência que alguns corantes podem sofrer ao variar o solvente em que são diluídos.

Figura 7:(a) Variação com a temperatura (T) da eficiência quântica (Q) de fluorescência da rodamina B e hidrato de sulfato de quinina. (b) Variação do tempo de vida dos corantes em função de diferentes solventes (respectivamente na ordem do mais polar para o menos polar): ★, Rodamina 101; ●, Fluoresceína; ◆, Rodamina 6G; ■, íon dipolar Rodamina B (RB^{\pm}); ▲, cátion Rodamina B (RB^+).



Fonte: Retirados de KUBIN, 1983 e MAGDE, 1999.

2.3.1 Fluorescência e fosforescência

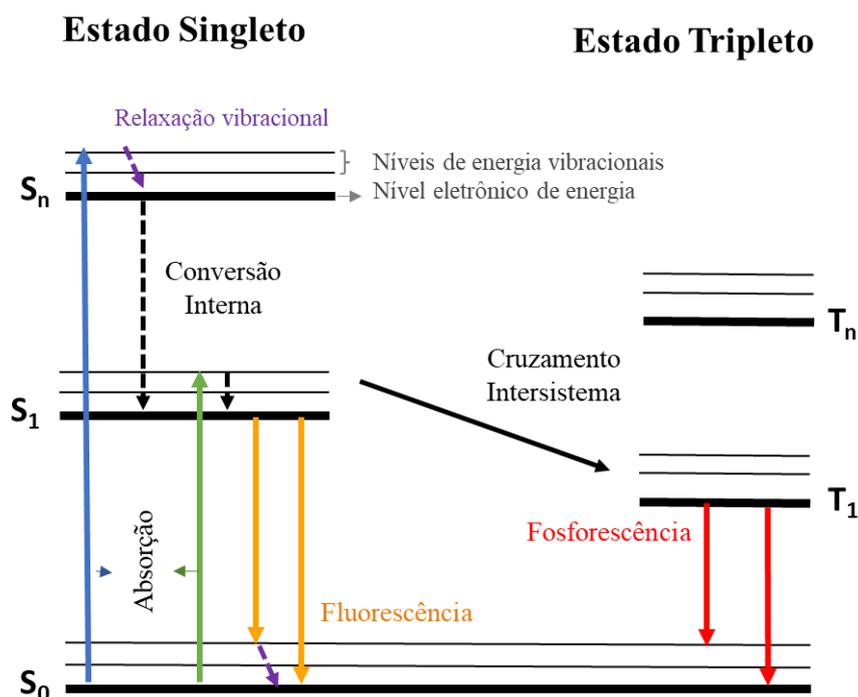
A fluorescência e a fosforescência são casos particulares da emissão luminescente e representam os fenômenos ópticos fundamentais para a escolha de corantes como meio de ganho. A diferença entre a fluorescência e a fosforescência depende da natureza do estado excitado, que são classificados de acordo com a orientação de spin do elétron²⁵. Quando a orientação do spin do elétron excitado para um orbital de maior energia é preservada, tem-se o estado excitado singleto. Porém, quando o spin do elétron promovido é invertido, tem-se o estado excitado tripleto²¹.

A fluorescência ocorre no estado excitado singleto: quando os átomos do material, previamente excitados desde o estado fundamental (também singleto), retornam para o estado de mais baixa energia, emitindo fótons no processo. Este é o processo de emissão de luz que foi discutido nas seções anteriores. Na fluorescência é comum observar taxas de emissão em torno de 10^8 s^{-1} e tempos de vidas na ordem de 10^{-9} segundos.²⁵ Porém, a característica principal que diferencia a fluorescência da fosforescência é que os materiais fluorescentes deixam de emitir luz assim que a fonte de excitação para de fornecer energia.

Por outro lado, a fosforescência ocorre desde o estado excitado tripleto. A transição deste estado excitado para o estado fundamental não é permitida quanticamente e por este motivo seu tempo de vida é longo, da ordem de milissegundos²¹. Sua taxa de emissão é da ordem de 10^3 s^{-1} .²⁵ Desta forma, como a transição ocorre muito lentamente, o material fosforescente continua a emitir luz, por um determinado tempo, mesmo após a excitação ter sido interrompida.

Os fenômenos de fluorescência e fosforescência estão representados pelo diagrama de Jablonski, na figura 8. Os estados fundamental, primeiro excitado e n-ésimo excitado são descritos por S_0 , S_1 e S_n , respectivamente. Em cada um dos níveis energéticos eletrônicos (linhas horizontais grossas) pode existir um conjunto de níveis energéticos vibracionais (linhas horizontais finas).

Figura 8: Diagrama de Jablonski.



Fonte: Adaptado de LAKOWICZ, 2006.

Os vários processos e transições são representados pelas setas coloridas e descritas pelas cores que as correspondem. De forma breve, os elétrons inicialmente encontram-se em um estado, comumente, de menor energia (S_0). Ao interagir com a radiação, os elétrons dos átomos (ou das moléculas) podem absorver fótons provenientes da radiação incidente e atingir um estado singlete de maior energia (seja S_1 ou S_n). A transição singlete-singlete do estado S_0 para S_1 (seta verde) ou S_0 para S_n (seta azul), depende da energia do fóton incidente. Após um determinado tempo, os elétrons retornam para seu estado de menor energia (estado com maior estabilidade) através de decaimentos radiativos (linhas verticais sólidas) e não radiativos (linhas verticais tracejadas). Assim, após a absorção, os elétrons dissipam energia por meio de processos não radiativos como a vibração ou relaxação, podendo decair através do processo de conversão interna. Consecutivamente, se os elétrons que se encontram no estado S_1 decaem radiativamente para o estado S_0 (ou para algum nível vibracional do estado fundamental), ocorre o fenômeno de fluorescência (seta laranja). Entretanto, se o decaimento passa pelo processo de cruzamento intersistema, no qual a molécula parte de S_1 para o primeiro estado tripleto (T_1) e decai para o estado singlete S_0 , ocorre o fenômeno de fosforescência. Sendo assim, a principal diferença entre

fluorescência e fosforescência, além do tempo de vida do elétron, é o envolvimento dos estados eletrônicos com spin diferente, sendo um decaimento singleto-singleto para a fluorescência e tripleto-singleto para a fosforescência.

Cabe mencionar que o comprimento de onda da radiação emitida é sempre maior (possui menor energia) que o comprimento de onda da radiação de excitação, devido às conversões internas não radioativas que ocorrem entre a excitação e a emissão.

2.4 LASER ALEATÓRIO

Proposto teoricamente em 1968 por Letokhov, os lasers aleatórios (RLs) são fontes de radiação versáteis que, assim como os lasers convencionais, dependem de uma fonte de excitação externa, um meio ativo que oferece ganho óptico e um mecanismo que forneça realimentação ao sistema⁷. A fonte de excitação externa usada para excitar RL é, geralmente, um laser com cavidade (convencional) que opera no regime pulsado, emitindo pulsos com alta energia e baixa taxa de repetição^{4,28}. Tais condições são requeridas para excitar RL com boa eficiência. Entretanto, RLs excitados com lasers CWs (contínuos)²⁹ e descargas elétricas³⁰ já têm sido reportados na literatura.

Quanto aos meios de ganho, os mais usados para excitar RLs são os corantes e semicondutores⁹. Por exemplo, RLs usando como meio ativo os corantes Rodamina, Cumarina, LDS têm sido reportados com boa eficiência, emitindo radiação no regime visível^{4,9,16}. Já RL com semicondutores, como o óxido de zinco, são interessantes pela sua emissão no ultravioleta³¹.

Entretanto, o que torna um RL diferente dos lasers convencionais, estudados nas seções anteriores, é, principalmente, como a realimentação óptica é provida ao meio de ganho. Em RLs, as reflexões dos espelhos da cavidade óptica que alimentam o meio são substituídas pelos espalhamentos múltiplos da luz. Tal espalhamento é causado por micro ou nanopartículas, aleatoriamente distribuídas, que mantêm os fótons confinados dentro do meio de ganho³². Essa propagação difusa faz com que os caminhos dos fótons emitidos estimuladamente sejam maiores, contribuindo para a amplificação da luz e a emissão laser.

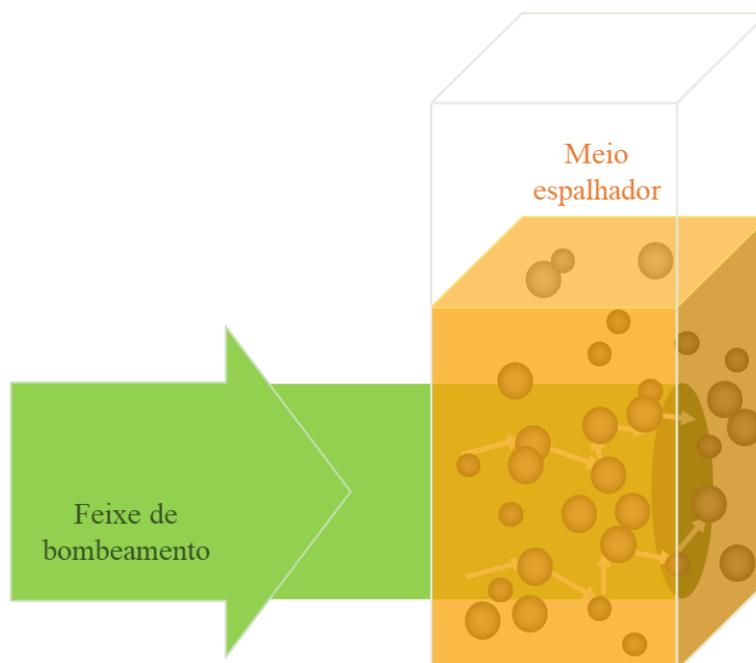
A primeira demonstração experimental de um laser aleatório foi executada por Lawandy e colaboradores⁷, em 1994. Eles verificaram que com o aumento da energia de excitação, após um limiar de intensidade, o espectro de emissão apresenta um estreitamento na largura de linha, além de um incremento na intensidade de emissão³³, corroborando o que foi discutido na figura 4. Neste RL foi utilizado nanopartículas de TiO₂, como partículas espalhadoras, suspensas numa

solução metanólica de rodamina 640, como meio de ganho. Posteriormente, diferentes tipos de materiais têm sido reportados como meios espalhadores para RL, como material poroso³⁴, filmes de polímeros⁹, pós³⁵, soluções coloidais de nanopartículas¹⁶ etc., suspensos em diferentes meios de ganho. Além disso, RLs têm sido reportados em materiais semicondutores, onde eles podem atuar como meio espalhador e meio de ganho, simultaneamente^{9,4}.

A figura 9 ilustra a excitação e propagação dos fótons num laser aleatório constituído por uma solução coloidal de partículas espalhadoras suspensas em um corante. Seu funcionamento comporta-se de forma análoga para outros sistemas de RL citados anteriormente. Tipicamente, um feixe laser (representando o bombeamento externo) incide na amostra coloidal. O corante (meio de ganho) absorve a energia da fonte e emite luz em todas as direções. As partículas (meio espalhador) espalham a luz emitida múltiplas vezes, mantendo a luz confinada no meio por mais tempo. Assim, existe um aumento da probabilidade de emitir mais fótons de forma estimulada, possibilitando a amplificação, caso haja ganho suficiente (inversão de população)⁴.

Em geral, os lasers aleatórios possuem um crescimento maior do número de fótons abaixo do limiar de operação, em comparação com os lasers convencionais¹⁶. Consequentemente, RLs apresentam baixo limiar de operação, sendo este um parâmetro fundamental para a sua caracterização.

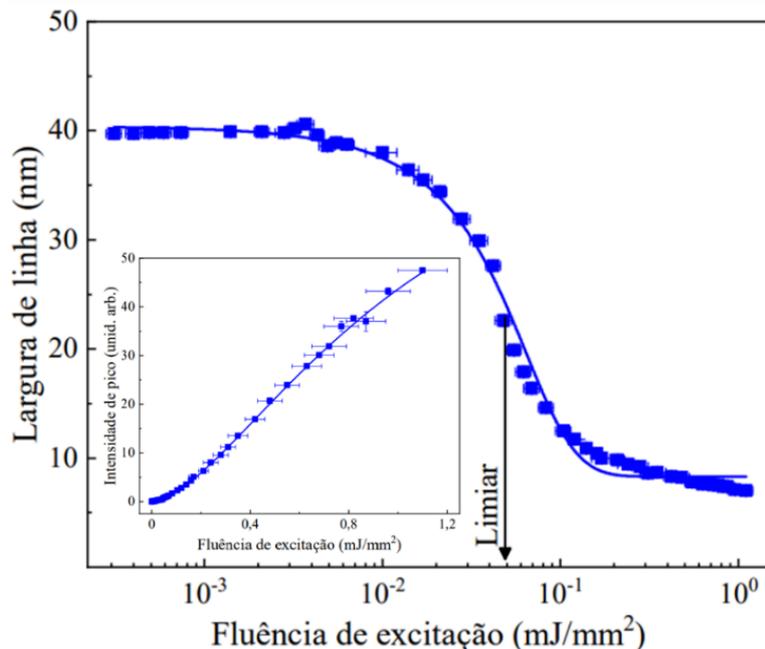
Figura 9: Representação esquemática de um laser aleatório baseado em uma solução coloidal de partículas espalhadoras em um corante (meio de ganho). As setas brancas no meio indicam os espalhamentos sofridos pelos fótons no meio.



Fonte: A autora, 2023.

A caracterização dos RLs é realizada verificando a transição do regime de luminescência para o regime de ação laser, que ocorre quando a intensidade de excitação supera o limiar de operação. Essa transição causa, com o aumento da energia de excitação, um estreitamento no espectro de emissão, que, após determinada energia de bombeio (limiar), passa a apresentar uma largura do espectro emitido constante, mesmo com o aumento da excitação. Portanto, através da análise das larguras à meia altura dos espectros de emissão, é possível determinar o limiar de operação do RL. Também é possível obter o limiar de operação a partir do ponto de inflexão em que a intensidade de emissão RL cresce abruptamente com o aumento da energia excitação. Como exemplo, o estreitamento dos espectros de emissão de um RL de pó de sílica mesoporosa dopada com rodamina B, em função da fluência de bombeamento é mostrado na figura 10, juntamente com a intensidade de emissão em função da fluência, que apresenta um limiar de operação de $49 \mu\text{J}/\text{mm}^2$, quando o meio é bombeado por um laser pulsado de Nd:YAG, no regime de nanossegundos.

Figura 10: Largura à meia altura do espectro de emissão de uma amostra de pó de sílica mesoporosa, com diâmetro médio de poros $\sim 7,66 \text{ nm}$, dopada com rodamina B em função da fluência de bombeamento. O inserte apresenta a intensidade de emissão RL em função da fluência da mesma partícula.



Fonte: Retirado de PRADO, 2020.

2.4.1 Espalhamento de luz por partículas

O espalhamento pode ser definido como a interação, elástica ou inelástica, entre a radiação-matéria que altera a direção de propagação de um campo de radiação¹⁹. Quando não há troca de energia durante a interação radiação-matéria, o espalhamento de luz é elástico, como o espalhamento Rayleigh e Mie⁴. Porém, quando há troca de energia, o espalhamento é considerado inelástico, como o espalhamento Raman⁹. Embora ambos os fenômenos têm sido reportados nos estudos de RL, os múltiplos espalhamentos elásticos da luz são os explorados para a geração de um laser aleatório.

A origem do espalhamento elástico consiste nas inhomogeneidades no índice de refração que existem no meio. Em um meio perfeitamente homogêneo não há espalhamento, e a interação da radiação com a matéria é descrita pelo índice de refração do meio: $\eta = \frac{c}{v}$, em que c é a velocidade da luz no vácuo e v é a velocidade da luz no meio. Entretanto, num meio heterogêneo, que contém, por exemplo, partículas com índice de refração diferente do meio circundante, o espalhamento é caracterizado pelo comprimento de onda da radiação incidente, λ , a razão entre os índices de refração da partícula (η_1) e do meio (η_2) e o parâmetro x que é dependente do raio (a) das partículas, dado por⁴:

$$x = \frac{2\pi\eta_1 a}{\lambda} \quad (20)$$

Desta forma, o tamanho das partículas espalhadoras é um parâmetro crucial que indica a natureza do espalhamento que ocorre no meio, podendo ser classificadas em espalhamento Rayleigh, Mie ou geométrico, e que serão tratados a seguir.

2.4.1.1 Espalhamento Rayleigh

O espalhamento Rayleigh, estudado por Lord Rayleigh³⁶, refere-se ao espalhamento elástico da luz por partículas muito menores que o seu comprimento de onda³⁷, tais como átomos, moléculas e nanopartículas³⁸. Neste caso, as partículas espalhadoras são consideradas como dipolos oscilantes, em que seus elétrons associados oscilam na mesma frequência da onda incidente, irradiando ondas espalhadas em todas as direções¹⁹, como mostrado na figura 11(a). Neste regime, a intensidade da luz espalhada por uma pequena partícula, para um feixe incidente

com comprimento de onda λ e intensidade I_0 , apresenta uma dependência com o inverso da quarta potência de λ , dado por³⁹:

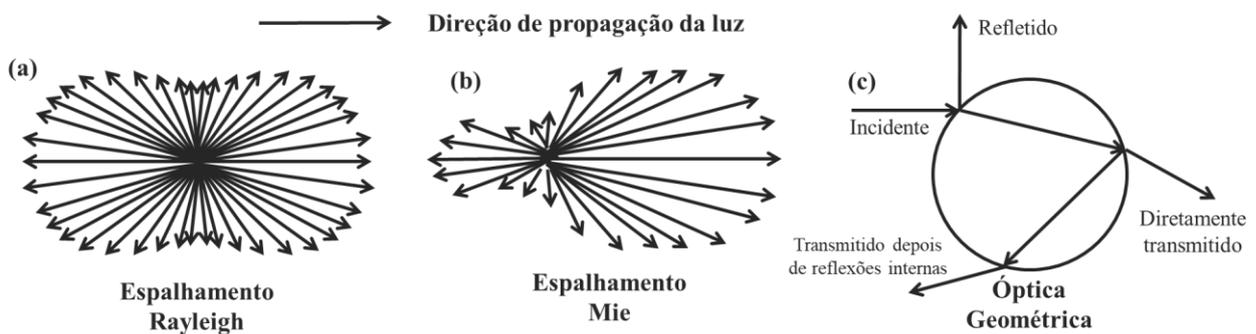
$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \left(\frac{2\pi\eta_2}{\lambda} \right)^4 a^6 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2, \quad (21)$$

em que R é a distância à partícula, θ é o ângulo de espalhamento e $m = \frac{\eta_1}{\eta_2}$. A distribuição angular do espalhamento Rayleigh é simétrica no plano perpendicular à direção da luz incidente, dado pelo termo $1 + \cos^2 \theta$. Assim, integrando a área de uma esfera que cerca uma partícula, é possível obter a seção de choque de espalhamento Rayleigh, dado por:

$$\sigma_R = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2\pi\eta}{\lambda} \right)^4 a^6 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2, \quad (22)$$

que representa uma medida da probabilidade de que um fóton seja defletido por um ângulo durante a interação com uma partícula pequena. Logo, as equações 21 e 22 indicam que quanto menor o comprimento de onda da luz incidente, maior o potencial de espalhamento Rayleigh. Ou seja, a luz azul é espalhada mais significativamente.

Figura 11: Diagramas de espalhamento da radiação incidente previstos pelos modelos (a) Rayleigh, (b) Mie e (c) geométrico.



Fonte: Adaptado de TILLEY, 201 e HULST, 1981.

2.4.1.2 Espalhamento Mie

O regime de espalhamento em que a luz interage com partículas esféricas de dimensões próximos ao comprimento de onda da luz incidente, é denominado de espalhamento Mie. Neste regime, a forma da partícula é um fator importante, pois a intensidade e seção de choque de espalhamento dependem das soluções das equações de Maxwell com condições de contorno apropriadas⁴⁰. A figura 11(b) ilustra o padrão característico do espalhamento Mie para partículas esféricas, em que a luz é mais fortemente espalhada na direção progressiva¹⁹. Quanto maior for a partícula, mais dominante será essa direção de espalhamento.

A seção de choque transversal total do espalhamento Mie, para partículas esféricas, é expressa por³⁹:

$$\sigma_M = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad (23)$$

em que $k = \frac{2\pi\eta}{\lambda}$ e a_n e b_n são coeficientes dados por:

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'}, \quad (24)$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(mx) [x j_n(x)]' - \mu j_n(x) [mx j_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mx j_n(mx)]'}$$

em que j_n é a função esférica de Bessel de primeira ordem, h_n é a função esférica de Hankel, μ_1 e μ são a permeabilidade magnética da esfera e do meio, respectivamente. Diferentemente do espalhamento Rayleigh, este regime de espalhamento possui uma fraca dependência com o comprimento de onda^{5,19}, variando entre $\lambda^{-0.5} - \lambda^{-0.2}$.

2.4.1.3 Óptica geométrica

As propriedades de espalhamento da luz passam a figurar na óptica geométrica quando as partículas são muito maiores que o comprimento de onda da luz incidente⁴. Neste regime, a eficiência do espalhamento passa a ser independente do comprimento de onda da luz incidente.

Para partículas muito grandes, a luz incidente interage através dos fenômenos de reflexão/refração e difração. Parte da onda incidente é espalhada devido a reflexão direta na superfície da partícula, reflexões internas e refração direta oriunda das reflexões internas. Outra parte é devido a difração dos raios incidentes que dão origem a um padrão de difração de Fraunhofer⁴⁰. Assim, se a partícula não for absorvente, a radiação total contida em ambas as partes espalhadas é igual à energia que incide na seguinte seção transversal⁴⁰:

$$\sigma_e = \pi a^2, \quad (25)$$

em que a é o raio da partícula.

A figura 11(c) mostra os fenômenos de reflexão e refração de uma partícula grande o suficiente para manter esse confinamento da luz em seu interior, responsável pelo espalhamento. Na óptica geométrica, o padrão de espalhamento devido a difração se assemelha com o padrão do espalhamento Mie, porém extremamente dominante na direção $\theta = 0$ (direção de propagação)^{19,40}. Devido as reflexões nas superfícies externas e internas das partículas, neste regime, o espalhamento depende tanto do tamanho, quanto da forma da partícula.

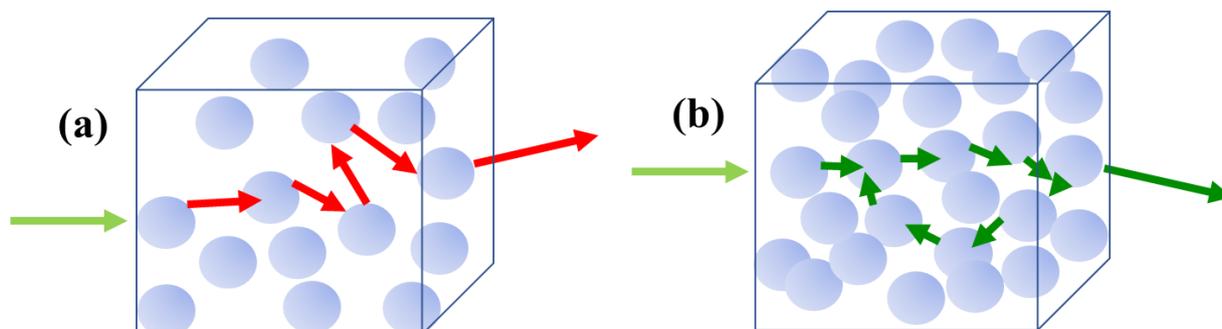
Cabe ressaltar que para os estudos realizados nesta dissertação, os regimes de espalhamento relevantes para a excitação dos RLs são os espalhamentos Rayleigh e Mie, devido as partículas utilizadas apresentarem dimensões que vão desde dezenas até centenas de nanômetros. Entretanto, as discussões realizadas nestas últimas subseções, para os três diferentes tipos de espalhamento, referem-se aos estudos de espalhamentos por partículas individuais. No caso dos RLs, esses espalhamentos devem acontecer múltiplas vezes para fornecer a realimentação óptica que permite a amplificação da emissão estimulada e ação laser. Assim, de acordo a propagação dos fótons no interior do meio espalhador, pode-se classificar os RLs em dois regimes de operação, que são discutidos a seguir.

2.4.2 Regimes de realimentação óptica em lasers aleatórios

A realimentação óptica dos lasers aleatórios atua em dois possíveis regimes: não ressonante (ou difuso), onde a luz emitida pelo meio de ganho viaja por caminhos abertos, direcionados a partir do fenômeno de espalhamento elástico de luz, e a coerência dos infinitos modos emitidos não é relevante; e ressonante (ou coerente), onde o forte comportamento espalhador do meio laser faz com que a luz emitida seja espalhada novamente pelas mesmas partículas com as quais interagiu anteriormente, percorrendo caminhos fechados, ou seja, formando *loops* na sua trajetória. A figura 12 ilustra o percurso que descrevem os fótons em ambos os regimes de operação dos RLs.

A principal característica do regime de realimentação ressonante são os picos estreitos (com largura menor a 1,0 nm) que surgem no espectro de emissão RL, quando o limiar laser é superado [ver figura 13(a)]. A origem dos picos de emissão (conhecidos na literatura por *spikes*) surgem devido as interferências dos fótons sofridas dentro do loop, que permite a ressonância espacial, dando origem a modos espacialmente localizados³⁵. Os *spikes* definem algumas frequências de ressonância laser, característicos do regime de operação ressonante. Tipicamente, esse regime ocorre quando a concentração das partículas espalhadoras é tão alta ao ponto do livre caminho médio de espalhamento (l_e) ser da mesma ordem de magnitude que o comprimento de onda de emissão¹⁶ (λ_e), o que produz o efeito conhecido como a localização de fótons⁹. Define-se o l_e como a distância média que um fóton percorre para sofrer dois eventos de espalhamento consecutivamente.

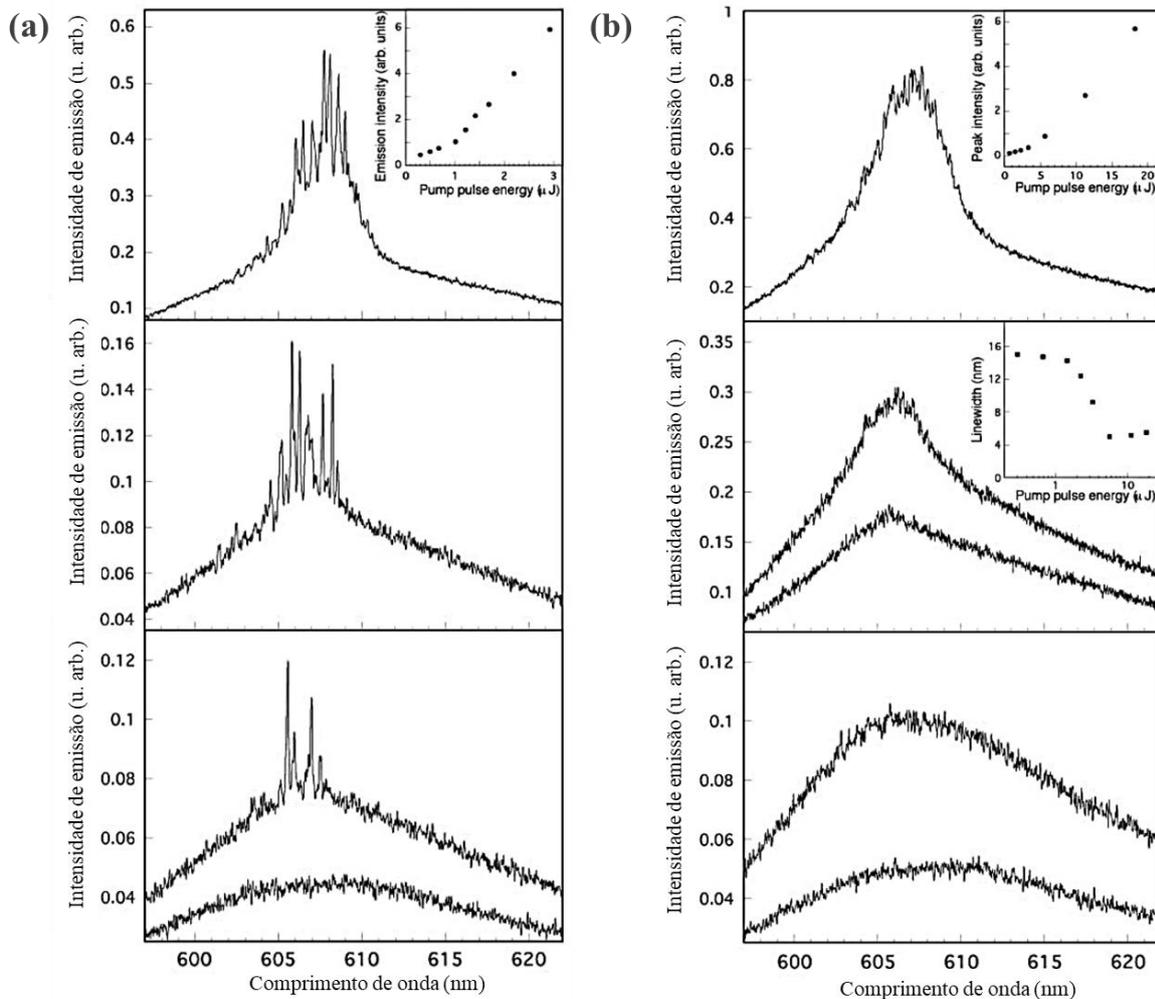
Figura 12: Representação esquemática dos caminhos percorridos pelos fótons espalhados nos regimes de realimentação (a) não ressonante (setas em vermelho) e (b) ressonante (setas em verde escuro) em um meio espalhador.



Fonte: A autora, 2023.

Já o espectro característico no regime de operação não ressonante possui uma única banda, com largura espectral de alguns nanômetros, como visto na figura 13(b). A ausência de picos estreitos é sinônimo da ausência de modos ressonantes. Por tal motivo, a frequência deste RL depende apenas da frequência central da banda de emissão do meio de ganho⁹. A realimentação no regime difusivo ocorre, comumente, para baixas concentrações de partículas espalhadoras⁴, isto é, quando $l_e > \lambda_e$. Neste caso, a probabilidade de os fótons retornarem para sua posição original é muito pequena, portanto, as contribuições da interferência são desprezíveis¹⁶.

Figura 13: Espectros de emissão de um laser aleatório, baseado em óxido de zinco (ZnO) quando excitado com diferentes valores energias para os regimes (a) ressonante (concentração de $\sim 1,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$) e (b) não ressonante (concentração de $\sim 2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$). As energias de excitação são, de baixo para cima (a) 0,68; 1,1; 1,3; 2,9 μJ e (b) 0,68; 1,5; 2,3; 3,3; 5,6 μJ .



Fonte: Retirado de CAO, 2002.

Como discutido nos parágrafos anteriores, a concentração de espalhadores afeta a transição de um regime não ressonante para um regime ressonante em lasers aleatórios. A figura 13 demonstra os espectros característicos de cada um dos regimes citados para distintos valores de energia de bombeamento, e nas concentrações de partículas espalhadoras de óxido de zinco de (a) $\sim 1,0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ e (b) $\sim 2,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$.

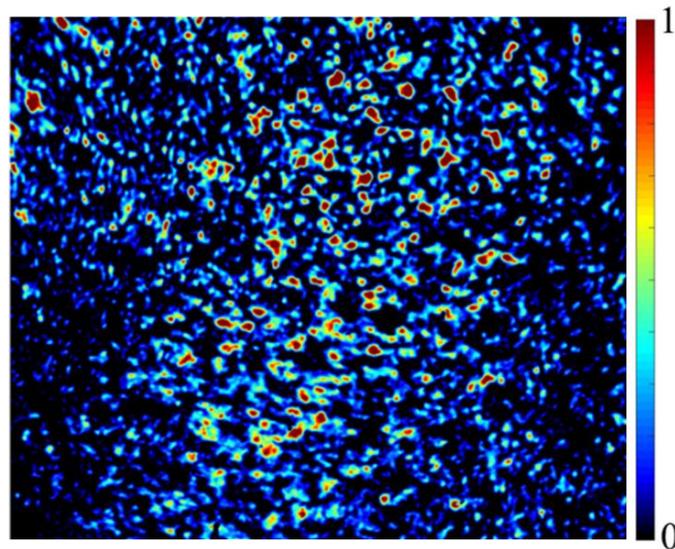
É importante mencionar que os regimes de operação dos RLs são responsáveis por definir o grau de coerência dos feixes emitidos e, conseqüentemente, suas aplicações. Por exemplo, RLs no regime não ressonante são considerados incoerentes e, portanto, fontes ideais para ser usados em sistemas de imagens por não gerar padrões de *speckles* (ou outros artefatos coerentes)¹¹. Por outro lado, RLs no regime ressonante apresentam um baixo grau de coerência (porém maior que no regime não ressonante). Esse tipo de RLs são atraentes para sistemas de imagem bimodais e modelagem de frente de onda a laser, devido ao seu grau ajustável de coerência espacial¹⁰. Assim, uma forma de caracterizar a coerência, ou o número de modos excitados num RL, é analisando as propriedades dos padrões de *speckles* gerados, como discutido a seguir.

2.5 PADRÕES DE *SPECKLES* E A COERÊNCIA EM LASERS

Os padrões de *speckles* são feixes de luz incoerentes (ou parcialmente incoerentes) que apresentam uma distribuição aleatória de intensidade e de vetores de onda⁸. Tais padrões são formados a partir do espalhamento de uma fonte luminosa coerente e uma superfície rugosa, ou um meio espalhador. A origem dos padrões de *speckles* encontra-se nas interferências entre os campos que são espalhados por todos os pontos da superfície, com fases aleatórias distribuídas entre 0 e 2π .⁴ Desta forma, as propriedades dos padrões de *speckles* dependem tanto da coerência da luz incidente quanto das características da superfície rugosa ou meio espalhador⁴¹.

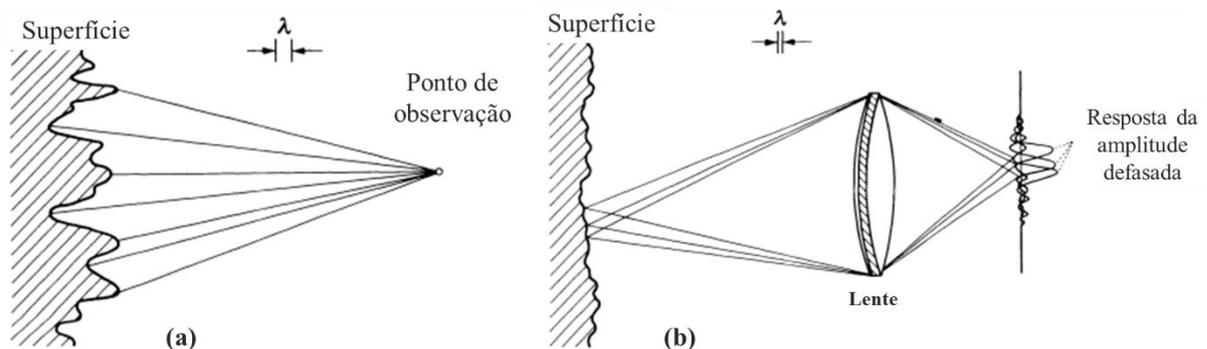
A figura 14, mostra uma representação de um padrão de *speckles* gerado ao atravessar um feixe de luz laser por um difusor de luz. Neste padrão o campo num dado ponto de observação no espaço, P, é composta pela soma dos campos de N ondas parciais espalhadas pela superfície rugosa. Como resultado das interferências construtivas e destrutivas ocasionadas pelo espalhamento da radiação, um padrão granular, composto por manchas claras e escuras (e intermediárias), pode ser observado em uma tela posicionada a uma certa distância da superfície. A figura 15 esquematiza a formação de um padrão *speckles*, no plano de observação, a partir de uma propagação no espaço livre e de um sistema de imagem constituído por uma lente.

Figura 14: Exemplificação de um padrão de *speckles*.



Fonte: Retirado de OLIVEIRA, 2022.

Figura 15: Formação do padrão *speckles* (a) da propagação livre no espaço (b) do sistema de imagem.



Fonte: Retirado de HECHT, 2017.

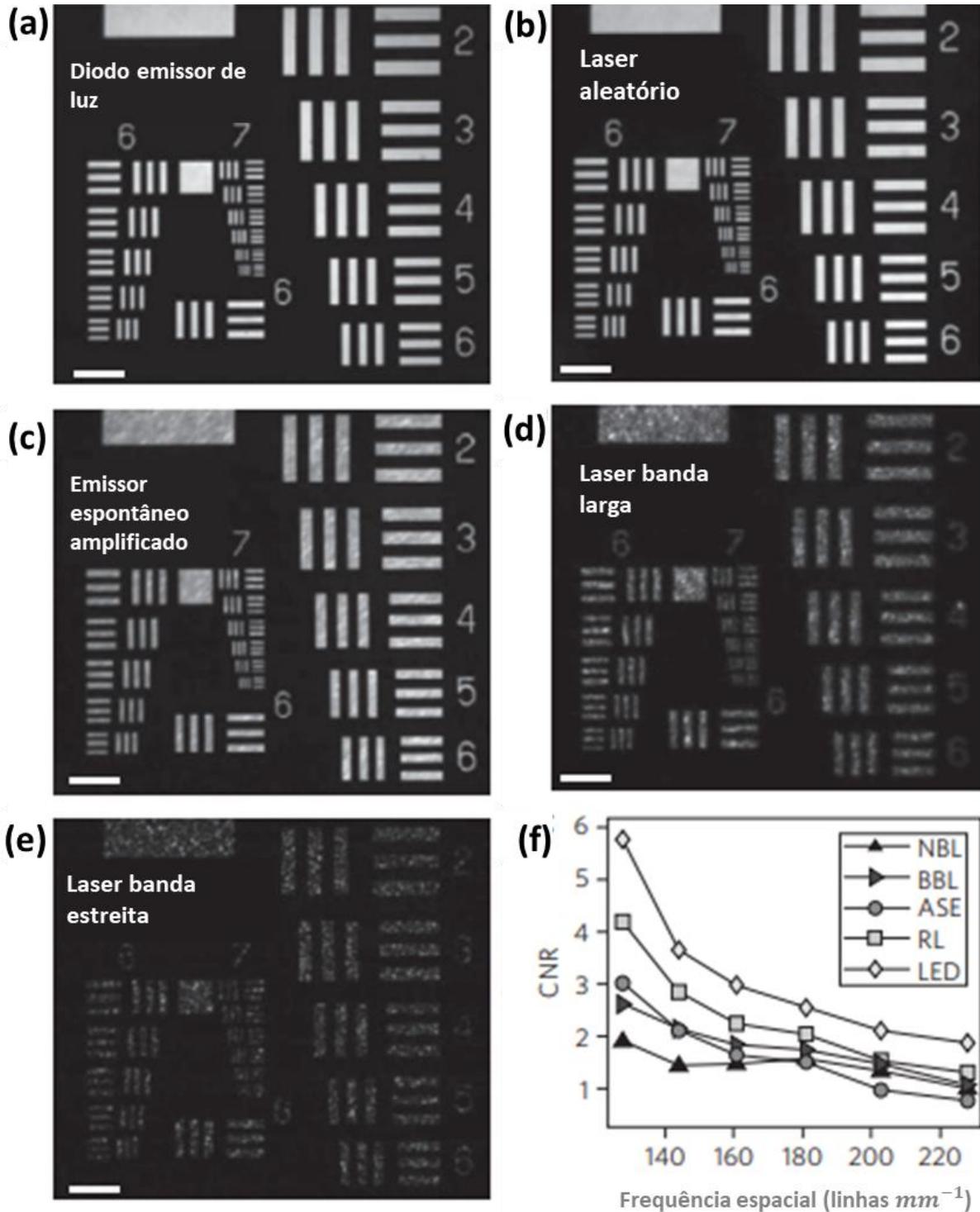
Os padrões de *speckles* vêm sendo estudados desde a década de 1960¹², logo após a invenção do laser devido a sua formação requerir da interferência de fótons coerentes. Portanto, a formação de padrões de *speckles* é uma característica marcante da luz laser. A princípio, os *speckles* foram tratados apenas como um ruído óptico indesejado, aparecendo nos resultados de diversos fenômenos ópticos onde o espalhamento de luz era significativo⁴². Porém, à medida que técnicas foram estudadas para minimizar os *speckles*, descobriu-se que este trazia importantes informações sobre a superfície espalhadora e as características ópticas da luz incidente.

Desta forma, duas abordagens do estudo dos *speckles* são realizadas na área de pesquisa dos lasers aleatórios. A primeira consiste em eliminar (ou minimizar) os ruídos em imagens

feitas com lasers, causados pela formação dos padrões de *speckles*. Assim, foram avaliadas formas eficientes de produzir imagens limpas, sem a interferência dos *speckles*, através de luz com baixa coerência espacial. Fontes térmicas e LEDs (do inglês *light-emitting diode*) são fontes incoerentes que livram as imagens dos *speckles*. Porém, ambos tipos de fontes não possuem um número elevado de fótons por volume de coerência, um importante requisito para formação de imagens⁹. Neste quesito, uma solução eficiente demonstrada por Redding e colaboradores (2012)¹¹, foi a utilização de lasers aleatórios, que atende aos requisitos esperados para qualidade de formação de imagens, como fonte de iluminação para sistemas de imagem. Assim, os autores fizeram uma comparação entre as imagens geradas de um gráfico de testes de resolução USAF 1951 (um padrão criado pela força aérea americana em 1951 para avaliar o poder ótico de dispositivos de imagem como câmeras, scanners e microscópios) por um laser aleatório (RL), um LED, um laser de emissão espontânea amplificada (ASE), um laser de banda larga (BBL) e um laser de banda estreita (NBL). Os resultados obtidos são mostrados na figura 16.

Na figura 16 é possível observar a presença dos *speckles* nas imagens das fontes NBL, BBL e ASE e imagens livre de *speckles* a partir das iluminações com LED e RL, comprovando sua alta resolução em comparação com as fontes coerentes. A figura 16(f) mostra a relação contraste-ruído (CNR- do inglês *contrast-to-noise ratio*) das imagens produzidas pelas diferentes fontes. O CNR é importante para muitas tarefas de análise de imagem⁴³, e é definido como $(\langle I_f \rangle - \langle I_b \rangle) / ((\sigma_f + \sigma_b) / 2)$, em que $\langle I_f \rangle$ é a intensidade média do objeto de interesse (por exemplo, uma barra no gráfico de teste AF), $\langle I_b \rangle$ é a intensidade média do fundo ao redor e σ é o desvio padrão da intensidade do pixel¹¹. Deseja-se obter CNRs altos, pois em valores em torno de zero não há diferenciação dos objetos especificados na imagem. O ruído influencia o CNR, pois um ruído maior o diminui⁴³. Na figura 16(f), é possível visualizar a diminuição do CNR com o aumento da coerência espacial. Quando o CNR se aproxima de 1, o contraste é comparável ao ruído da imagem, o que significa que os *speckles* degradam drasticamente a qualidade da imagem em alta coerência espacial¹¹.

Figura 16: Comparação entre (a-e) imagens com diferentes fontes iluminação e (f) CNR extraído das imagens (a-e) e plotado como uma função da frequência espacial. As barras estão em escala de 50 μm .



Fonte: Retirado de REDDING, 2012.

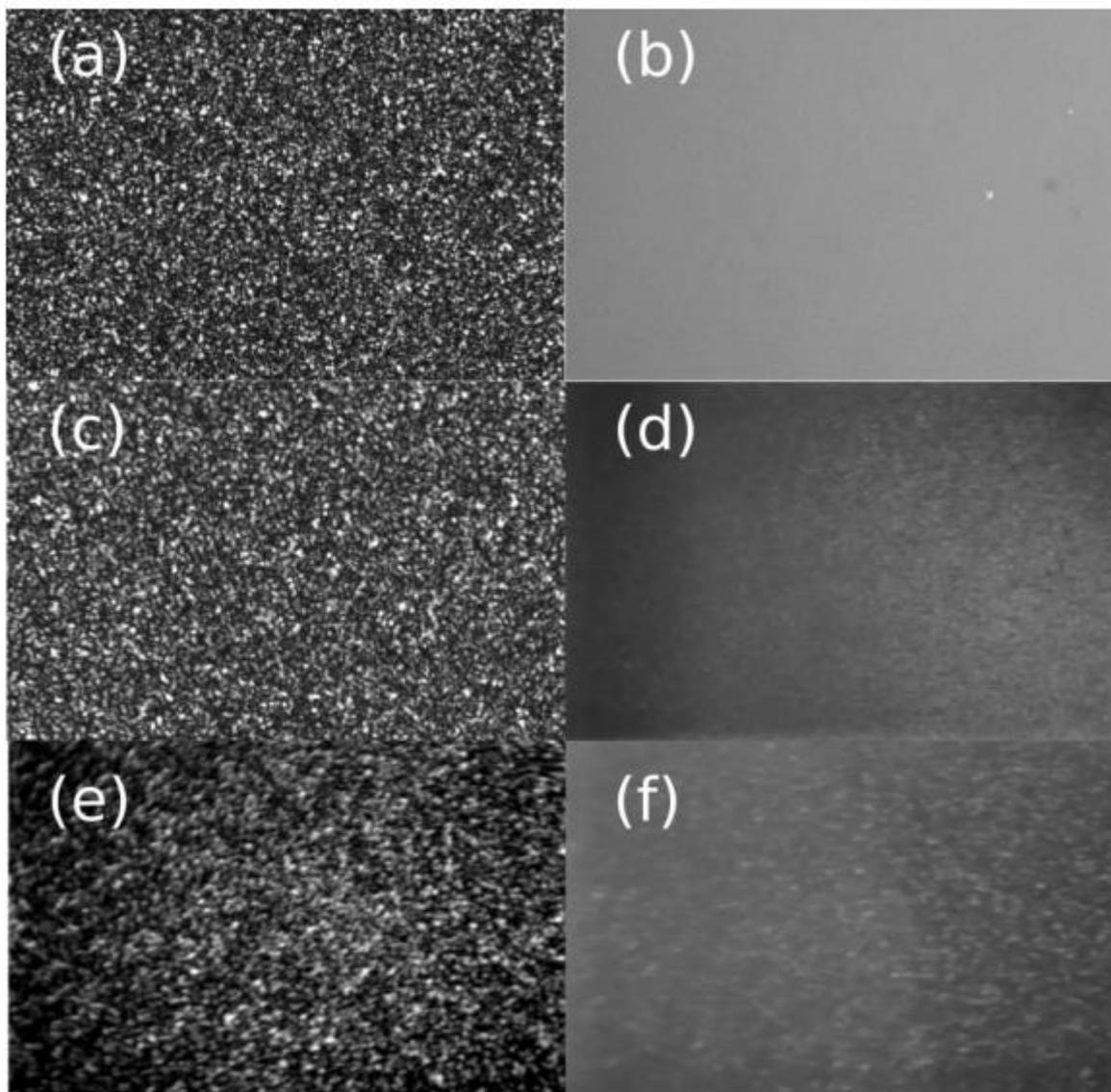
Na segunda abordagem, os padrões de *speckles*, gerados por refletir a emissão RL com uma superfície rugosa, é utilizada para medir o número de modos do RL através do contraste de *speckles*⁴⁴. Neste caso, o contraste, C , calculado a partir da razão entre o desvio padrão e a média da intensidade do *speckle*, $C = \sigma/\langle I \rangle$, tem como resultado o número de modos (m) emitidos pelo RL, através da expressão: $m = 1/C^2$. A figura 17 mostra os padrões de *speckles* gerados pelo segundo harmônico de um laser pulsado de Nd:YAG (em 532 nm), dois lasers de diodo em 980 nm e 1480 nm, um RL baseado em nanopartículas de TiO₂ em rodamina 6G (em 590 nm), e a emissão de um RL em fibra (RFL), bombeado pelos lasers em 980 nm e 1480 nm. A partir do cálculo do contraste dos *speckles*, foi possível estimar que os lasers comerciais de Nd:YAG e o de diodo em 1480 nm emitem 2 modos laser, enquanto o laser de diodo em 980 nm emite 3 modos. Já os RLs feitos de partículas de TiO₂ em rodamina emite 297 modos, enquanto os RL em fibra emitem 236 e 204 modos quando excitados pelos lasers em 980 nm e 1480 nm, respectivamente.

Um outro parâmetro importante dos padrões de *speckles* é o diâmetro médio dos grãos brilhantes que o constituem, que depende de fatores como o comprimento de onda da luz incidente, diâmetro da área iluminada, distância de observação e grau de difusão do componente rugoso⁴². Por exemplo, se a luz coerente, com comprimento de onda λ , se espalhar de uma região circular de diâmetro D , e uma tela capturar o padrão de *speckles* a uma distância L da superfície espalhadora, o diâmetro médio dos *speckles* capturado no espaço livre (el) e no plano de imagem (pi) de uma lente com distância focal f , pode ser calculado, respectivamente, por⁴¹:

$$d_{el} \approx \frac{1,22\lambda}{D} \quad ; \quad d_{pi} \approx \frac{0,6\lambda f}{D}. \quad (26)$$

Contudo, devido as características dos padrões de *speckles*, suas propriedades são estudadas estatisticamente, de forma a ser possível determinar as variações de intensidade, distribuição e tamanho dos grãos de *speckles*. As estatísticas que envolvem essas caracterizações são descritas nas próximas subseções.

Figura 17: Padrões de *speckles* gerados pela interação com um meio rugoso e o (a) segundo harmônico (532 nm) de um laser Nd:YAG pulsado, (b) Rh6G-TiO₂ RL (590 nm), (c) laser de diodo de 980 nm, (d) RFL bombeado a 980 nm, (e) Laser de diodo de 1480 nm, e (f) RFL bombeado a 1480 nm.



Fonte: Retirado de GOMES, 2016.

2.5.1 Estatística de primeira ordem

A estatística de primeira ordem dos padrões de *speckles* descreve as propriedades de coerência da luz incidente que gera o padrão. Essa estatística refere-se à análise das propriedades de um único grão do padrão no espaço⁴¹. Supondo que um campo incidente é perfeitamente polarizado e perfeitamente monocromático, podemos representar este campo por um sinal analítico, $u(x, y, z; t)$, em um ponto de observação (x, y, z) e instante t , da forma⁴¹:

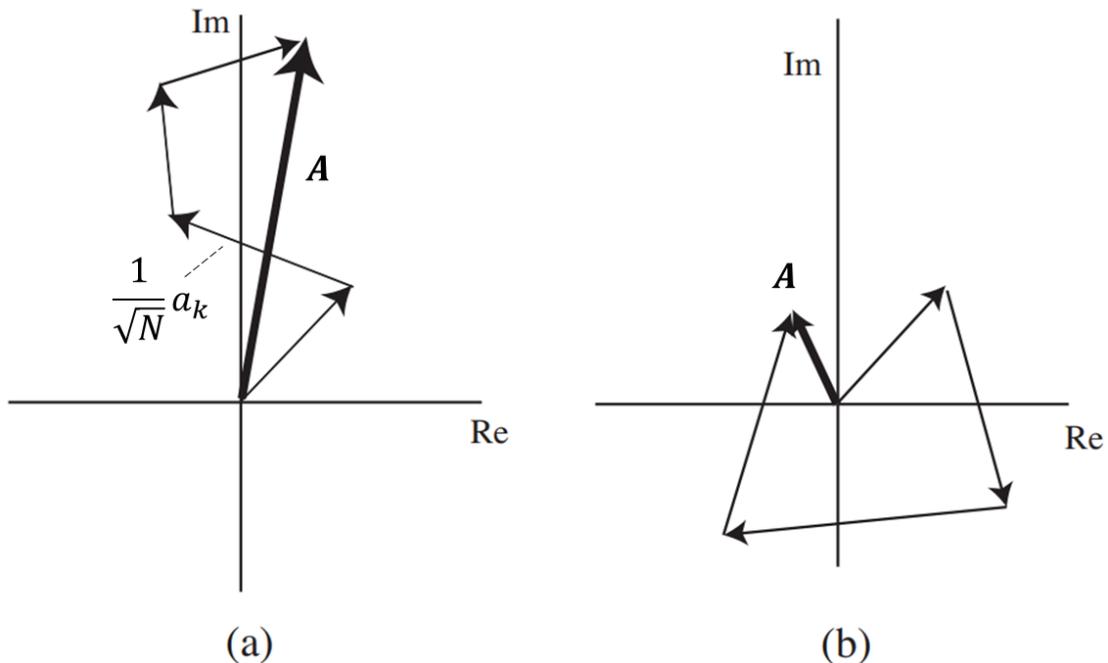
$$u(x, y, z; t) = |A(x, y, z)| \exp(i2\pi\nu t), \quad (27)$$

com ν sendo a frequência e amplitude complexa fasorial dada por $A(x, y, z) = |A(x, y, z)| \exp[i\theta(x, y, z)]$. Os *speckles* surgem quando inúmeros componentes complexos em fases aleatórias, $|a_k| e^{i\phi_k}$, em que $k = 1, 2, \dots, N$, de diferentes regiões de espalhamento da superfície rugosa somam-se em um único ponto no espaço. Assim, temos que a amplitude fasorial complexa resultante, A , do campo elétrico é representada por:

$$A = A e^{i\theta} = \sum_{k=1}^N |a_k| e^{i\phi_k} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N |a_k| e^{i\phi_k}, \quad (28)$$

em que A é a magnitude da resultante complexa, N representa o número de componentes fasoriais na caminhada aleatória e $\frac{1}{\sqrt{N}}$ é introduzido para preservar os segundos momentos finitos da soma, mesmo quando o número de fasores se aproxima do infinito¹². A figura 18 ilustra a adição do fasor na caminhada aleatória no plano complexo.

Figura 18: Caminhada aleatória no plano complexo para um (a) ponto claro de intensidade e para um (b) ponto escuro.



Fonte: Adaptado de GOODMAN, 2020.

Assim, consideramos as médias das partes real (A_r) e imaginária (A_i) da amplitude complexa, dadas por:

$$\langle A_r \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N \langle |a_k| \rangle \langle \cos \phi_k \rangle = 0, \quad (29)$$

$$\langle A_i \rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=1}^N \langle |a_k| \rangle \langle \sin \phi_k \rangle = 0,$$

os quais resultaram nulas devido a que as fases ϕ_k de todas as contribuições elementares são igualmente prováveis de estar em qualquer lugar no intervalo $(-\pi, \pi)$.

Agora, assumindo que a amplitude e a fase de todos os fasores são estatisticamente independentes entre si, calculamos as médias dos quadrados das partes real e imaginária, separadamente, tendo como resultado:

$$\langle A_r^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^N \langle |a_k| |a_m| \rangle \langle \cos \phi_k \cos \phi_m \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^N \langle |a_k|^2 \rangle \quad (30)$$

$$\langle A_i^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^N \langle |a_k| |a_m| \rangle \langle \sin \phi_k \sin \phi_m \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^N \langle |a_k|^2 \rangle \quad (31)$$

em que $\langle \cos \phi_k \cos \phi_m \rangle = \langle \sin \phi_k \sin \phi_m \rangle = 1/2$, se $k = m$, e 0, se $k \neq m$. Para fases independentes e uniformemente distribuídas no intervalo $(-\pi, \pi)$, $\langle \cos \phi_k \sin \phi_m \rangle = 0$. Assim, calculando a correlação da parte real e imaginária, temos:

$$\langle A_r A_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \sum_{m=1}^N \langle |a_k| |a_m| \rangle \langle \cos \phi_k \sin \phi_m \rangle = 0 \quad (32)$$

Considerando que o número N de contribuições fasoriais é extremamente grande, quando $N \rightarrow \infty$ a distribuição média das partes real e imaginária do campo aproxima-se de uma distribuição gaussiana (pelo teorema do limite central)⁴⁵. Assim, temos que a função de densidade de probabilidade (PDF) de A_r e A_i é dada por:

$$P(A_r, A_i) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} \exp \left\{ -\frac{[A_r]^2 + [A_i]^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (33)$$

em que as variâncias: $\sigma_r^2 = \sigma_i^2 = \sigma^2 = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{2N} \sum_{k=1}^N \langle |a_k|^2 \rangle$. O fasor complexo resultante possui uma natureza circular, devido aos contornos da densidade de probabilidade serem círculos no plano complexo.

Uma análise estatística similar pode ser realizada se estudarmos a distribuição de intensidade dos padrões de *speckles*. Neste domínio, temos que a intensidade observada em (x,y,z) é dada por:

$$I(x, y, z) = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-\frac{T}{2}}^{\frac{T}{2}} |u(x, y, z; t)|^2 dt = |A(x, y, z)|^2. \quad (34)$$

Assim, podemos obter as estatísticas da intensidade, I , e a fase, θ , do fasor resultante do padrão de *speckles* polarizado usando a teoria da probabilidade para transformação de variáveis¹². Para isto, definimos que a intensidade e a fase do campo resultante estão relacionadas com as partes real e imaginária da amplitude complexa da seguinte forma:

$$A_r = \sqrt{I} \cos \theta ; \quad A_i = \sqrt{I} \sin \theta, \quad (35)$$

$$I = \sqrt{A_r^2 + A_i^2}; \quad \theta = \arctan \left\{ \frac{A_r}{A_i} \right\}. \quad (36)$$

Transformando a função de densidade de probabilidade da equação 33, temos a função conjunta⁴¹:

$$P(I, \theta) = P(A_r, A_i) |J|, \quad (37)$$

em que:

$$|J| = \left| \begin{vmatrix} \frac{\partial A_r}{\partial I} & \frac{\partial A_r}{\partial \theta} \\ \frac{\partial A_i}{\partial I} & \frac{\partial A_i}{\partial \theta} \end{vmatrix} \right| \quad (38)$$

é a magnitude do determinante Jacobiano da transformação entre os dois conjuntos de variáveis. Assim, a equação 37, se torna:

$$P(I, \theta) = \frac{1}{4\pi\sigma^2} \exp \left\{ -\frac{I}{2\sigma^2} \right\}, \quad (39)$$

para $I \geq 0$ e $-\pi \leq \theta \leq \pi$. Caso contrário, $P(I, \theta) = 0$.

A partir da equação 37, deduzimos a função de densidade marginal de fase, dada por:

$$P(\theta) = \int_{-\pi}^{\pi} P(I, \theta) dI = \frac{1}{2\pi}, \quad (40)$$

para $-\pi \leq \theta \leq \pi$, e 0 para qualquer condição diferente. Desta forma, a função de densidade de probabilidade da separação marginal da intensidade, para $I \geq 0$, é dada por:

$$P(I) = \int_{-\pi}^{\pi} P(I, \theta) d\theta = \frac{1}{2\sigma^2} \exp\left\{-\frac{I}{2\sigma^2}\right\}. \quad (41)$$

Além disso, o n-ésimo momento da intensidade dos *speckles* é definido como:

$$\langle I^n \rangle = \int_0^{\infty} I^n P(I) dI = n! (2\sigma^2)^n. \quad (42)$$

Para $n = 1$, o valor médio é igual $2\sigma^2$, então a variância pode ser deduzida, como:

$$\begin{aligned} \langle I^2 \rangle &= 2\langle I \rangle^2, \\ \sigma_I^2 &= \langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2 = \langle I \rangle^2. \end{aligned} \quad (43)$$

Como pode ser visto na equação 43, o desvio padrão σ_I da intensidade do *speckle* polarizado é igual à intensidade média. Outra quantidade importante para o estudo do fenômeno *speckle* é o contraste, C , que representa a medida do quão forte é a flutuação de intensidade do padrão *speckle* comparado com a média de intensidade. O contraste está intimamente ligado com o grau de coerência da fonte, em que um valor de $C = 0$ nos fornece a informação de total incoerência e $C = 1$ de total coerência.

Ao substituirmos a equação 42, para $n = 1$, na equação 41, obtemos a função de densidade de probabilidade para o padrão *speckles* polarizado em função da média de intensidade, dada por:

$$P(I) = \frac{1}{\langle I \rangle} \exp\left(-\frac{I}{\langle I \rangle}\right), \quad (44)$$

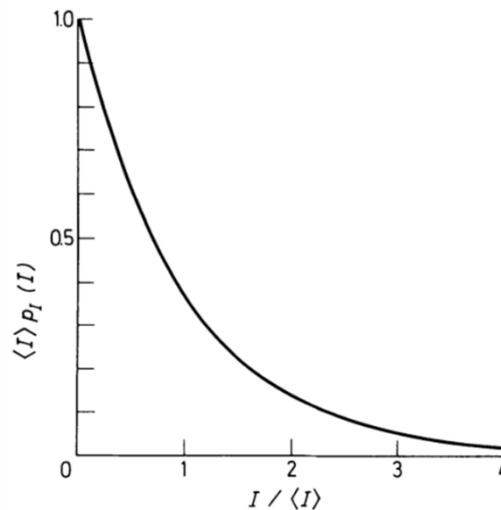
em que $I \geq 0$. Caso contrário, $P(I) = 0$.

Finalmente, a probabilidade que a intensidade exceda uma certa intensidade limiar, I_{th} , pode ser calculada da seguinte forma:

$$P(I \geq I_{th}) = \int_{I_{th}}^{\infty} P(I) dI = \exp\left(-\frac{I_{th}}{\langle I \rangle}\right). \quad (45)$$

A curva característica da função PDF está ilustrada na figura 19.

Figura 19: Função de densidade de probabilidade normalizada de um padrão de *speckles* polarizado.



Fonte: Retirado de GOODMAN,, 1975.

2.5.2 Estatística de segunda ordem

As estatísticas de segunda ordem dos padrões de *speckles*, permite calcular o tamanho dos *speckles* e sua distribuição da granularidade espacial no padrão⁴². Essa análise é feita através das funções de correlação, as quais representam uma metodologia para comparar as intensidades em pontos ou instantes de tempo distintos de uma imagem. Assim, torna-se possível avaliar a evolução dos padrões de *speckles* no espaço e no tempo.

Assumindo uma superfície rugosa, cujo área iluminada por uma fonte de luz coerente é suficientemente grande em comparação com sua rugosidade, a amplitude complexa $a(\mathbf{x}, t)$ do *speckle* detectado em um plano $I(\mathbf{x}, t)$, dado pelo vetor coordenada $\mathbf{x} = (x, y)$, no tempo t , está relacionada com a intensidade detectada pela definição⁴⁶:

$$I(\mathbf{x}, t) = a(\mathbf{x}, t)a^*(\mathbf{x}, t). \quad (46)$$

Partindo desta suposição, e considerando que a superfície rugosa contribui com $N(\rightarrow \infty)$ fasores para a amplitude complexa, $a(\mathbf{x}, t)$ pode ser assumido como obedecendo o processo aleatório gaussiano complexo⁴⁷. Portanto, a função de correlação da amplitude normalizada, é dada por:

$$g^{(1)}(\mathbf{x}, t) = \frac{\langle a(\mathbf{x}_1, t_1)a^*(\mathbf{x}_2, t_2) \rangle}{\sqrt{\langle |a(\mathbf{x}_1, t_1)|^2 \rangle \langle |a(\mathbf{x}_2, t_2)|^2 \rangle}}, \quad (47)$$

em que \mathbf{x}_1 e \mathbf{x}_2 são pontos diferentes no plano de detecção, e t_1 e t_2 referem-se a medidas em tempos distintos. Para sistemas que apresentam propriedades de processos gaussianos, pelo teorema de momentos de Reed, ou relação de Siegert⁴, as funções de correlação de segunda e primeira ordem estão ligadas entre si através da relação:

$$g^{(2)} = 1 + |g^{(1)}|^2. \quad (48)$$

Portanto, podemos definir a função de correlação (espaço-temporal) normalizada da intensidade espalhada pela superfície da forma:

$$g^{(2)}(\mathbf{x}, t) = \frac{\langle I(\mathbf{x}_1, t_1)I(\mathbf{x}_2, t_2) \rangle}{\langle I(\mathbf{x}_1, t_1) \rangle \langle I(\mathbf{x}_2, t_2) \rangle}. \quad (49)$$

Nem sempre é conveniente analisar a distribuição de intensidade no domínio conjunto do espaço e do tempo, então podemos obtê-las separadamente. A função de correlação temporal de primeira ordem, $g^{(1)}(t)$, nos fornece a função de correlação temporal de segunda ordem, $g^{(2)}(t)$, através da mesma relação da equação 48. Assim temos⁴⁹:

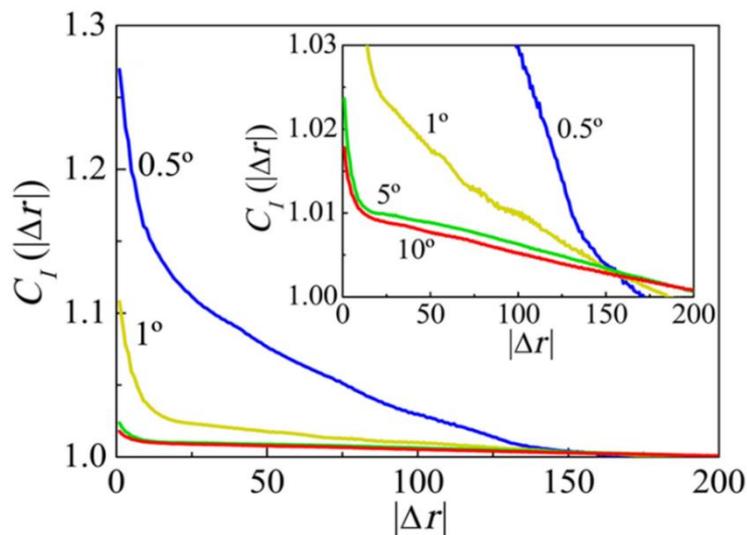
$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle a^*(t)a(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle} \quad \text{e} \quad g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}. \quad (50)$$

De forma análoga, a função de correlação espacial de intensidade dos padrões de *speckles*, é representada pela seguinte equação⁴²:

$$g^{(2)}(\Delta r) = \frac{\langle \int d^2r I(r)I(r+\Delta r) \rangle}{\int d^2r \langle I(r) \rangle \langle I(r+\Delta r) \rangle} \quad (51)$$

A figura 20 mostra a função de correlação espacial de intensidade (calculada a partir da equação 51) de padrões de *speckles* com diferentes graus de desordem, em que o valor máximo da curva varia de acordo com a coerência da radiação incidente (maiores valores indicam maior coerência) e o grau de desordem do meio espalhador. A largura das curvas fornece a informação do tamanho dos grãos *speckles*.

Figura 20: Função de correlação espacial de intensidade para padrões com diferentes graus de desordem. O inserte é uma ampliação da figura nas regiões de menor valor de $|\Delta r|$. Os números ao lado das curvas representam os graus de difusão dos difusores de luz que foram usados para gerar os padrões de *speckles*.



Fonte: Retirado de OLIVEIRA, 2022.

Os estudos desenvolvidos nesta dissertação fazem uso apenas da função de correlação espacial, pois não há flutuação temporal dos padrões *speckles* formados pelas superfícies rugosas (difusores de luz) utilizadas.

Cabe mencionar que neste capítulo as propriedades estatísticas dos padrões de *speckles* foram discutidos no âmbito da caracterização de número de modos dos RLs, bem como da coerência dos lasers. Contudo, nesta dissertação, os padrões de *speckles* são utilizados para modificar a excitação dos RLs, de forma a gerar fontes de luz mais eficientes, como reportados por Oliveira, *et al* e Vieira, *et al*. Entretanto, a metodologia para caracterizar as propriedades estatísticas dos padrões de *speckles* continua sendo a mesma discutida neste capítulo.

3 ESTUDO DA PROPAGAÇÃO DE FÓTONS EM MEIOS ESPALHADORES

3.1 BREVE INTRODUÇÃO

Ao interagir um feixe de luz com um meio material, diversos fenômenos ópticos podem ocorrer, tais como: reflexão (R), refração, transmissão (T), absorção e espalhamento. Se o meio for completamente transparente, o feixe sofrerá um desvio na direção de propagação, devido à diferença entre os índices de refração dos meios, e será transmitido pela outra face do material, onde sofrerá mais um fenômeno de refração. Assim, se desprezamos os efeitos de reflexão, a intensidade da luz transmitida deve ser igual à incidente, isto é, a transmitância é igual a 1. Por outro lado, se a reflexão é considerada, para uma incidência normal à superfície, a probabilidade de a luz ser transmitida é calculada por $T = 1 - R$, em que $R = \left| \frac{n - 1}{n + 1} \right|^2$ e n é o índice de refração de cada meio¹.

Em meio não transparentes (opacos ou turvos), o feixe sofrerá uma atenuação de intensidade durante sua propagação (ou transmissão), que pode acontecer devido aos processos de absorção e/ou espalhamento⁵⁰. Embora ambos os efeitos tenham origens diferentes, na análise da transmissão de luz, ambos ocasionam perdas de intensidade no feixe, ao longo da direção de propagação⁴⁰. Desta forma, é considerado o fenômeno de extinção de luz, na transmissão, como uma junção das contribuições da absorção e espalhamento, cuja seção de choque é dada por: $\sigma_{ext} = \sigma_e + \sigma_a$, em que σ_e e σ_a são as seções de choque de espalhamento e absorção, respectivamente.

As distâncias em que os fótons da radiação incidente interagem com os elementos (átomos, moléculas ou partículas) que constituem o meio material, podem ser quantificadas através da equação⁴:

$$l_X = \frac{1}{n\sigma_X}, \quad (52)$$

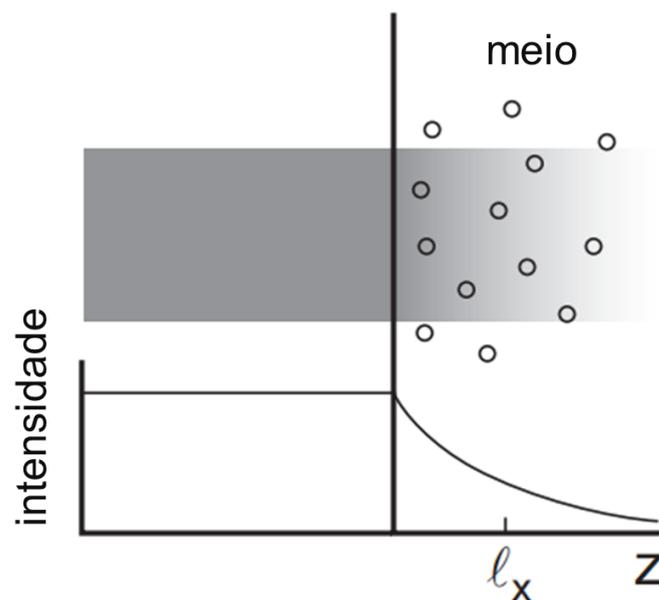
em que os subscritos X indicam as possíveis interações (espalhamento, absorção ou ambos), n é a densidade de partículas, e l é a distância média entre duas interações X consecutivas, o qual é chamado de livre caminho médio. A partir deste parâmetro, quando uma luz monocromática interage com um meio que apresenta coeficiente de extinção, é possível calcular a diminuição exponencial que sofre a intensidade da onda incidente (I_0) com a distância de propagação z , usando a lei de Beer-Lambert, dado por:

$$I(z) = I_0 e^{-\frac{z}{l_x}}, \quad (53)$$

onde z representa a distância de propagação.

Neste capítulo estamos interessados principalmente nas interações causadas pelos efeitos de espalhamento e espalhamento múltiplo. Assim, em meios não homogêneos (que apresentem partículas suspensas em solução), o espalhamento múltiplo causa alteração contínua na direção dos fótons incidentes, de forma difusa, fazendo com que o meio pareça turvo⁴. Logo, na direção de propagação, o comportamento do decaimento exponencial da intensidade (eq. 53) devido a um meio espalhador é representado na figura 21.

Figura 21: Atenuação exponencial de um feixe ao incidir em um meio de comprimento z , que contém partículas espalhadoras.



Fonte: Retirado de SOEST, 2001.

Alguns regimes de espalhamento múltiplo, interessantes para a excitação de RL, podem ser identificados por comparar o comprimento da amostra ($z = L$) com o livre caminho médio de espalhamento (l_e). Para $L < l_e$, os fótons da luz incidente, ao interagir com o material, sofrem um único espalhamento. Esse regime é chamado de espalhamento balístico. Pelo contrário, para um livre caminho médio de espalhamento menor do que o comprimento do meio espalhador, $L > l_e$, a luz sofre múltiplos espalhamentos dentro deste meio. Neste regime, quando as partículas são da ordem do comprimento de onda da luz ou muito menor, tal espalhamento pode ser descrito pelos espalhamentos Mie (anisotrópico) e Rayleigh (isotrópico), respectivamente.

Além disso, no regime de espalhamento múltiplo, quando o livre caminho médio de espalhamento é menor ou maior que o comprimento da onda incidente, o regime de propagação dos fótons é considerado difusivo ($\lambda \ll l_e \ll L$) ou localizado ($l_e \ll \lambda \ll L$), respectivamente. Esses regimes de propagação dos fótons em um meio espalhador são discutidos, de forma mais detalhada, ao longo deste capítulo.

3.2 FUNDAMENTOS DO ESPALHAMENTO MÚLTIPLO E DIFUSÃO DA LUZ

Quando $\lambda \ll l_e \ll L$, o transporte da luz ocorre em um regime chamado de difusivo, ou seja, em que os fótons são propagados em todas as direções. Uma das abordagens válidas para descrever essa propagação é a aproximação de difusão dos fótons, em que a energia do transporte difusivo é considerada⁵¹. Para isto, iniciamos o estudo com a equação de continuidade, expressando a conservação da energia no transporte da luz, da forma⁴:

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = S, \quad (54)$$

em que W é a densidade de energia, \mathbf{J} é densidade de corrente (fluxo) e S é a fonte difusiva de luz. Pela primeira lei de Fick⁵², temos que o fluxo é dado por⁵³:

$$\mathbf{J} = -D\nabla W, \quad (55)$$

em que $D = cl_t/3$ é o coeficiente de difusão da luz, c é a velocidade da luz e l_t é livre caminho médio de transporte, definido como o comprimento após o qual um fóton perde completamente sua direção inicial de propagação⁴, isto é, a distância necessária para a direção de propagação ser randômica. Uma explicação mais detalhada do livre caminho médio de transporte é dada da seção 3.3.

Substituindo a equação 55 na equação 54 chegamos à equação de difusão para sistemas conservativos, expressado por:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D\nabla^2 W + S. \quad (56)$$

Contudo, se a absorção do meio é significativa, devido a perda de energia fomentada pela mesma, é necessário inserir um fator negativo na equação 56, da forma:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \nabla^2 W - \kappa_a c W + S, \quad (57)$$

em que $\kappa_a = n\sigma_a$ é o coeficiente de absorção do meio. Pelo contrário, no caso em que o meio absorvedor produza amplificação, o coeficiente de absorção inserido na equação 57 deve apresentar sinal negativo. Assim, comporta-se com um fator de ganho, com coeficiente $\kappa_g = -\kappa_a$.

Neste ponto, para resolver a equação de difusão torna-se necessário incluir as condições de contorno. Para isto, consideraremos uma onda plana incidente em uma das faces de um meio espalhador, o fluxo dos fótons nas bordas em $z = 0$ e $z = L$, do exterior para o interior da amostra, será zero se não houver reflexão interna, o que nos dá condições de contorno mistas, da forma⁵¹:

$$W - \frac{2l_t}{3} \frac{\partial W}{\partial z} = 0, \quad \text{para } z = 0, \quad (58)$$

$$W + \frac{2l_t}{3} \frac{\partial W}{\partial z} = 0, \quad \text{para } z = L.$$

Por outro lado, se houver reflexão interna, haverá algum fluxo de entrada na amostra devido à reflexão nas bordas (em $z = 0$ e $z = L$). O tratamento mais simples é definir um coeficiente de reflexão R , que é a razão entre o fluxo de entrada e o fluxo de saída nas fronteiras da amostra. Assim, as condições de contorno ficam:

$$W - C \frac{\partial W}{\partial z} = 0, \quad \text{para } z = 0, \quad (59)$$

$$W + C \frac{\partial W}{\partial z} = 0, \quad \text{para } z = L,$$

em que $C \equiv \frac{2l_t}{3} \frac{1+R}{1-R}$ é o comprimento de extrapolação, da ordem de l_t . Isto é, C é a distância desde a interface em que a densidade difusa extrapola para zero⁵¹. Quando $R = 0$, a equação 59 retorna à equação 58.

Com base nessas condições de contorno, a equação de difusão pode ser solucionada analiticamente em 1D⁵⁴, ou através de técnicas computacionais que usam métodos numéricos para encontrar as soluções em até 3D⁴.

Entretanto, um dos parâmetros importantes para caracterizar a difusão de fótons em meio espalhadores é o comprimento de absorção difusiva, L_a , que fornece informação da profundidade de penetração da luz em um meio com absorção e espalhamento múltiplo⁴. Para isto, consideramos que a distância média entre os pontos inicial e final de uma trajetória percorrida no tempo t é dada por \sqrt{Dt} . Logo, se considerarmos que a intensidade da luz decai com um fator de $1/e$, como indica a equação 53, para sabermos a média entre os pontos em que ocorreram este decaimento, encontramos o comprimento de absorção para uma caminhada aleatória. A distância média entre estes dois pontos em um instante t é $L_a = \sqrt{Dt_a}$, em que $D = cl_t/3$ e $t = t_a = l_a/c$, em que l_a é o livre caminho médio de absorção⁴. Portanto, o comprimento de absorção difusiva é dado por: $L_a = \sqrt{l_t l_a/3}$.

O modelo simplificado de difusão, descrito nesta seção, é bastante útil para descrever várias propriedades de emissão de um RL, quando considerado as contribuições do meio de ganho, conforme originalmente discutido por Letokhov⁶. Entretanto, o modelo de difusão negligencia o fato de que os raios de luz num RL, enquanto passam por uma caminhada aleatória, estão sujeitos a efeitos de interferência. É a interferência no processo de espalhamento múltiplo que determina a estrutura de modos de um laser aleatório. Assim, em materiais com espalhamento moderado ($\lambda < l_e$), as interferências são desprezíveis e o modelo de difusão com ganho é adequado. Este regime de geração RL é o chamado regime difusivo, cuja emissão RL apresenta uma banda, com largura de alguns nanômetros, devido aos muitos modos excitados. Entretanto, em materiais fortemente espalhadores ($l_e < \lambda$) a interferência precisa ser levada em consideração devido ao transporte de energia pelo campo ser afetado. Cabe ressaltar que em certos materiais aleatórios, com forte comportamento espalhador, a interferência pode levar a um efeito chamado localização de luz, que é a contrapartida óptica da localização de elétrons de Anderson⁵⁵. Neste caso, devido à interferência, a propagação livre das ondas e, portanto, o processo de espalhamento múltiplo, fica confinado, produzindo picos de emissão RL muito estreitos (*spikes*). Uma breve discussão do fenômeno de localização de luz é apresentada a seguir.

3.2.1 Localização da luz

A localização da luz é um fenômeno que ocorre devido a interferência de múltiplos espalhamentos, onde o livre caminho médio de espalhamento é menor que o comprimento de onda da radiação incidente⁵⁶, $l_e \ll \lambda \ll L$. Isto é, a localização de luz pode ocorrer apenas no regime de forte espalhamento. Devido a isto, a probabilidade de um fóton que incide em um meio fortemente espalhador retornar a sua posição inicial após alguns (ou vários) eventos de espalhamento é alta (próxima de 1). Conseqüentemente, a trajetória que descrevem os fótons neste regime pode ser representada por caminhos fechados, ou *loops*, indicando a localização de luz.

Neste regime de localização, devido $l_e \ll \lambda$, os fenômenos de interferência se convertem relevantes⁵⁷. A interferência ocorre quando os fótons percorrem duas trajetórias idênticas, em fase, mas em sentidos opostos neste caminho fechado (ver figura 22). Então, é possível fazer uma analogia entre os caminhos fechados no regime de localização e uma cavidade óptica. Assim, no regime de forte espalhamento há um aumento na densidade de fótons que fazem este *loop*, de modo que a difusão real (D) é reduzida continuamente, marcando uma transição entre o regime difusivo e localizado. Essa redução da difusão é dada por⁵⁶:

$$D = D_o \left[1 - \frac{3}{2\pi^2} \left(\frac{\lambda}{l_e} \right)^2 \left(1 - \frac{l_e}{L} \right) \right], \quad (60)$$

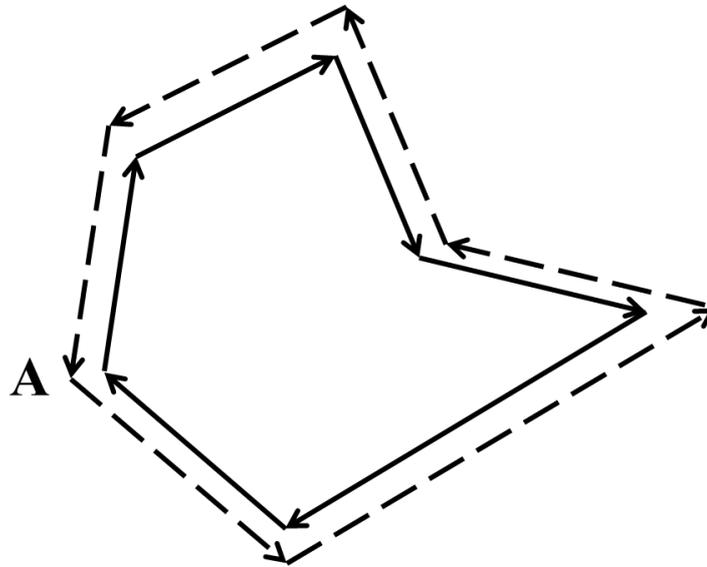
em que D_o é a constante de difusão óptica e a transição para o regime de localização ocorre quando o critério de Ioffe-Regel é satisfeito⁵⁸, dado por:

$$kl_t \approx 1, \quad (61)$$

em que $k = 2\pi/\lambda$ é o vetor de onda e l_t é o livre caminho médio de transporte que se equipara ao comprimento de localização, quando $l_e \ll \lambda$.

Cabe mencionar que quando as condições do regime de localização são utilizadas para a excitação de um RL, a realimentação por caminhos fechados dá origem a espectros de emissão que apresentam os picos estreitos, como discutido na seção 2.4.2.

Figura 22: Duas trajetórias diferentes em um caminho fechado, em que a linha sólida é um caminho possível e a linha tracejada percorre o mesmo caminho no sentido oposto. Somente caminhos retornando a A sempre interferem construtivamente com suas contrapartes invertidas.



Fonte: Retirado de KAVEH, 1987.

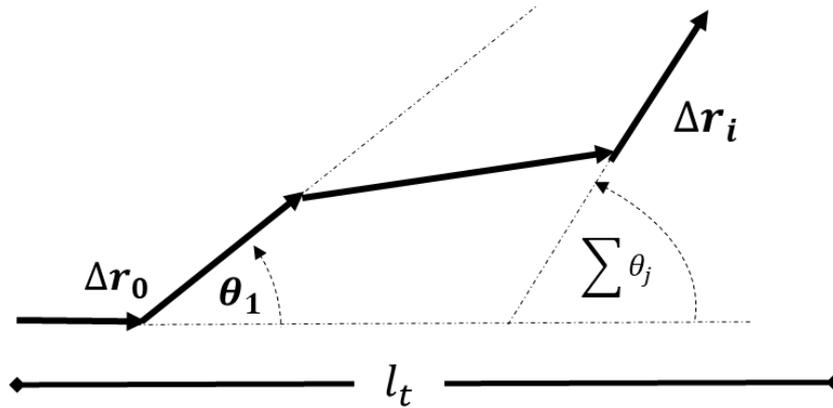
3.3 MEDIDA DO LIVRE CAMINHO MÉDIO DE TRANSPORTE

Uma das metodologias para poder caracterizar os regimes de espalhamento e, conseqüentemente, os regimes de operação RL é através da caracterização do livre caminho médio de espalhamento (l_e) e transporte (l_t). Como descrito anteriormente, o livre caminho médio de transporte é a distância após a qual a informação da direção inicial é perdida (torna-se aleatória). Numa outra interpretação, l_t é a distância após a qual a propagação não é mais balística e converte-se em completamente difusa (ver figura 23). Assim, o livre caminho médio de transporte é relacionado ao livre caminho médio de espalhamento pela soma⁵⁴:

$$l_t = \langle \sum_{i=0}^{\infty} \Delta r_i \cos(\sum_{j=0}^i \theta_j) \rangle = l_e \sum_{i=0}^{\infty} \langle \cos \theta \rangle^i, \quad (62)$$

em que Δr_i é a distância do i -ésimo evento de espalhamento, e θ_j é o ângulo entre dois eventos de espalhamento. $\sum \theta_j$ é o ângulo do i -ésimo evento de espalhamento em relação a $\Delta \mathbf{r}_0$ (direção de propagação inicial) e o cosseno desse ângulo representa a projeção em $\Delta \mathbf{r}_0$.

Figura 23: Livre caminho médio de transporte de uma caminhada aleatória, l_t . Δr_i é a distância do i -ésimo evento de espalhamento, θ_j é o ângulo entre dois eventos de espalhamento, $\sum \theta_j$ é o ângulo do i -ésimo evento de espalhamento em relação a Δr_0 que é a direção de propagação inicial.



Fonte: Retirado de CRUZ JUNIOR, 2018.

Na média sobre todas as configurações, o cosseno da soma dos ângulos pode ser transformado em uma potência da média do cosseno do ângulo de dispersão, como mostra a expressão final da equação 62.

Da equação 62, usando a expansão em série de Taylor, o livre caminho médio de transporte está relacionado com o livre caminho médio de espalhamento através da expressão:

$$l_t = \frac{l_e}{1 - \langle \cos \theta \rangle}, \quad (63)$$

em que $\langle \cos \theta \rangle$ é o cosseno médio do ângulo de espalhamento θ .

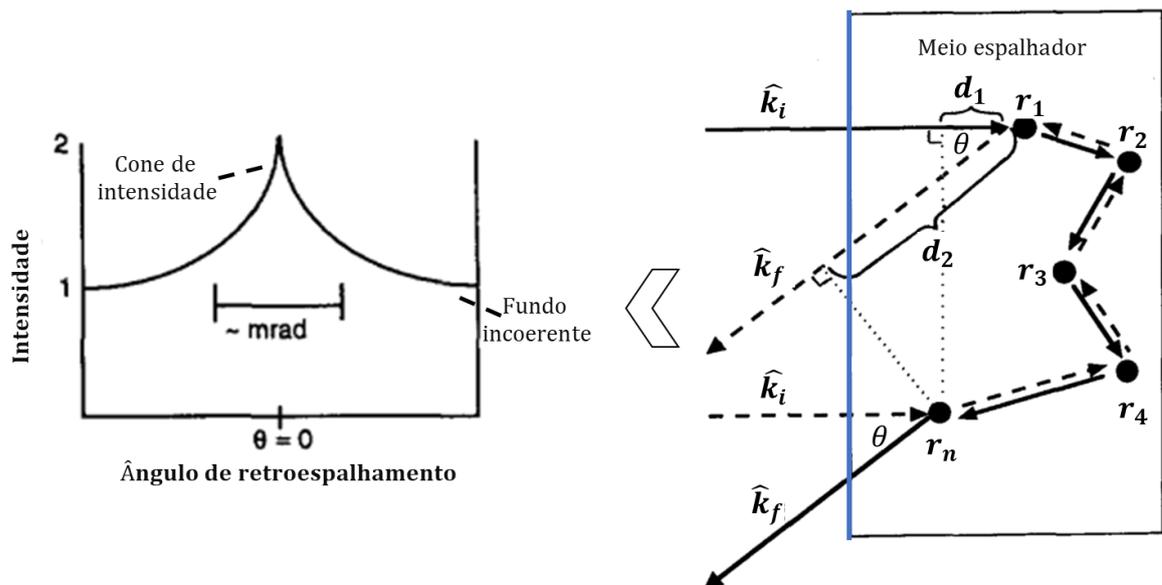
Desta forma, se o fenômeno de difusão dos fótons é induzido devido ao espalhamento Rayleigh⁵⁹, então $\langle \cos \theta \rangle = 0$. Porém, se o fenômeno dominante é o espalhamento Mie⁴, $\langle \cos \theta \rangle = 0,5$. Consequentemente, $l_t = l_e$ para espalhamento Rayleigh, enquanto $l_t = 2l_e$ para o espalhamento Mie. Neste último, o fato do $\langle \cos \theta \rangle \neq 0$, expressa a anisotropia do fenômeno de espalhamento Mie.

Experimentalmente, o livre caminho médio de transporte pode ser obtido usando a técnica de retroespalhamento coerente, que será discutido a seguir.

3.3.1 A técnica de retroespalhamento coerente

Os fundamentos da técnica de retroespalhamento coerente da luz são similares aos do fenômeno da localização da luz, descrito na subseção 3.2.2, porém, nesta técnica, a localização pode ser essencialmente fraca. Aqui, as ondas parciais espalhadas pelo meio são tão susceptíveis de interferir destrutiva como construtivamente. Entretanto, existe uma faixa de largura $1/l_t$ em torno de $\theta = 0$, em que os fótons que percorrem o meio espalhador, em caminhos com momentos reversos interferem sempre construtivamente⁴. O resultado é o aparecimento de um cone de intensidade, chamada de cone de retroespalhamento, que surge na direção contrária ao feixe incidente⁶⁰, como mostra a figura 24.

Figura 24: À direita: Trajetória do fóton (linha sólida) e do seu par com momento reverso (linha tracejada). Os pares de fótons com momentos reversos têm os vetores de onda de entrada (\hat{k}_i) e saída (\hat{k}_f) do meio paralelos e acessam os mesmos espalhadores, mas em sentidos opostos. r_n representa a quantidade n de centro espalhadores no meio. Quando a luz é retroespalhada diretamente, $\hat{k}_f = -\hat{k}_i$, θ é zero. A linha sólida azul indica a face de incidência e retroespalhamento do recipiente da amostra. À esquerda: Perfil do cone de intensidade característico detectado, com o aumento de duas vezes a intensidade do plano incoerente, em função do ângulo de retroespalhamento.



Fonte: Adaptado de COREY, 1995.

A interferência que dá origem ao cone de intensidade, depende da diferença de fase entre as ondas espalhadas⁶⁰:

:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda}(d_2 - d_1), \quad (64)$$

em que $d_1 = -\widehat{\mathbf{k}}_i \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1)$ é a projeção do vetor entre os pontos \mathbf{r}_1 e \mathbf{r}_n sobre a direção de $-\widehat{\mathbf{k}}_i$ e $d_2 = \widehat{\mathbf{k}}_f \cdot (\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1)$ é a projeção do vetor $(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1)$ sobre $\widehat{\mathbf{k}}_f$. Assim, produz-se uma diferença de fase, dada por:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} |\widehat{\mathbf{k}}_f + \widehat{\mathbf{k}}_i| |\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1| \cos\alpha, \quad (65)$$

em que $\alpha \approx 0$ é o ângulo entre os vetores $|\widehat{\mathbf{k}}_f + \widehat{\mathbf{k}}_i|$ e $|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1|$ quando paralelos em meios muito densos. Fazendo $|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1| = R$ e $|\widehat{\mathbf{k}}_f + \widehat{\mathbf{k}}_i| = 2\text{sen}\frac{\theta}{2} \approx \theta$ no limite em que θ (ângulo de espalhamento medido a partir da direção de retroespalhamento) é muito pequeno, temos:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \theta R. \quad (66)$$

Fazendo o deslocamento quadrático médio entre o primeiro e o último espalhador, devido um caminho aleatório, e substituindo na equação 66, obtemos:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \theta \sqrt{6 \frac{v l_t}{3} t} = \frac{2\pi}{\lambda} \theta \sqrt{2 l_t s}, \quad (67)$$

em que $s = vt$ é a distância total percorrida pelos fótons com momentos reversos no meio.

Para que as ondas de momento reverso se somem construtivamente, a diferença de fase deve ser pequena, obedecendo a condição de coerência $\Delta\phi/2\pi \ll 1$. Assim, existirá um ângulo crítico θ_c abaixo do qual essa condição seja satisfeita e a coerência de fase seja mantida.

$$\theta_c = \frac{\lambda}{\sqrt{2sl_t}}. \quad (68)$$

Os pares de fótons que deixam o meio espalhador com um ângulo $\theta > \theta_c$ estarão fora da condição de coerência e, portanto, não apresentarão contribuição de interferência. Esse ângulo crítico é tão maior, quanto menor for a distância percorrida pelos pares de fótons e é responsável pelo fator de aumento de intensidade do cone^{4,16}.

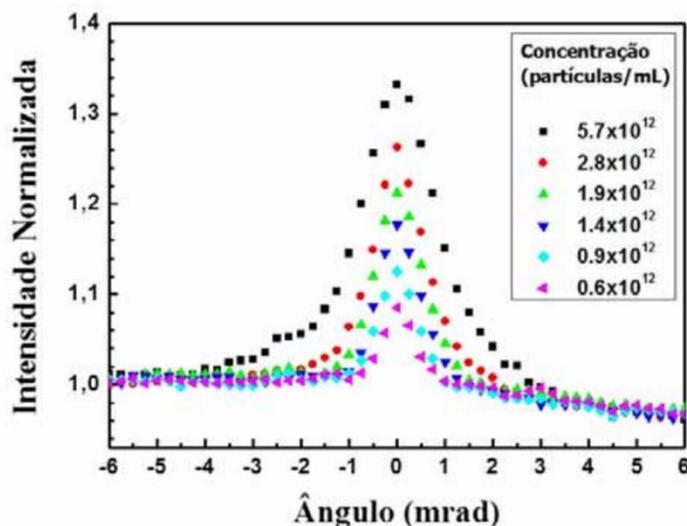
Nesta técnica, outro resultado importante é a dependência da largura do cone de intensidade com o livre caminho médio de transporte. A largura angular máxima do cone é quando o ângulo crítico é obtido para o menor comprimento total do caminho, em $s = l_t$. Portanto a equação 68 se torna:

$$\theta_{m\acute{a}x} = \frac{\lambda}{l_t\sqrt{2}} \quad (69)$$

Para o ângulo $\theta = 0$, qualquer par de fótons com momentos reversos contribuem coerentemente. Enquanto, para $\theta > \theta_{m\acute{a}x}$, qualquer par de fótons com momentos reversos contribuem incoerentemente¹⁶.

Como os livres caminhos médio de transporte e espalhamento são relacionados pela equação 63, e ao mesmo tempo o l_c é inversamente proporcional a densidade (n) de partículas do meio (como expressado na equação 52), então l_t também depende de n . Isto é, a densidade de partículas tem influência direta sobre o perfil do cone de intensidade. Como mostra a figura 25, quanto maior a concentração de partículas espalhadoras, maior é a largura do cone e, conseqüentemente, menor o livre caminho médio de transporte.

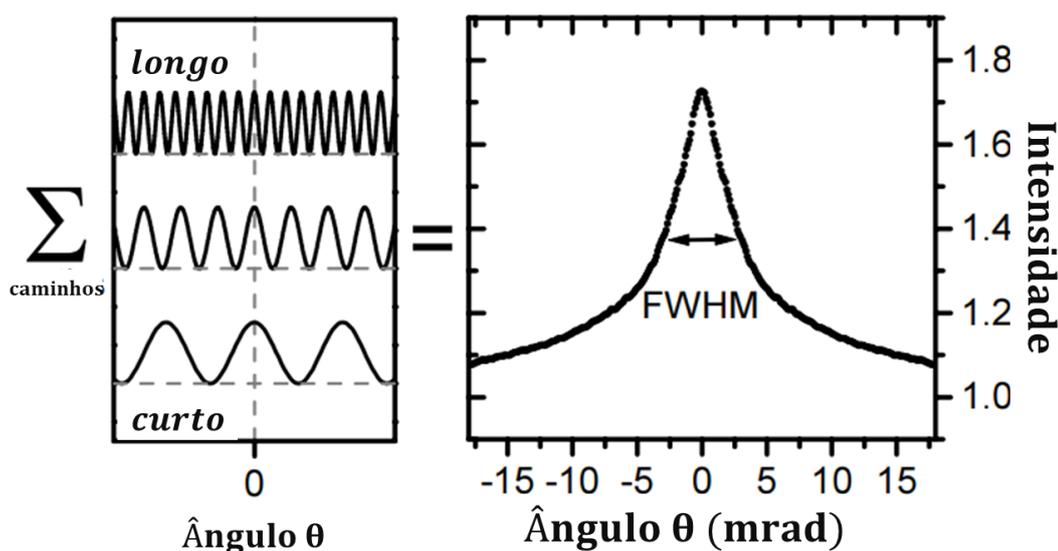
Figura 25: Perfis do cone de retroespalhamento de uma suspensão de sílica em água, variando a concentração das partículas espalhadoras.



Fonte: Retirado de SANTOS, 2011.

Em um meio que, além de apresentar partículas espalhadoras, exibe ganho, a forma do perfil do cone de intensidade também é determinada pelo comprimento de transporte da luz no meio. Neste caso, a soma dos longos caminhos de luz causados pela amplificação constitui o topo do cone de intensidade. Assim, uma contribuição relativamente maior de caminhos longos produz uma forma de linha de retroespalhamento coerente mais nítida e estreita, como pode ser visto na figura 26. Por outro lado, um meio absorvedor remove caminhos longos e arredonda o cone. Em conclusão, conforme o comprimento dos caminhos diminui, o perfil se alarga.⁴

Figura 26: Dependência da forma do perfil do cone de intensidade com o comprimento do caminho percorrido pela luz. A figura à esquerda representa a soma de todos os padrões de interferência, formados por cada caminho de momento reverso, analisados de acordo com a probabilidade de um caminho abranger uma certa distância transversal entre as extremidades de entrada e saída, r_l e r_n (ver figura 24).



Fonte: Retirado de SOEST, 2001.

Para poder extrair o valor do livre caminho médio de transporte das medidas experimentais, como as mostradas na figura 25, é realizado um ajuste das curvas a partir de uma expressão analítica. Se no experimento é usado luz incidente polarizada, os fótons que originam o cone de intensidade se comportam tal como fótons refletidos mantendo a polarização da luz incidente, apesar da luz incoerente que compõe o fundo do cone ser principalmente despolarizada⁵⁴. A luz refletida por um meio espalhador pode ser definida a partir da razão entre o fluxo de energia, por unidade de ângulo sólido ($\frac{dF}{d\Omega}$), e o fluxo de energia incidente (F_0), dado por⁶¹:

$$I(\widehat{\mathbf{k}}_i, \widehat{\mathbf{k}}_f) = \frac{1}{F_0} \frac{dF}{d\Omega} = \frac{S^2}{A} \frac{I(S\widehat{\mathbf{k}}_f)}{I_0}, \quad (70)$$

em que $I(S\widehat{\mathbf{k}}_f)$ é a intensidade de saída, S é a distância em que a intensidade é detectada, A é a área de incidência e I_0 é a intensidade incidente. Então, a partir da equação (70) e através da teoria de aproximação da difusão, é possível obter⁶¹:

$$I(k) = \left(\frac{3}{4\pi^2 l_t}\right) \int d^2 \rho [1 + \cos(\mathbf{k} \cdot \rho)] [\rho^{-1} - (\rho^2 + (2l_t + 2z_0)^2)^{-1/2}], \quad (71)$$

em que $k = \frac{2\pi|\theta|}{\lambda}$, ρ é a projeção de $\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_1$ no plano de incidência e $z_0 \approx \frac{2}{3}l_t$. Assim, integrando a equação (71), temos a expressão analítica para o cone de intensidade, dada por:

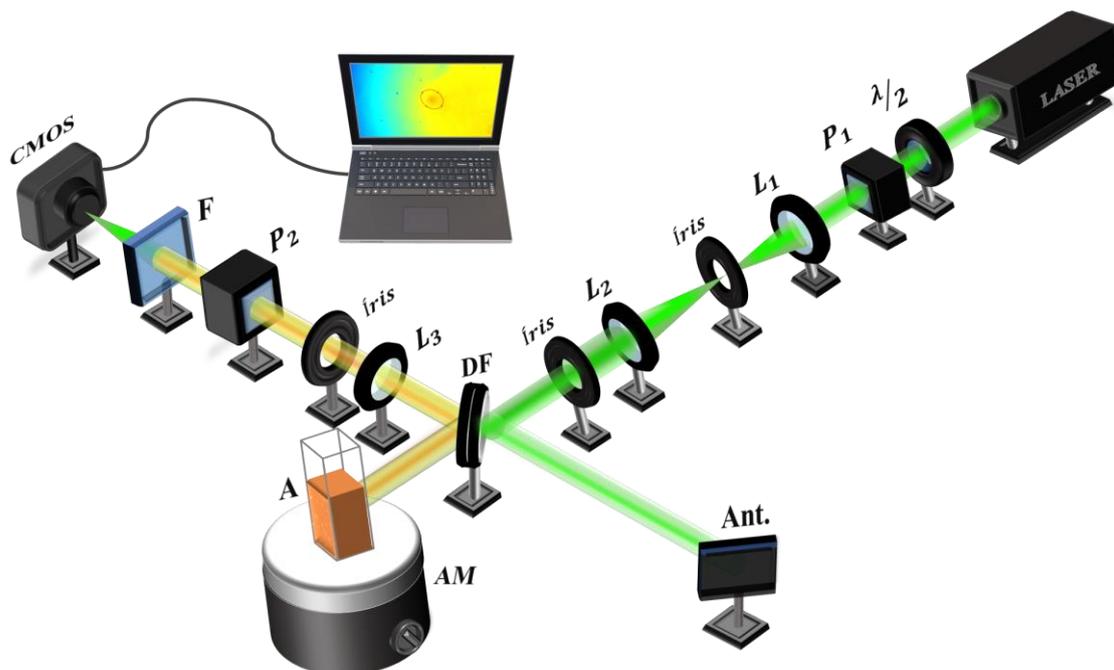
$$I(\theta) = \frac{3}{16\pi} \left[\frac{7}{3} + \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi|\theta|l_t}{\lambda}\right)^2} \left(1 + \frac{1 - e^{-\frac{8\pi|\theta|l_t}{3\lambda}}}{\frac{2\pi|\theta|l_t}{\lambda}} \right) \right]. \quad (72)$$

Esta equação é válida para uma polarização detectada igual a polarização incidente, em que o único parâmetro de ajuste é exatamente o parâmetro de interesse, ou seja, o livre caminho médio de transporte.

3.3.2 Arranjo experimental

A configuração experimental utilizada para medir o livre caminho médio de transporte das amostras utilizadas nesta dissertação está esquematizada na figura 27. Como fonte de excitação externa foi utilizado o sistema laser Verdi, fabricado pela *Coherent Inc.*, que consiste em um laser compacto de estado sólido de Vanadato (Nd:YVO4) (bombeado por diodos) com frequência dobrada para emitir um feixe em 532 nm e 5,0 Watts. O laser, que trabalha no regime de onda contínua (CW), passa por um sistema de controle de intensidade constituído por uma lâmina de meia onda ($\lambda/2$) e um cubo polarizador (P_1). Esse sistema também define a direção de polarização linear, através do cubo polarizador, o qual foi escolhida como sendo vertical.

Figura 27: Arranjo experimental utilizado nas medidas dos perfis do cone de retroespalhamento coerente. P: polarizador, L: lente, DF: divisor de feixe, A: amostra, AM: agitador magnético, Ant.: anteparo, F: filtro.



Fonte: A autora, 2023.

Em seguida, o feixe laser linearmente polarizado passa por um telescópio, formado pelas lentes L_1 ($f_1 = 5$ cm) e L_2 ($f_2 = 18$ cm) a fim de expandir o feixe para iluminar um volume maior de amostra (A). Após o telescópio, o diâmetro do feixe foi igual a 10 mm. Para garantir que o feixe que sai do telescópio esteja colimado, foi utilizado um interferômetro de cisalhamento (*shearing interferometer*) comercial, fabricado pela *Thorlabs*.

A luz que foi expandida pelo telescópio passa por um divisor de feixes (DF) 50:50, em que 50% da luz incidente é transmitida para iluminar a amostra. Os outros 50% são refletidos pelo divisor de feixe e bloqueados por um anteparo.

As amostras utilizadas nos experimentos do cone de retroespalhamento são colóides constituídos de nanopartículas esféricas de dióxido de titânio (TiO_2) com casca de sílica (SiO_2) suspensas em etanol. As nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ com estrutura núcleo@casca apresentam diâmetros de aproximadamente 420 nm, sendo 410 nm o diâmetro do núcleo e 5,0 nm a espessura da casca, como caracterizado no Apêndice A e reportado por Villar e colaboradores⁶². Os colóides diluídos nas concentrações de $3,1 \times 10^{10}$; $1,5 \times 10^{10}$; $1,0 \times 10^{10}$ e $7,7 \times 10^9$ partículas/mL foram inseridas em uma cubeta de quartzo de 10 mm, com faces transparentes, para a realização dos experimentos. A motivação para a utilização das partículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$, ao invés das partículas de TiO_2 (sem casca), deve-se a maior estabilidade

coloidal reportada pela presença da casca de sílica⁶³, ainda preservando o seu forte comportamento espalhador. A rota de síntese, bem como as caracterizações das amostras são detalhadas no Apêndice A.

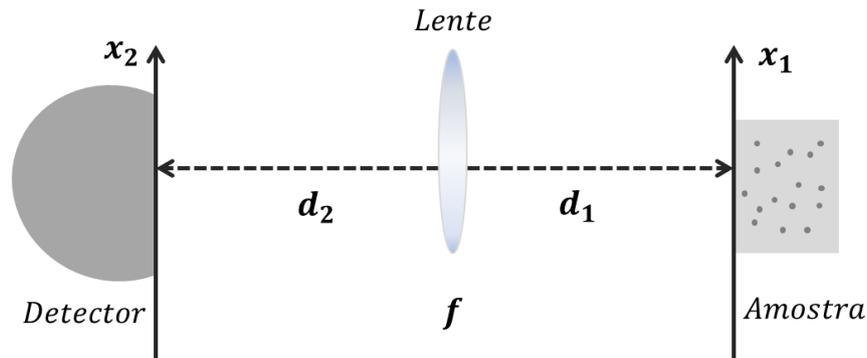
A luz que interage com a amostra espalhadora, após múltiplas reflexões, é retroespalhada, ou seja, sai na direção contrária à incidente, formando um cone de intensidade. A luz retroespalhada passa novamente pelo divisor de feixe, tendo 50% da sua intensidade refletida para o braço de detecção. Uma lente L_3 ($f_3 = 25$ cm) focaliza a luz que será direcionada ao detector. Entretanto, um segundo cubo polarizador P_2 , com o mesmo eixo de polarização de P_1 , é colocado antes do detector para ajudar a bloquear parte do espalhamento difuso ocorrido durante o percurso dos fótons desde a saída do laser até o plano de detecção. Finalmente, o cone de retroespalhamento coerente é detectado por uma câmera CMOS, localizada a uma distância $f_3 = 25$ cm da lente L_3 . Diversas íris foram colocadas ao longo do arranjo para ajudar no alinhamento do feixe durante o experimento.

Para medir a intensidade do cone de retroespalhamento em função do ângulo de espalhamento, θ , é necessária uma metodologia para converter θ na posição transversal no plano de detecção. Para isto, usamos o método da matriz ABCD⁶⁴, que permite descrever a propagação dos raios de luz através de diversos elementos ópticos, usando a aproximação paraxial. Esta metodologia, usada na óptica geométrica, descreve os raios de luz pela altura e pelo ângulo de propagação em relação a seu eixo. Assim, para descrever a propagação dos raios que deixam a amostra, passam pela lente L_3 e chegam na câmera, isto é, o conjunto amostra-lente-detector representado na figura 28, temos a equação:

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ \theta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix}, \quad (73)$$

em que x_1 e x_2 são, respectivamente, as alturas do feixe no plano da amostra e no plano do detector em relação ao centro da lente e θ_1 e θ_2 são, respectivamente, os ângulos com que eles deixam a amostra e chegam ao detector. A segunda matriz do lado direito da equação (73) representa a matriz de transmissão por uma lente convergente de distância focal f . Já a primeira e terceira matriz do lado direito representam as matrizes de propagação no espaço livre, por uma distância d_2 (entre a lente e a câmera) e d_1 (entre a amostra e a lente), respectivamente.

Figura 28: Esquema simplificado do braço de detecção e dos principais elementos para a identificação da matriz ABCD.



Fonte: A autora, 2023.

Assim, se colocarmos a câmera no plano focal da lente L_3 , como montado em nosso experimento, temos que $d_2 = f$. Desta forma, obtemos como um dos resultados da matriz ABCD:

$$x_2 = f \theta_1, \quad (74)$$

cuja relação foi utilizada para plotar o perfil do cone de intensidade no plano da câmera, porém em função do ângulo de retroespalhamento.

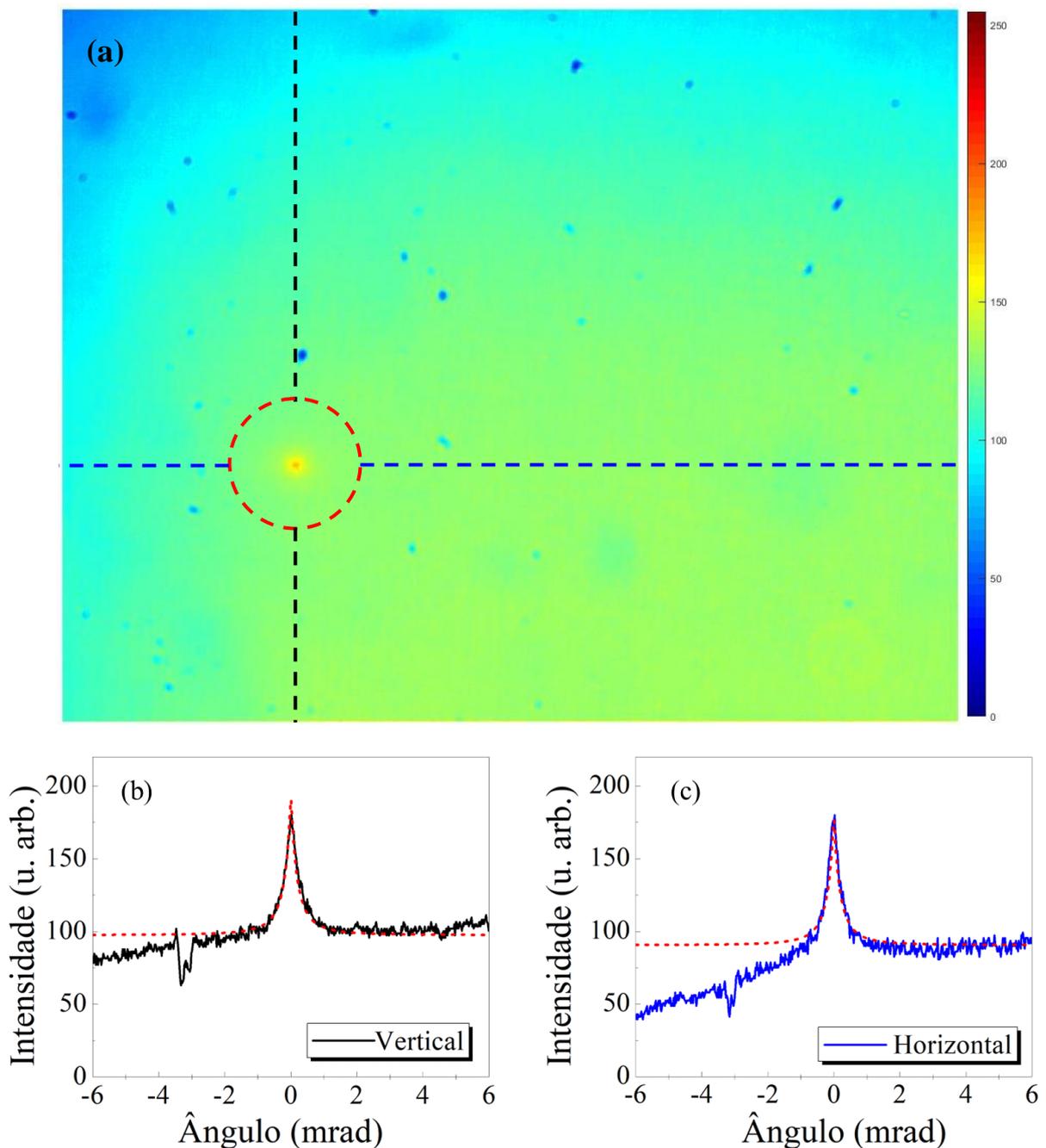
Assim, a posição da câmera no plano focal da lente L_3 (da figura 27) determina a detecção dos fótons que deixam o meio com determinado ângulo, dependendo da posição do fóton no plano da amostra. Portanto, quanto maior a distância focal da lente, maior será a área que o cone detectado ocupa na câmera, resultando em uma maior resolução do sistema de detecção. Porém, menor será a intensidade da luz retroespalhada detectada, sendo preciso encontrar uma lente com distância focal adequada de acordo com a necessidade.

3.3.3 Resultados e discussões

Os experimentos do cone de retroespalhamento foram calibrados utilizando uma lâmina sólida de teflon, de 5,0 mm de espessura, como amostra espalhadora. A figura 29(a) mostra a imagem obtida pela câmera, contendo o cone de intensidade (identificada com uma circunferência) e um fundo de intensidade (*background*) proveniente do espalhamento incoerente (ou luz espúria). Os perfis de intensidade do cone, extraídos a partir do vetor vertical (linha tracejada preta) e horizontal (linha tracejada azul) da figura 29(a) que passa pelo centro do

cone na imagem, são mostrados nas figuras 29(b) e 29(c), respectivamente. A razão entre a intensidade do cone de retroespalhamento coerente e o *background* é de $\sim 1,8$; sendo um valor próximo de 2,0 que é previsto teoricamente⁶⁰. As curvas tracejadas nas figuras 29(b) e 29(c) correspondem aos ajustes teóricos usando a equação (72). Do ajuste foi obtido um livre caminho médio de transporte de 200 μm , que condiz com os valores reportados na literatura^{65, 66}.

Figura 29: (a) Imagem coletada do experimento do retroespalhamento coerente, para uma amostra de teflon de 5,0 mm de espessura. (b) Perfil de intensidade extraído da imagem na região do cone de retroespalhamento.



Fonte: A autora, 2023.

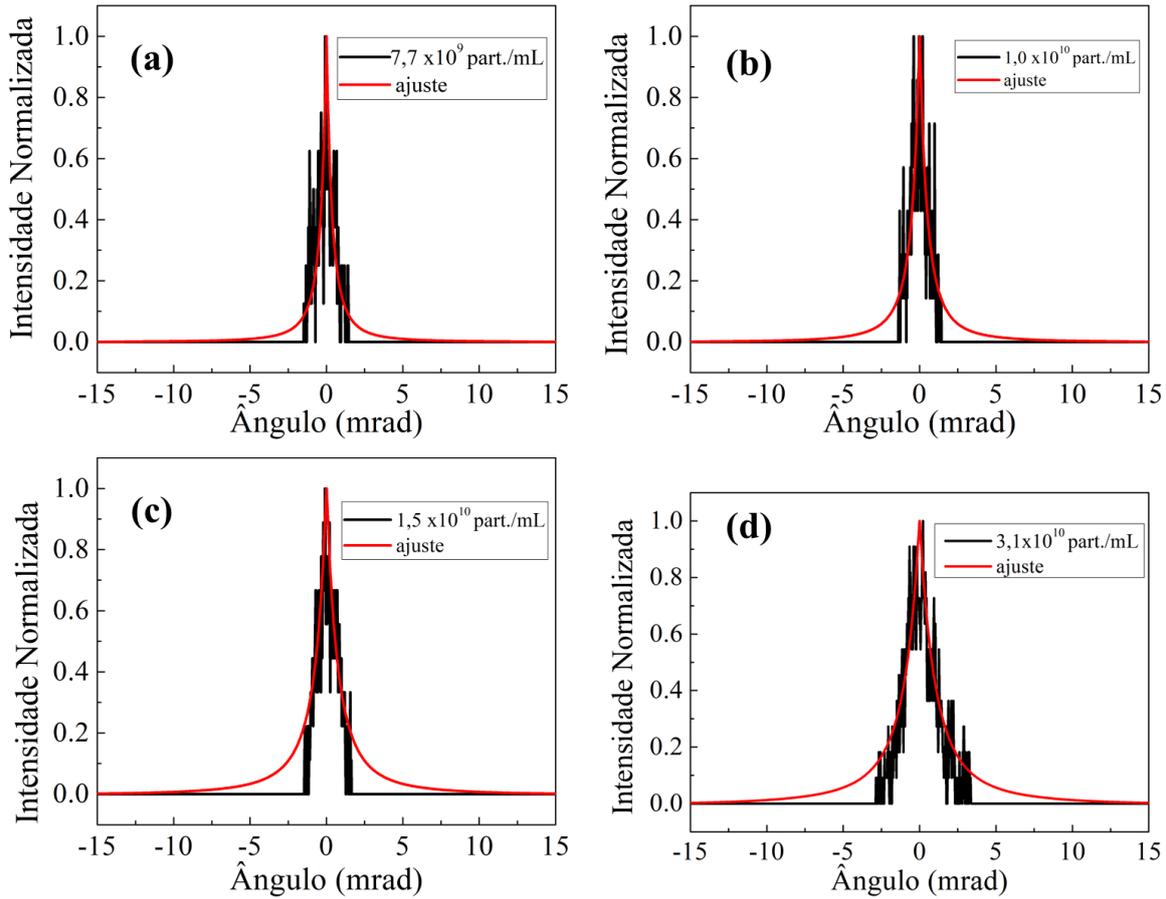
Após a calibração da montagem experimental com a amostra sólida, foram realizados os experimento de retroespalhamento coerente utilizando os coloides com concentrações de partículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ de $3,1 \times 10^{10}$; $1,5 \times 10^{10}$; $1,0 \times 10^{10}$ e $7,7 \times 10^9$ partículas/mL, inseridos em uma cubeta de quartzo de 10 mm. Embora as nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ apresentam maior estabilidade coloidal que as partículas de TiO_2 , após alguns minutos na cubeta de quartzo, observou-se que as faces da cubetas ficavam manchadas, além de uma precipitação das partículas. Para evitar isso, as amostras foram posicionadas sobre um agitador magnético, com uma pequena barra magnética inserida na cubeta. Assim, a agitação nos permitiu que as partículas sejam homogeneamente distribuídas na região de análise, e que a concentração do coloide se mantenha constante durante o tempo de duração do experimento. O tempo de duração dos experimentos por amostra foi de aproximadamente 1 minuto. Após isso, a amostra era removida e a cubeta lavada para um novo experimento. Isto permitiu que as partículas que impregnavam as paredes da cubeta não interferissem nas próximas medidas.

Os resultados das distribuições de intensidade para as seções transversais dos cones de retroespalhamento (em 1D) nas diferentes concentrações de nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ são mostrados na figura 30. As curvas em preto representam os perfis de intensidade obtidos experimentalmente. As curvas vermelhas representam o melhor ajuste das curvas experimentais usando o modelo descrito na equação 72.

Do ajuste foi possível obter os valores do livre caminho médio de transporte para cada concentração, como mostrado na tabela 1. Como pode ser observado, o livre caminho médio de transporte diminui na mesma proporção que aumenta a concentração de partículas em solução. Desta forma, os resultados experimentais corroboram o enunciado discutido na seção 3.3.1 que o l_t varia proporcionalmente ao inverso da densidade de partículas, através das equações 52 e 63.

Devido as partículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ utilizadas nesta dissertação apresentarem um diâmetro aproximado de 420 nm, o que indica um regime de espalhamento Mie, o livre caminho médio de espalhamento pode ser estimado a partir da equação 63. Assim, valores de l_e de $\sim 12 \pm 0,32 \mu\text{m}$, $25 \pm 0,39 \mu\text{m}$, $37 \pm 1,06 \mu\text{m}$ e $50 \pm 2,71 \mu\text{m}$, foram calculados para as concentrações de $3,1 \times 10^{10}$; $1,5 \times 10^{10}$; $1,0 \times 10^{10}$ e $7,7 \times 10^9$ partículas/mL, respectivamente.

Figura 30: Distribuição de intensidade dos cones (curvas em preto) obtidos experimentalmente para as quatro concentrações de nanopartículas de $TiO_2@SiO_2$ e seus respectivos ajustes (curvas em vermelho).



Fonte: A autora, 2023.

Tabela 1: Valores calculados do livre caminho médio de transporte (l_t).

Concentração (partículas/mL)	Livre caminho médio de transporte (μm)
$7,7 \times 10^9$	$100 \pm 5,42$
$1,0 \times 10^{10}$	$75 \pm 2,13$
$1,5 \times 10^{10}$	$50 \pm 0,79$
$3,1 \times 10^{10}$	$25 \pm 0,65$

Fonte: A autora, 2023.

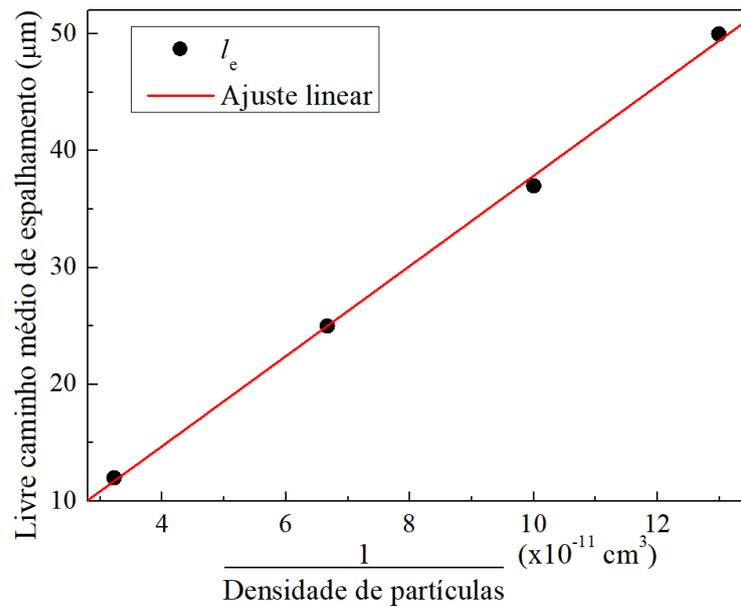
A figura 31 mostra a dependência linear do livre caminho médio de espalhamento com o inverso da densidade de partículas (N_{esp}), como previsto pela equação: $l_e = 1/N_{esp}\sigma_e$. Do ajuste linear pode ser obtido a seção de choque de espalhamento, cujo valor foi de $\sigma_e =$

$2,6 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$. Cabe mencionar que a σ_e medida para as partículas de $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$ é razoável com base na equação prevista teoricamente para partículas esféricas sem casca²⁸:

$$\sigma_e = \frac{128\pi^5 r^6}{3\lambda^4} \left(\frac{n^2-1}{n^2+2} \right)^2, \quad (75)$$

onde n indica o índice de refração, r é o raio da partícula e λ representa o comprimento de onda da luz incidente. Logo, usando o índice de refração de $n = 2,66$ (correspondente ao TiO_2 puro) foi obtido uma seção de choque de espalhamento de $\sim 20 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$.

Figura 31: Dependência linear do livre caminho médio de espalhamento com o inverso da densidade de partículas espalhadoras, nos coloides contendo $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$.



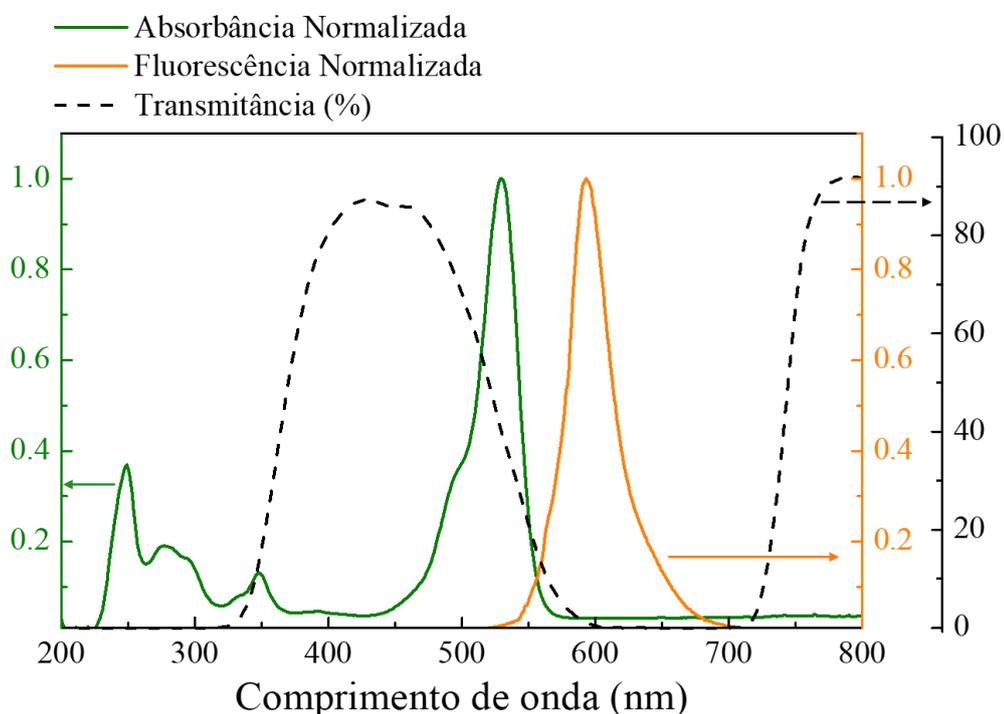
Fonte: A autora, 2023.

A diferença entre o valor estimado e medido pode ser entendido pela presença da casca de SiO_2 , presente nas partículas utilizadas nesta dissertação, a qual apresenta um índice de refração menor que a do TiO_2 .

Estudos similares foram realizados usando os coloides, diluídos em quatro concentrações de nanopartículas diferentes, mas adicionando a rodamina 6G (R6G) também com diferentes concentrações. A rodamina 6G é um corante muito utilizado como meio de ganho para os experimentos de lasers aleatórios, assim como os descritos no capítulo 4 desta dissertação. Seu uso em RL é valorizado por apresentarem alta eficiência quântica (entre 0.93 e 0.95 em etanol à $25 \text{ }^\circ\text{C}$)²⁶ e baixa probabilidade de transição não-radiativa entre as bandas de energia¹⁶. Como

pode ser observado na figura 32, a R6G apresenta uma banda de absorção em torno de 523 nm, e uma banda de emissão fluorescente entre 500 nm e 700 nm, com um pico de emissão em torno de 590 nm. Vantajosamente, as bandas de absorção e emissão apresentam uma pequena região de superposição, o que torna o corante ideal para uso como meio de ganho. O espectro de absorção e emissão da R6G foi caracterizado pelo fluorímetro *Fluoromax*, fabricado pela *Horiba*, disponível no departamento de Física da UFPE. Devido a presença do corante nos experimentos de cone de retroespalhamento, utilizamos o filtro colorido (F) 5-56 da *Thorlabs* à frente da CMOS, cujo espectro de transmitância também é mostrado na figura 32 (linha tracejada preta). O filtro é necessário para eliminar a fluorescência do corante que chega na câmera e analisar apenas o transporte da luz incidente.

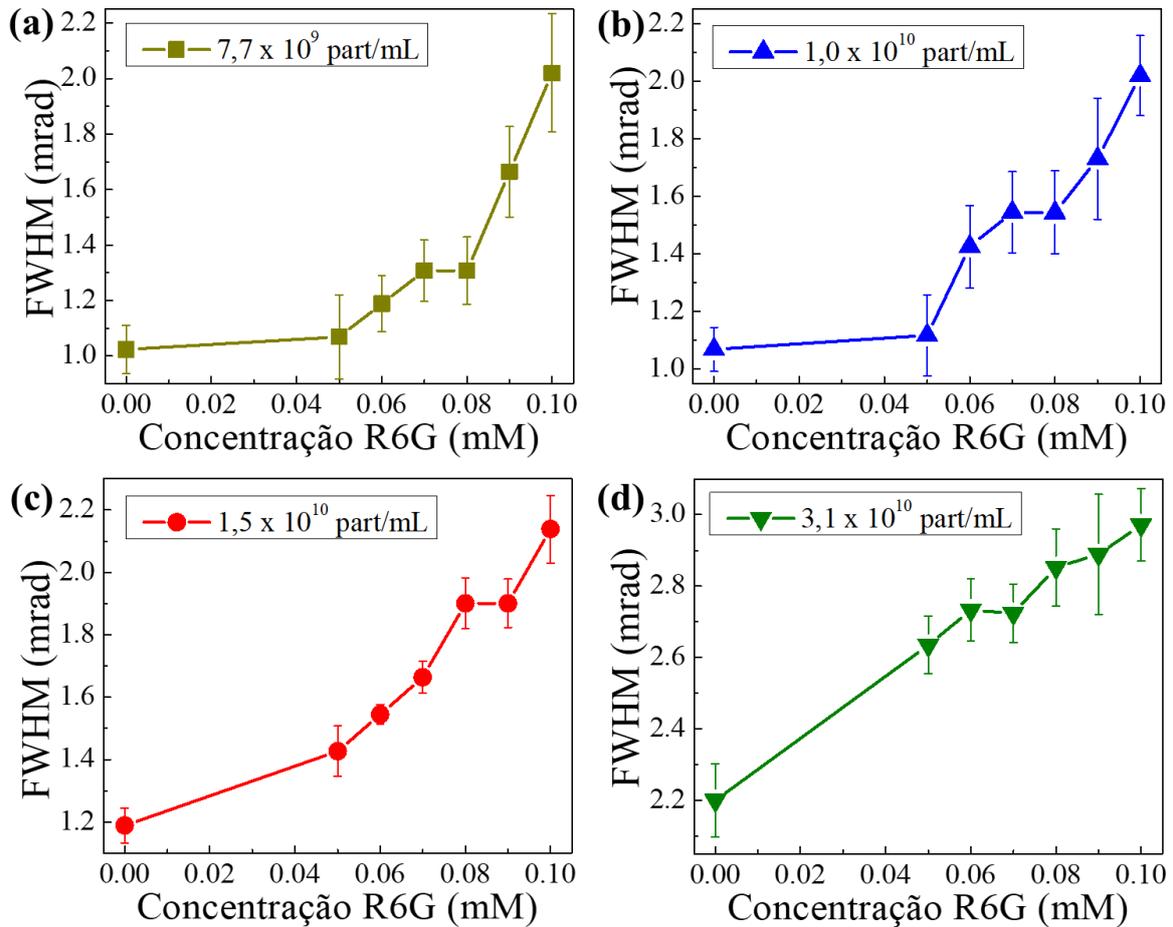
Figura 32: Espectro de absorbância e emissão da Rodamina 6G dissolvida em etanol, bem como a curva de transmitância do filtro colorido (F) 5-56 da *Thorlabs* usada para eliminar a fluorescência na detecção. A fluorescência foi coletada para uma excitação em 532 nm.



Fonte: A autora, 2023.

A figura 33 mostra a evolução da largura à meia altura (FWHM - do inglês *full width at half maximum*) dos perfis de intensidade dos cones de retroespalhamento em função das concentrações de R6G utilizadas (entre 0,05 e 0,10 mM). Nessa figura, pode-se notar um aumento na largura do cone com o aumento da quantidade de corante, para as quatro diferentes concentrações de nanopartículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$.

Figura 33: Largura à meia altura (FWHM) dos perfis obtidos variando a concentração de R6G para as concentrações de nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ de (a) $7,7 \times 10^9$; (b) $1,0 \times 10^{10}$; (c) $1,5 \times 10^{10}$ e (d) $3,1 \times 10^{10}$ partículas/mL.



Fonte: A autora, 2023.

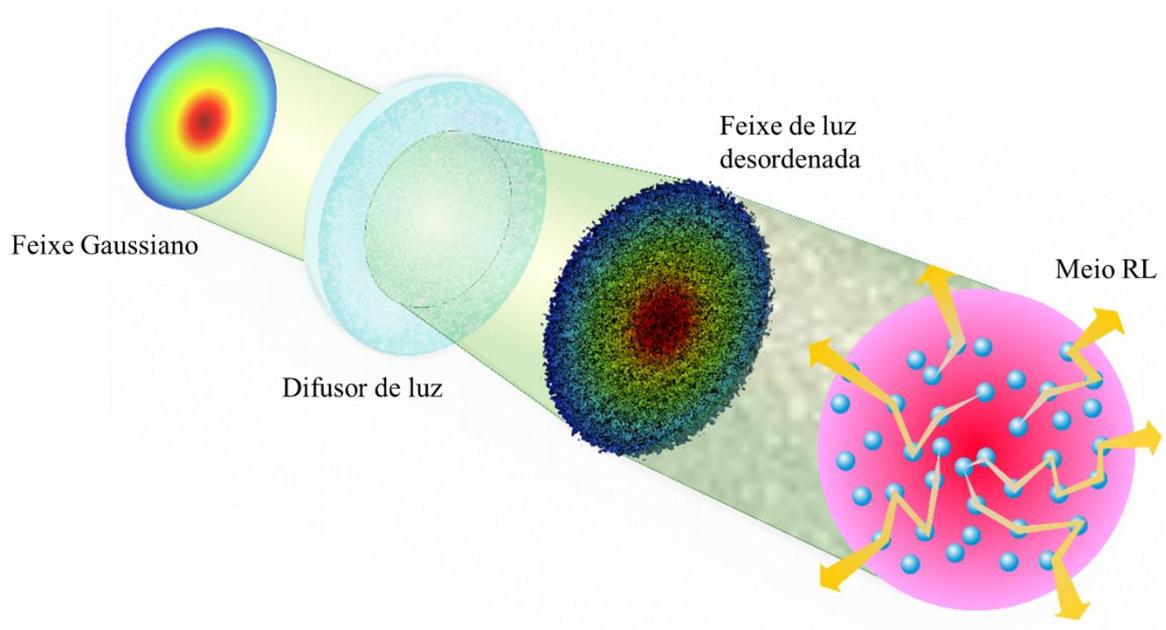
Na seção 3.3.1 foi discutido que meios espalhadores que apresentam ganho exibem um cone de retroespalhamento coerente mais nítido e estreito. Enquanto, meios espalhadores com absorção arredondam o cone, exibindo larguras maiores. Apesar da rodamina 6G ser considerada um meio de ganho para lasers aleatórios, na condição que estamos estudando a técnica de retroespalhamento, a R6G atua como meio absorvedor. Isto devido a que no presente experimento está sendo estudado apenas o transporte da luz incidente (em 532 nm), região espectral em que a R6G apresenta seu maior potencial de absorção de fótons. O ganho emitido pela R6G está sendo filtrado antes de chegar na câmera. Portanto, os resultados experimentais da figura 31, que mostram um aumento no livre caminho médio de espalhamento e o consequente aumento na largura dos cones para maiores concentrações de R6G estão em conformidade com o comportamento esperado teoricamente.

4 LUZ DESORDENADA PARA OTIMIZAÇÃO DE LASERS ALEATÓRIOS

4.1 BREVE INTRODUÇÃO

O termo “luz desordenada” foi utilizado por nosso grupo de pesquisa, nos trabalhos publicados por Oliveira e colaboradores⁸ e Vieira e colaboradores¹⁰, para feixes de luz em que a desordem (ou aleatoriedade) da sua distribuição espacial de intensidade, $I(x,y)$, e dos vetores de onda, \mathbf{k} , produzem substancial influencia na otimização de RLs, quando usados na excitação. A figura 34 mostra uma representação do esquema utilizado nos trabalhos mencionados acima para excitar RLs com feixes de luz desordenada. Nesses casos, ao invés do meio RL, constituído por partículas espalhadoras imersas em um meio de ganho, ser diretamente bombeado por um feixe coerente emitido por um laser pulsado convencional, é introduzido um difusor de luz para desordenar a distribuição espacial da intensidade e dos vetores de onda.

Figura 34: Representação do esquema de excitação de RLs usando luz desordenada, como utilizados nos trabalhos de Oliveira, *et al* e Vieira, *et al*.



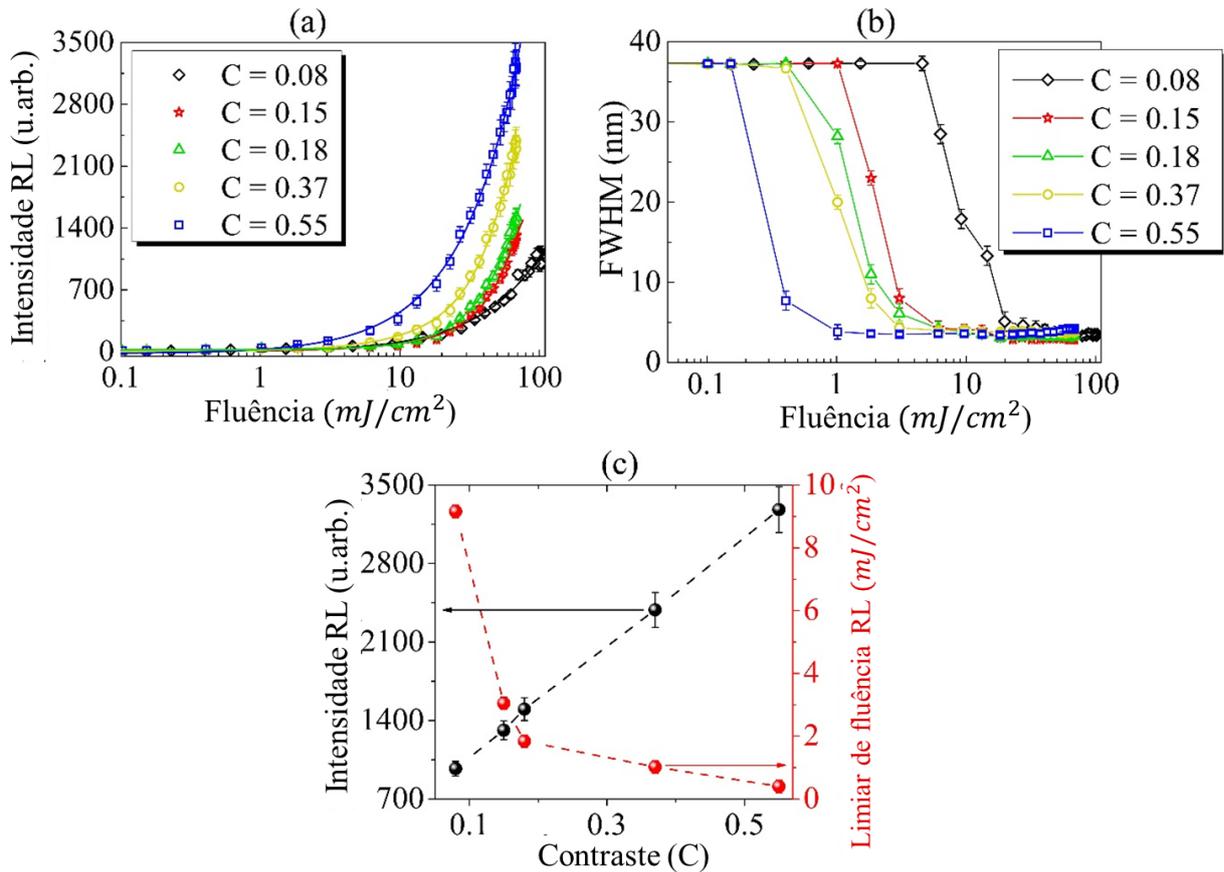
Fonte: A autora, 2023.

A figura 35 apresenta os resultados reportados por Oliveira e colaboradores quando luz desordenada foi utilizada para bombear meios constituídos de nanopartículas de sílica suspensas em rodamina 6G. As figuras 35(a) e 35(b) mostram a caracterização típica de um sistema RL, através da evolução da intensidade de emissão e a largura do espectro de emissão (que define o limiar de operação RL) em função da fluência incidente. Porém, a caracterização foi realizada para excitações com diferentes padrões de luz desordenada, identificados pelo contraste de *speckles*, como descrito na seção 2.5. Nesse caso, o feixe de contraste 0,08 refere-se a um feixe com perfil de intensidade Gaussiano (sem o uso do difusor de luz) coletado diretamente numa CCD. O baixo contraste representa a alta homogeneidade da distribuição de intensidade transversal. Por outro lado, os feixes de luz desordenada, gerados a partir de difusores de luz com ângulo de difusão de 0,5°; 1,0°; 5,0° e 10°, foram usados para obter contrastes de *speckles* de 0,55; 0,37; 0,18 e 0,15, respectivamente. Como observado nas figuras 35(a) e 35(b), os RLs excitados com luz desordenada apresentaram melhor eficiência (menor limiar de operação e maior intensidade de emissão), tendo o feixe de bombeamento com contraste de 0,55 apresentado o melhor resultado. A figura 35(c) revela que um aumento em torno de 3,4 vezes na intensidade de emissão do RL e uma diminuição de 22,9 vezes no limiar de fluência (energia por unidade de área) é alcançado quando o RL é excitado com luz desordenada, em comparação ao bombeamento convencional utilizando feixes gaussianos.

Neste mesmo trabalho foi reportado que o fator de otimização na intensidade de emissão RL ao usar luz desordenada pode chegar a 15,7 vezes quando as nanopartículas de sílica são revestidas com uma casca fina de ouro⁸. Além disso, os estudos usando luz desordenada foram expandidos para otimizar o regime em que o RL é acoplado ao espalhamento Raman estimulado¹⁰.

Nos experimentos de Oliveira e colaboradores e Vieira e colaboradores, os efeitos da otimização da luz desordenada na operação de RL foi atribuído empiricamente a aleatoriedade na distribuição da intensidade e vetores de onda da excitação. No primeiro dos casos, os padrões de luz desordenada mostram distribuições de intensidade em que grandes quantidades de fótons incidentes são concentradas em pequenas áreas, formando os *speckles* (grãos de intensidade). Assim, ao invés de ter uma distribuição espacial dos fótons homogênea em toda a área (seção transversal) do feixe Gaussiano, maiores intensidades são atingidas nas áreas correspondentes a cada *speckle*.

Figura 35: Caracterização de RLs excitados por padrões de luz desordenada com diferentes contrastes mostrando a (a) intensidade de emissão, (b) a largura a meia altura da banda de emissão e (c) os resultados dos itens (a) e (b) para todos os contrastes.



Fonte: Retirado de OLIVEIRA, 2022.

Portanto, maiores intensidades de excitação em diversas regiões da seção transversal, mantendo a potência total de bombeamento constante, foram atribuídos a uma maior eficiência de geração RL e ao aumento de fótons emitidos por volume de coerência.

Além disso, nos artigos de Oliveira, *et al* e Vieira, *et al*, também foi apontado que a distribuição desordenada dos vetores de onda pode favorecer o acoplamento dos fótons de bombeamento com os vários modos induzidos pela distribuição aleatória das nanopartículas que se encontram no meio. Assim, a presente dissertação dedica-se a investigar a influência que a desordem da luz (na distribuição de intensidade e vetores de onda) tem no desempenho e eficiência da geração de laser aleatório, principalmente, através do estudo do transporte de fótons provenientes de padrões de *speckles* em meios desordenados.

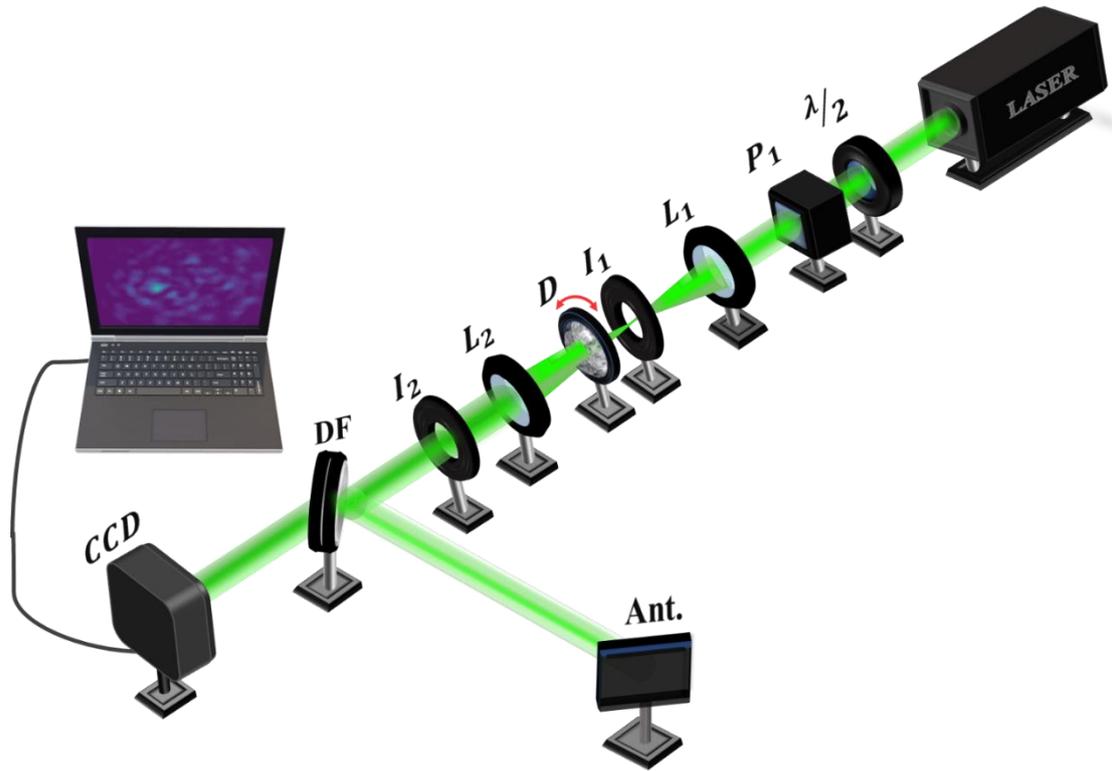
4.2 GERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PADRÕES DE *SPECKLES*

Os padrões de *speckles* usados para bombear os lasers aleatórios foram gerados por difusores de luz, com ângulos de difusão 1° e $1,5^\circ$, fabricados pela *Newport Inc.*, de forma similar a descrita nos artigos de Oliveira, *et al* e Vieira, *et al*. Para isto, realizou-se uma adaptação no esquema apresentado na figura 27, no feixe de saída do laser antes de chegar à amostra. Como mostrado na figura 36, dentro do telescópio (constituído pelas lentes L_1 e L_2), é colocado um difusor de luz em uma montagem móvel (*flip mount*). Quando o difusor está no caminho de propagação do feixe, forma-se o padrão de *speckles*, cujo diâmetro de incidência na amostra é limitado pela íris I_2 . Assim, uma leve manipulação do diâmetro na íris permite que sempre tenhamos o mesmo tamanho do feixe na amostra (diâmetro de 10 mm), seja com ou sem a presença dos difusores de luz. O motivo para posicionar os difusores dentro do telescópio (como mostrado na figura 36) é a facilidade para controlar o diâmetro transversal do feixe incidente na sua superfície, de tal maneira que a região iluminada do difusor seja pequena (de várias dezenas de micrômetros). Isto permite que o difusor com menor grau de difusão gere um padrão de intensidade com poucos *speckles* e com uma distribuição de vetores de onda, \mathbf{k} , menos desordenada que quando iluminado em áreas grandes do difusor. Ao mesmo tempo, essa configuração permite que altas intensidades sejam alcançadas, devido a concentração de um grande número de fótons nas áreas correspondentes aos *speckles* (regiões brilhantes de intensidade).

A condição de geração de padrões de *speckles* descrito aqui foi utilizada principalmente para a aplicação na técnica de retroespalhamento coerente. De forma diferente aos experimentos de RL bombeados com luz desordenada nos trabalhos de Oliveira, *et al* e Vieira, *et al*, onde grandes regiões dos difusores foram iluminadas para gerar os padrões de *speckles*, a eficiência do cone de retroespalhamento requer a incidência de um número grande de fótons coerentes. Assim, iluminar áreas pequenas dos difusores permite gerar padrões de luz desordenada, porém com um número significativo de fótons coerentes dentro das áreas dos *speckles*.

A caracterização do feixe de luz desordenada foi realizada utilizando uma câmera CCD localizada na mesma posição da amostra (na figura 27). Isto é, após o feixe passar através do difusor de luz propaga-se no espaço livre por uma distância de 70 cm, até o padrão de *speckles* ser coletado pela CCD. A partir das imagens capturadas foram calculadas a correlação espacial de intensidade e o histograma representando a função densidade de probabilidade de intensidade de cada um dos padrões de *speckles*.

Figura 36: Arranjo experimental utilizado para a geração dos padrões de *speckles*. P: polarizador, L: lente, I: íris, D: difusor de luz, DF: divisor de feixe, Ant.: anteparo.



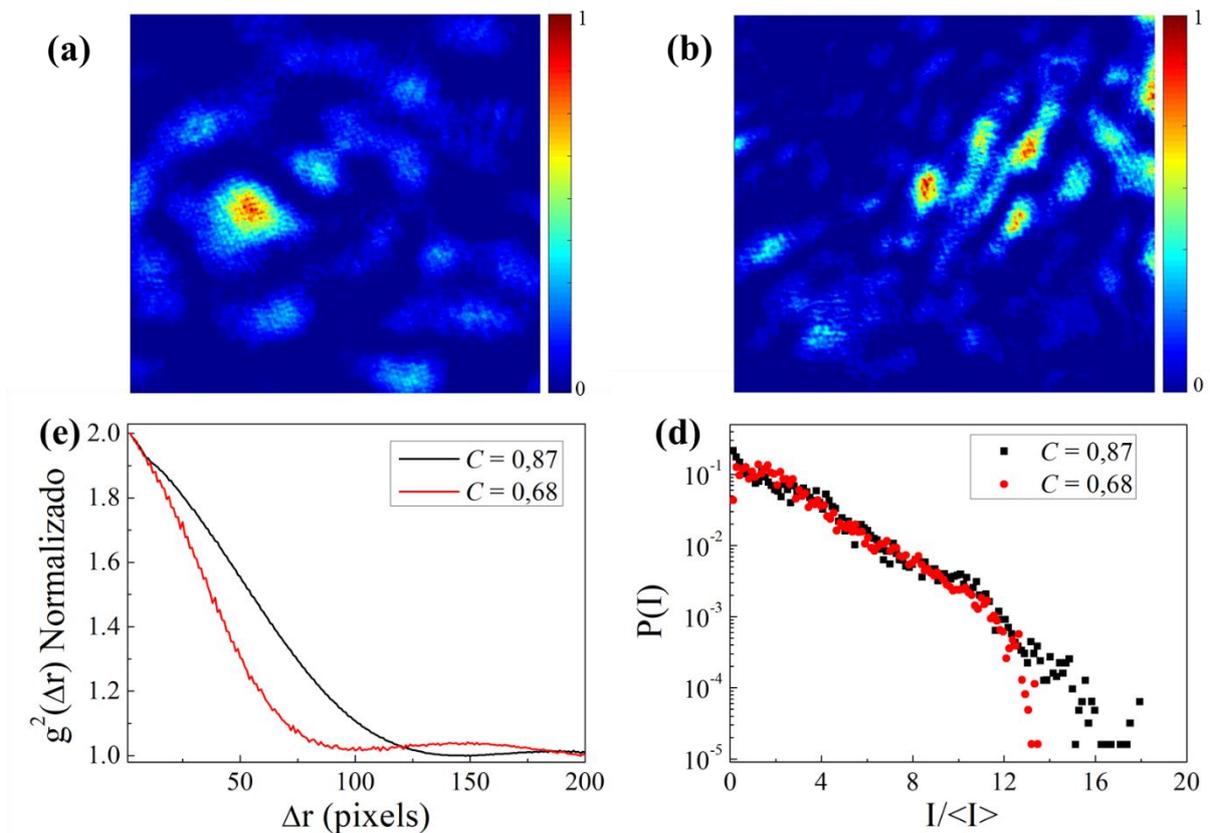
Fonte: A autora, 2023.

As figuras 37(a) e 37(b) mostram os perfis transversais de intensidade dos padrões de luz desordenadas utilizados para os experimentos de cone de retroespalhamento nesta dissertação. Como discutido no capítulo anterior, regiões brilhantes e escuras são observadas como produto das interferências que sofrem os fótons provenientes de uma fonte de luz coerente (laser Verdi) quando interagem com uma superfície rugosa (difusor de luz). A identificação dos padrões de *speckles* pode ser feita através do seu contraste, que foi calculado para ser de 0,87 [figura 37(a)] e 0,68 [figura 37(b)].

O cálculo da função de correlação espacial de intensidade, obtida por usar a equação 51, de ambos os padrões de *speckles* é mostrado na figura 37(c). Através da largura da curva do $g^{(2)}(\Delta r)$, podemos obter o tamanho médio dos speckles (S), o qual foi calculado para ser de: $S \approx 110 \text{ px}$ e 80 px , para os padrões das figuras 37(a) e 37(b), respectivamente. As medidas de S foram definidas como o valor de Δr para o qual a curva de $g^2(\Delta r)$ fica igual a 1,0 pela primeira vez.

A figura 37(d) mostra a função densidade de probabilidade de intensidade para ambos os padrões de *speckles* onde verifica-se que o padrão de contraste 0,87 apresenta *speckles* com maiores intensidades do que o padrão *speckles* de contraste 0,68. Apesar dos padrões de *speckles* usados neste trabalho e nos artigos de Oliveira *et al*, e Vieira *et al*, terem sido gerados com arranjos experimentais diferentes, a análise da figura 37(c) e 37(d) mostra propriedades estatísticas similares, aos usados nos trabalhos mencionados com menores graus de difusão (maiores contrastes). Portanto, o fenômeno que levou a otimização dos RLs nos trabalhos de Oliveira, *et al*, e Vieira, *et al*, pode ser entendido através dos experimentos estudados nesta dissertação. Os estudos de excitação RL com difusores de alto grau de difusão não foram realizados aqui, pois baixos níveis de coerência prejudicam a visualização do cone de retroespalhamento coerente.

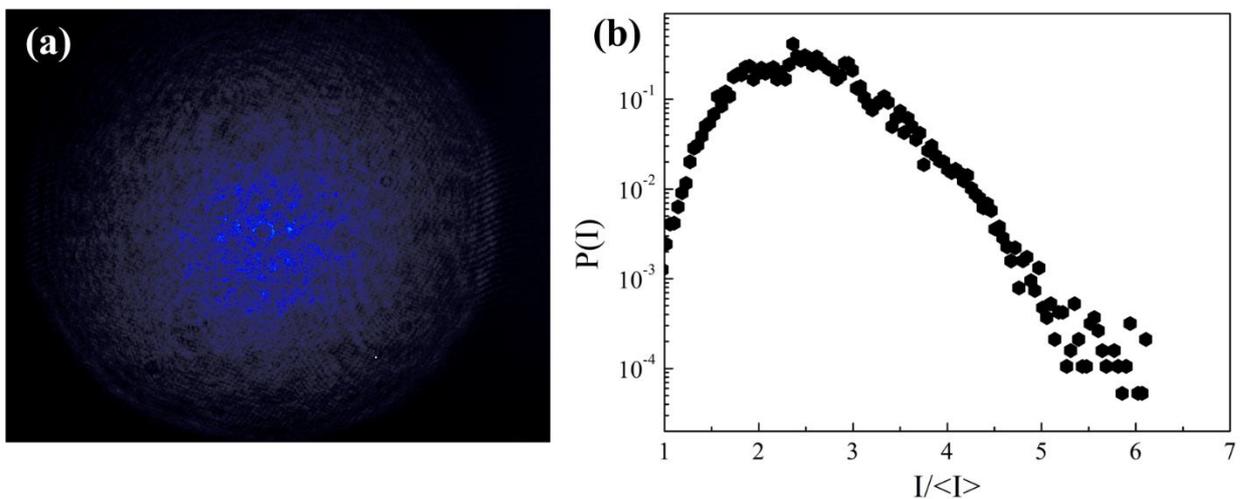
Figura 37: Perfis transversais de intensidade dos padrões de luz desordenados que correspondem aos contrastes (a) $C = 0,87$ e (b) $C = 0,68$. (c) Função de correlação espacial normalizada e (d) função de densidade de probabilidade de intensidade. A escala de cores das imagens (a) e (b) representam a intensidade do feixe (em unidades arbitrárias).



Fonte: A autora, 2023.

Nota-se que comparado aos padrões de *speckles*, o feixe com perfil de intensidade Gaussiano, mostrado na figura 38, apresenta uma distribuição de intensidade mais homogênea e concentrada nos valores mais baixos de $\frac{I}{\langle I \rangle}$. Isto corrobora a importância da distribuição de intensidade na excitação de RLs, pois o limiar de ação RL depende da energia de bombeamento e do volume de excitação da amostra espalhadora com ganho. Portanto, vemos que os padrões de *speckles* possuem regiões com densidades de energia (fluência) de excitação maiores que as apresentadas pelo feixe Gaussiano, tornando a luz desordenada numa ferramenta importante para obter RLs mais eficientes.

Figura 38: (a) Perfil transversal de intensidade e (b) função de densidade de probabilidade de intensidade para um feixe Gaussiano.



Fonte: A autora, 2023.

4.3 MEDIDA DA DISTÂNCIA DE PROPAGAÇÃO E TEMPO DE RESIDÊNCIA DOS FÓTONS EM MEIOS ESPALHADORES

O desempenho dos lasers aleatórios está intimamente relacionado à força do fenômeno de espalhamento. Isso ocorre porque o tempo de residência do fóton propagando-se no meio espalhador é incrementado pelos espalhamentos múltiplos. Consequentemente, seu comprimento total de propagação também aumenta, o que resulta na amplificação da luz (quando existe meio de ganho) durante seu transporte (realimentação óptica). Tipicamente, nos experimentos de RL, a força de espalhamento é controlada através da manipulação das características do meio espalhador, como por exemplo: o tamanho^{67,68}, a morfologia^{69,70} e a concentração de partículas

espalhadoras^{67,71}. Entretanto, com base na abordagem estudada por Oliveira, *et al* e Vieira, *et al*, nesta dissertação propõe-se explicar a otimização nos eventos de espalhamento para os RLs bombeados por feixes de luz desordenada, através do estudo do comprimento total percorrido e o tempo que os fótons permanecem no meio, além da otimização da distribuição de intensidade estudada na seção anterior. Desta forma, estamos interessados em calcular o comprimento total de propagação (L) que os fótons percorrem no meio, o qual pode ser feito através da equação 53, fazendo a seguinte modificação:

$$I = I_0 e^{-\alpha L} \Rightarrow L = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right), \quad (76)$$

sendo α o coeficiente de extinção. Para meios puramente absorvedores, $\alpha = \alpha_A$ é igual ao inverso do comprimento de absorção, enquanto para meios espalhadores (sem absorção), α é igual a $1/l_e$.

Tipicamente, a lei de Beer-Lambert (equação 76) é usado para experimentos de transmissão de luz através de um meio que apresenta perdas de intensidade na transmissão, como os de espectroscopia de absorção. Assim, em um meio que não apresenta espalhamento, conhecendo o comprimento do meio (espessura da cubeta) e a razão entre as intensidades transmitida e incidente, é possível medir o coeficiente de absorção do material. Cabe mencionar que se, *a priori*, o parâmetro conhecido é o coeficiente de absorção do material, então pode-se obter a espessura do meio pela qual os fótons são transmitidos.

Nesta dissertação, propomos usar a lei de Beer-Lambert acoplado ao sistema experimental do cone de retroespalhamento para medir a distância de propagação dos fótons em um meio espalhador. Neste caso, ao invés de analisar a luz transmitida através da amostra, analisamos a intensidade do cone de retroespalhamento (I_{cone}). Neste experimento consideramos que a luz que sai da amostra é aquela que, devido aos espalhamentos múltiplos, percorre um distância L dentro do meio, e volta na direção contrária a direção incidente. Além disso, como demonstrando por Soest (2001)⁴, é possível considerar que as maiores distâncias percorridas dentro de um meio espalhador são realizadas por fótons que constituem o cone de retroespalhamento. Assim, podemos entender que a maior parte dos fótons capazes de fazer esse percurso (percorrendo as maiores distância de propagação) são os que contribuem mais eficientemente para a amplificação de emissão estimulada na geração de RLs, no regime difusivo de geração RL. De tal forma que se na expressão (76), considerarmos como condição I_0 inicial a intensidade do cone de retroespalhamento que é coletada na câmera quando a amostra é

puramente espalhadora (sem absorção), isto é $I_0 \rightarrow I_{cone,0}$, e a intensidade de saída, I , sendo a intensidade do cone retroespalhado na presença do meio absorvedor ($I \rightarrow I_{cone}$), temos que: $I_{cone} = I_{cone,0} e^{-\alpha_A L}$. Portanto, conhecendo a razão entre a intensidade do cone de retroespalhamento sem e com a presença do meio de absorção, $\frac{I_{cone,0}}{I_{cone}}$, é possível calcular L desde que α_A da R6G seja conhecido, como mostrado na seção 4.3.2

De posse do valor de L , podemos calcular o tempo de residência do fóton no meio espalhador, por⁶²:

$$\tau_R = \left(\frac{L}{c}\right) \times \eta, \quad (77)$$

em que c é a velocidade da luz e η é o índice de refração linear do meio (no nosso caso, utilizamos o η do solvente - etanol). Além disso, o número de eventos de espalhamentos sofridos pode ser calculado por:

$$N^\circ = \frac{L}{l_e} \quad (78)$$

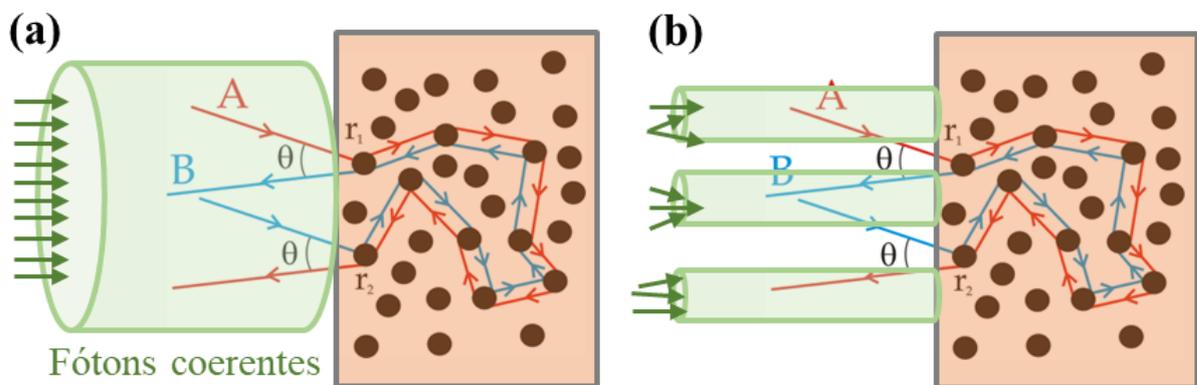
em que l_e é o livre caminho médio de espalhamento (que obedece a relação $l_t = 2l_e$).

4.3.1 Arranjo experimental e software de análise

A configuração experimental utilizada aqui é similar ao da figura 27, porém para analisar o efeito da luz desordenada no meio, foi inserido os difusores no braço de excitação, como indicado na figura 36. Contudo, algumas exigências experimentais para o estudo da técnica de retroespalhamento coerente com luz desordenada precisam ser levadas em consideração. Em primeiro lugar, as medidas do cone de retroespalhamento coerente foram realizadas na condição de excitação convencional (com o feixe homogêneo). Neste caso, fótons coerentes incidem no meio espalhador, percorrendo caminhos de momento reverso e gerando o cone de intensidade a partir da interferência construtiva experimentada por estes fótons, como mostrado na figura 39(a). Entretanto, como foi discutido no capítulo 2, os feixes com luz desordenada apresentam baixa coerência espacial, reduzindo as interferências entre os fótons e, assim, dificultando a observação do cone de retroespalhamento coerente. Para contornar essa limitação, os padrões de *speckles* foram gerados iluminando o difusor em uma pequena região. Como resultado, obtivemos um padrão com poucos *speckles*, porém com um número maior de fótons coerentes dentro de cada *speckle*. Assim, na condição de excitação das amostras com luz desordenada,

propomos que vários cones de intensidade são formados, produto da interferência dos fótons contidos em cada grão *speckle*, como indica a figura 39(b). Logo, acreditamos que a imagem gerada no experimento de retroespalhamento coerente são o resultado da superposição dos diversos cones formados por cada um dos *speckles*. Devemos mencionar que nos experimentos realizados iluminando áreas grandes do difusor não foram observados cones de retroespalhamento coerente. Desta forma, concluímos que para o estudo da técnica de retroespalhamento coerente usando luz desordenada, grãos do padrão de *speckles* grandes (condição alcançada devido a posição do difusor dentro do telescópio) são necessários, pois neles há uma maior densidade de fótons que guardam coerência da fonte inicial, requisito essencial para a formação do cone de intensidade.

Figura 39: Técnica de retroespalhamento coerente nas condições de excitação (a) convencional (feixe homogêneo) (b) com luz desordenada. Cada cilindro (em verde) na figura (b) representa um grão *speckle* do padrão de luz desordenada.

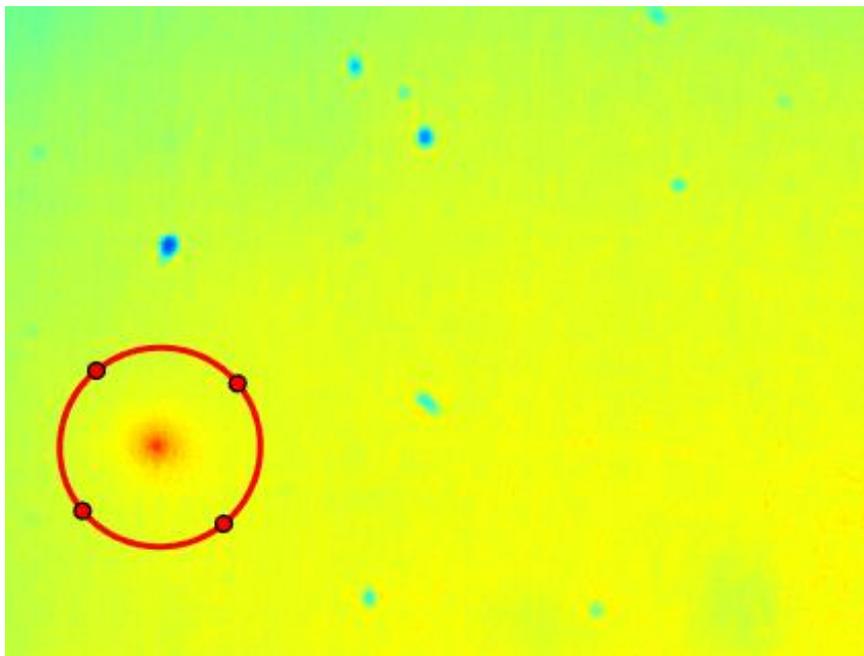


Fonte: A autora, 2023.

No experimento de cone de retroespalhamento, as medidas foram realizadas para uma intensidade incidente (I_0) constante de $0,13 \text{ W/cm}^2$, calculada medindo a potência do feixe na posição da amostra ($0,1 \text{ W}$) e dividindo pela área do padrão de intensidade (que foi o mesmo com ou sem o uso de difusores de luz, sendo limitada pela íris: diâmetro = $1,0 \text{ cm}$). Já a intensidade de saída (I_{cone}) corresponde a intensidade do cone detectado pela câmera. Contudo, a imagem resultante na câmera, além de mostrar o cone de retroespalhamento, identificado por uma circunferência na figura 40, exibe um padrão de fundo de intensidade (*background*) proveniente de espalhamentos incoerentes na amostra, nas paredes da cubeta ou nos diversos elementos ópticos utilizados. Assim, para obter a informação de interesse (apenas o cone de retroespalhamento) foi desenvolvido um software para tratamento e análise de dados.

Para cada medida, dez (10) imagens foram coletadas pela câmera e salvas em arquivo único, no formato “.tif”. O *software*, escrito em Matlab, lê as imagens e mediante uma integração de todos os pixels (nas duas dimensões) calcula a potência total de cada imagem, o seu valor médio (P_{imagem}) e desvio padrão. Como estamos interessados na potência do cone de retroespalhamento, (P_{cone}), foi necessário isolar o cone do fundo de intensidade (*background*) da imagem. Para isto, usamos o comando *drawellipse* para selecionar manualmente a região de interesse (ROI) onde aparece o cone de retroespalhamento, desenhando uma elipse customizável ao seu redor.

Figura 40: Representação da imagem obtida no experimento de retroespalhamento coerente. A região identificada com a elipse (neste caso, de excentricidade nula) representa o cone de retroespalhamento.

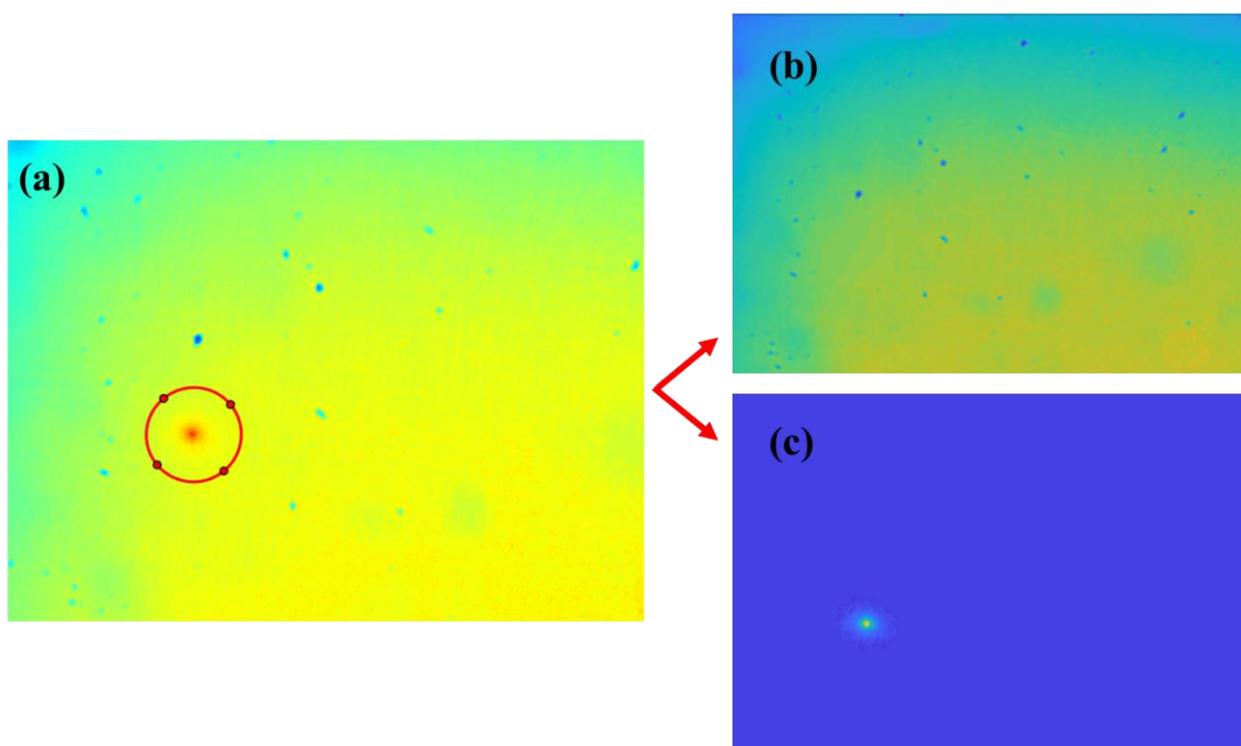


Fonte: A autora, 2023.

O *software*, reconhece a região da imagem e faz um recorte da elipse, substituindo a região por uma máscara (*createMask (ROI)*) transparente. Nesta etapa, a imagem apenas apresenta a região do *background* de intensidade (fundo de intensidade incoerente), com uma lacuna na região onde estava localizada o cone de retroespalhamento. Após isso, foi utilizado o comando *regionfill*, que preenche regiões especificadas de uma imagem usando interpolação interior. Desta forma, temos novamente uma imagem completa, porém que foi reconstruída para apresentar apenas o *background* de intensidade, provenientes de espalhamentos (incoerentes) isolados no meio. Finalmente, para obter apenas as informações do cone de retroespalhamento, a

imagem inicial (coletada diretamente do experimento) foi subtraída da imagem que apresenta apenas o *background* de intensidade. Destas (10) imagens do cone de retroespalhamento, foram extraídas a potência do cone, o perfil de intensidade e a área do cone, bem como seus valores médios e desvio padrão. Um exemplo das imagens extraídas do experimento e tratadas são mostradas na figura 41.

Figura 41: (a) Imagem obtida no experimento de retroespalhamento coerente e imagens do (b) fundo de intensidade incoerente e (c) cone de retroespalhamento coerente obtidos pelo software de tratamento e análise de dados. As figuras possuem cores diferentes, devido à normalização de cada uma ter sido por seu valor máximo.



Fonte: A autora, 2023.

O programa fornece a potência do cone de retroespalhamento, porém em unidades arbitrárias, definidas pela câmera, pois cada pixel apresenta valores de intensidade entre 0 e 255. Para converter os valores dos pixels para unidades de potência em Watts, medimos a potência de toda a luz que chega na câmera usando um medidor de potência (*power meter*). Finalmente, inserimos no *software* a potência medida ($P_{power\ meter}$) e o programa relaciona essa potência com a potência da imagem completa (P_{imagem}) calculada no início do programa em unidades arbitrárias. Desta forma, o *software* é capaz de fornecer a potência real do cone de

retroespalhamento ($P_{real\ cone} = P_{cone} \times P_{power\ meter}/P_{imagem}$) em W. Além disso, como o software também fornece o perfil do cone de intensidade, é possível calcular a intensidade do cone de retroespalhamento (I) em W/cm².

Portanto, após fornecermos a potência medida pelo *power meter*, o *software* nos retorna as informações de $\frac{I_{cone,0}}{I_{cone}}$ e do $\ln\left(\frac{I_{cone,0}}{I_{cone}}\right)$, desejadas para calcular a distância percorrida no meio, bem como a barra de erro calculada a partir da análise das dez imagens coletadas por amostras.

4.3.2 Resultados e discussões

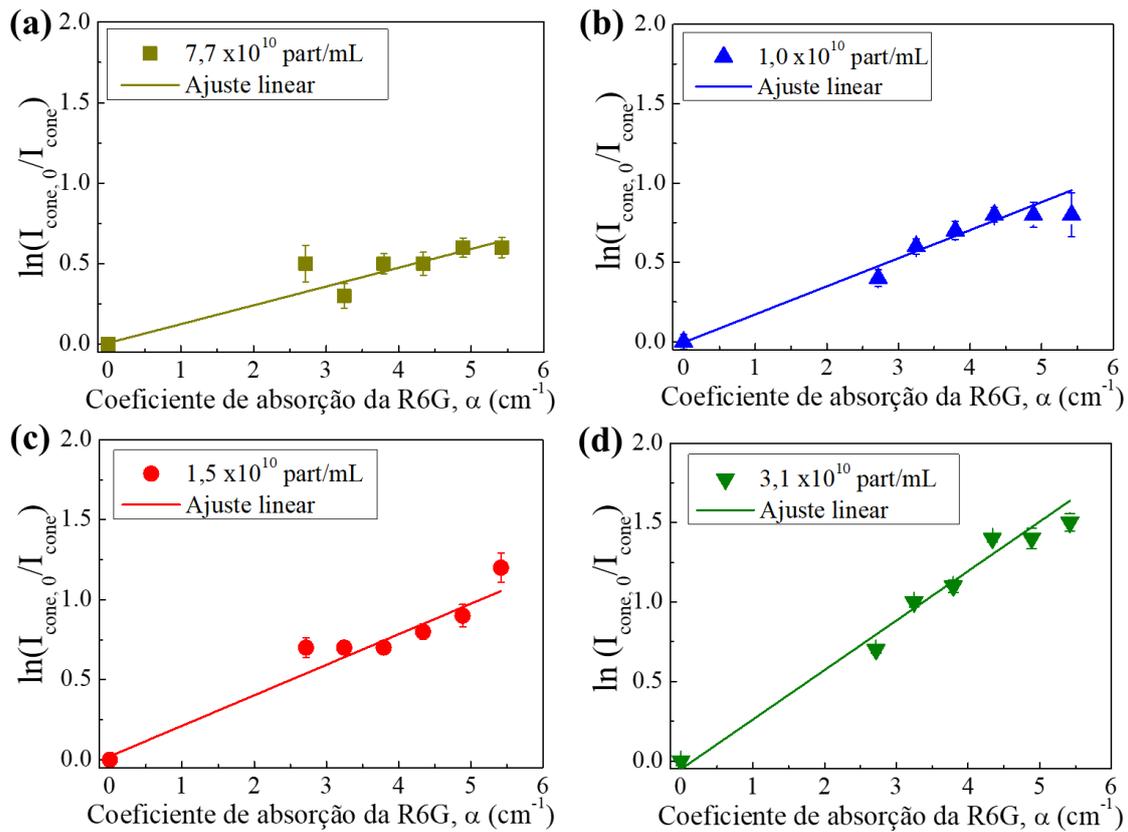
Nesta proposta de experimento, a intensidade do cone de retroespalhamento, I_{cone} , representa todos os fótons coerentes que conseguiram percorrer caminhos similares aos descritos na figura 24. Tais fótons representam a maior contribuição para os processos de amplificação da luz nos experimentos de RL difusivo. Assim, foi realizado o experimento descrito na seção 4.3.1 para um meio espalhador constituído de nanopartículas de TiO₂ com casca de SiO₂ suspensas em etanol, na concentração de $7,7 \times 10^9$ partículas/mL. A amostra puramente espalhadora (sem absorção) foi utilizada como condição inicial para calcular o valor de $I_{cone,0}$, sendo representado no primeiro ponto experimental dos gráficos apresentados na figura 4(a - d).

Os experimentos foram reproduzidos para amostras contendo a mesma concentração de nanopartículas espalhadoras, porém com a adição do corante R6G em diferentes concentrações. Nestas amostras existe a contribuição de absorção em 532 nm, devido a R6G, além do espalhamento, devido às partículas de TiO₂@SiO₂. Cabe mencionar que o filtro colorido 5-56 da *Thorlabs* continua sendo usado à frente da câmera para eliminar a fluorescência e detectar apenas os fótons em 532 nm. Desta forma, na figura 42 são mostrados os resultados do $\ln\left(\frac{I_{cone,0}}{I_{cone}}\right)$ em função do coeficiente de absorção da solução de R6G, α . Os coeficientes de absorção para a solução de R6G (sem a presença de partículas espalhadoras) foi calculada ao utilizar a lei de Beer-Lambert num experimento de espectroscopia de absorção convencional. Ou seja, incidindo um feixe laser numa cubeta de 1,0 mm contendo a amostra e detectando a luz transmitida. Por exemplo, para uma concentração de 0,02 mM, o coeficiente de absorção, no comprimento de onda de 532 nm, foi de $1,08\text{ cm}^{-1}$.

Como pode ser observado na figura 42, $\ln\left(\frac{I_{cone,0}}{I_{cone}}\right)$ apresenta um aumento com o coeficiente de absorção do meio, que pode ser ajustado por uma função linear. Da equação 76 é possível notar que a inclinação da curva representa a distância total, L , que os fótons percorrem dentro do meio espalhador. Assim, para uma concentração de $7,7 \times 10^9$ partículas/mL [figura 41

(a)] temos um valor de $L = 1168 \pm 106 \mu\text{m}$. Além disso, dos valores de l_t e l_e obtidos no capítulo anterior, e usando as equações 77 e 78, podemos calcular o tempo de residência que os fótons permanecem no meio e o número de eventos de espalhamento ocorridos, os quais foram de $\tau_R = 5,50 \pm 0,50 \text{ ps}$ e $N^\circ = 23 \pm 3,39$, respectivamente.

Figura 42: $\ln\left(\frac{I_{\text{cone},0}}{I_{\text{cone}}}\right)$ em função do coeficiente de absorção das concentrações de rodamina 6G para amostras com concentração de partículas espalhadoras de (a) $7,7 \times 10^9$, (b) $1,0 \times 10^{10}$, (c) $1,5 \times 10^{10}$ e (d) $3,1 \times 10^{10}$ partículas/mL. As amostras foram bombeadas com um feixe Gaussiano homogêneo (sem a presença de difusores de luz).



Fonte: A autora, 2023.

Estudos similares foram realizados para os coloides contendo as nanopartículas de TiO_2 com casca de SiO_2 com concentrações de $1,0 \times 10^{10}$; $1,5 \times 10^{10}$ e $3,1 \times 10^{10}$ partículas/mL, como mostrado nas figuras 41(b - d). Os resultados da distância total, L , que os fótons percorrem dentro do meio espalhador, do tempo de residência que os fótons permanecem no meio, τ , e o número de eventos de espalhamento, N° , para as diferentes concentrações são mostrados na tabela 2.

Tabela 2: Valores para as distâncias (L) totais de propagação dos fótons no meio espalhador, o tempo de residência do fóton e o número de eventos de espalhamento para as quatro concentrações de espalhadores.

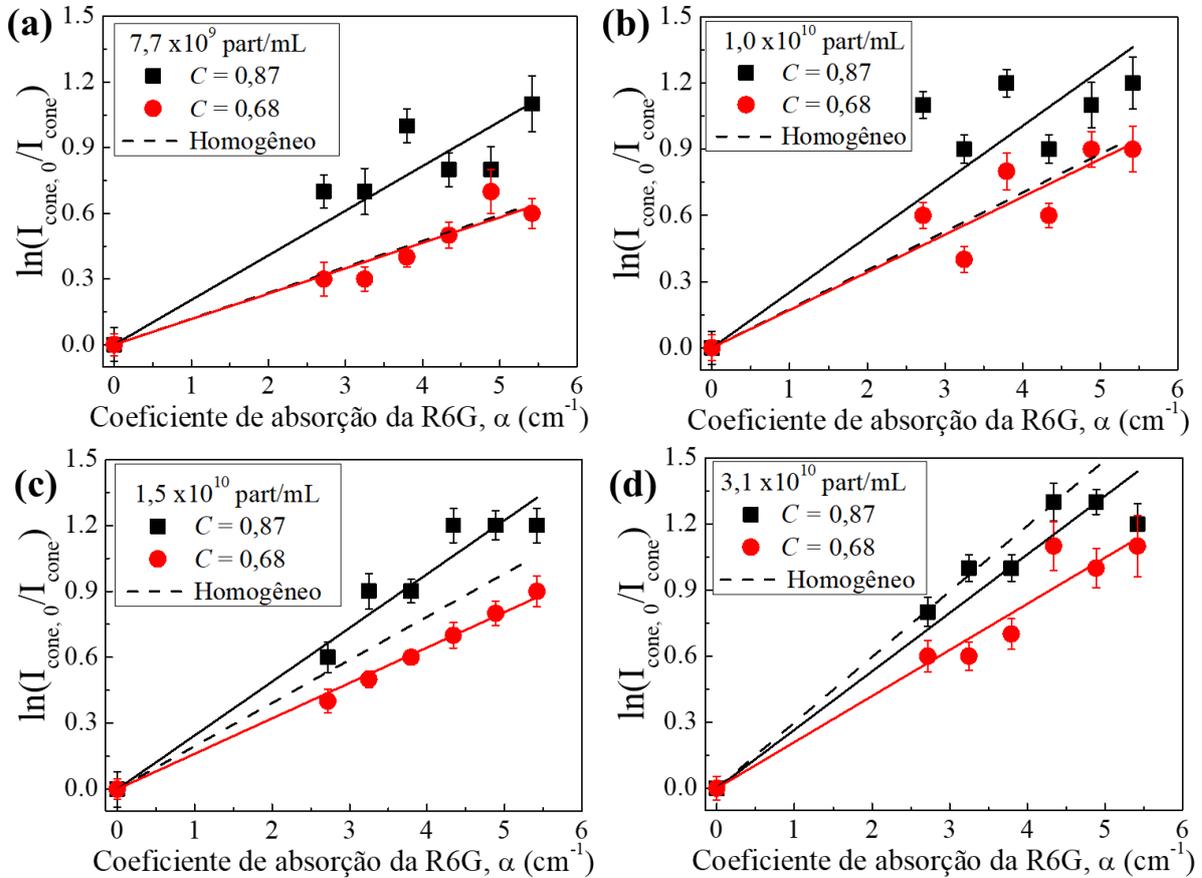
Concentração (partículas/mL)	Comprimento total de propagação, L (μm)	Tempo de residência do fóton, τ_r (ps)	Número de eventos de espalhamento
$7,7 \times 10^9$	1168 ± 106	$5,50 \pm 0,50$	$23 \pm 3,39$
$1,0 \times 10^{10}$	1769 ± 132	$8,30 \pm 0,62$	$48 \pm 4,94$
$1,5 \times 10^{10}$	1907 ± 179	$8,95 \pm 0,84$	$76 \pm 8,34$
$3,1 \times 10^{10}$	3116 ± 248	$14,60 \pm 1,16$	$260 \pm 27,59$

Fonte: A autora, 2023.

Para analisar a influência da luz desordenada na propagação dos fótons em meios espalhadores, os experimentos foram realizados seguindo o mesmo procedimento experimental e de tratamentos de dados, porém com a presença dos difusores de luz para geração dos padrões de *speckles* no feixe incidente. A figura 43 mostra os resultados do $\ln\left(\frac{I_{cone,0}}{I_{cone}}\right)$ em função do coeficiente de absorção das concentrações de rodamina 6G, quando as amostras foram bombeadas com os padrões de *speckles* de contraste 0,87 e 0,68.

De acordo com Oliveira, *et al* e Vieira, *et al*, o uso de luz desordenada na excitação de RLs otimiza sua intensidade de emissão. Isto é, usando luz desordenada, a emissão estimulada pode ser mais amplificada, tendo como uma das possíveis causas o aumento de eventos de espalhamento, o que causa um incremento na distância total de propagação dos fótons dentro do meio de ganho. Baseado nesta hipótese, espera-se que as curvas da figura 43 apresentem inclinações maiores para as medidas com luz desordenadas, comparadas aos da figura 42. De fato, as figuras 43(a - c) mostram que a maior inclinação das curvas de $\ln\left(\frac{I_{cone,0}}{I_{cone}}\right)$ versus o coeficiente de absorção da R6G foram obtidas quando o feixe de excitação corresponde a um padrão de *speckles* com contraste de 0,87. Note que os ajustes lineares obtidos na figura 42, para cada uma das concentrações, foram representadas em linhas tracejadas na figura 43 para facilitar a comparação entre as medidas com luz homogênea e desordenada. Contudo, percebe-se que para a amostra com maior concentração de espalhadores estudada nesta dissertação [figura 43(d)], as inclinações das curvas extraídas a partir dos experimentos com luz Gaussiana homogênea e luz desordenada (com contraste de 0,87) são similares. Portanto, conclui-se que a luz desordenada não tem mais influência significativa sobre o transporte da luz em meios com altas concentrações de partículas espalhadoras.

Figura 43: $\ln\left(\frac{I_{\text{cone},0}}{I_{\text{cone}}}\right)$ em função do coeficiente de absorção das concentrações de rodamina 6G para amostras com concentração de partículas espalhadoras de (a) $7,7 \times 10^9$, (b) $1,0 \times 10^{10}$, (c) $1,5 \times 10^{10}$ e (d) $3,1 \times 10^{10}$ partículas/mL. Os quadrados pretos e os círculos vermelhos representam os resultados para a configuração dos experimentos bombeados com padrões de *speckles* com contrastes de 0,87 e 0,68, respectivamente. As linhas sólidas representam o ajuste linear para cada curva experimental e a linha tracejada representa o ajuste linear da curva do feixe homogêneo (fig. 42).



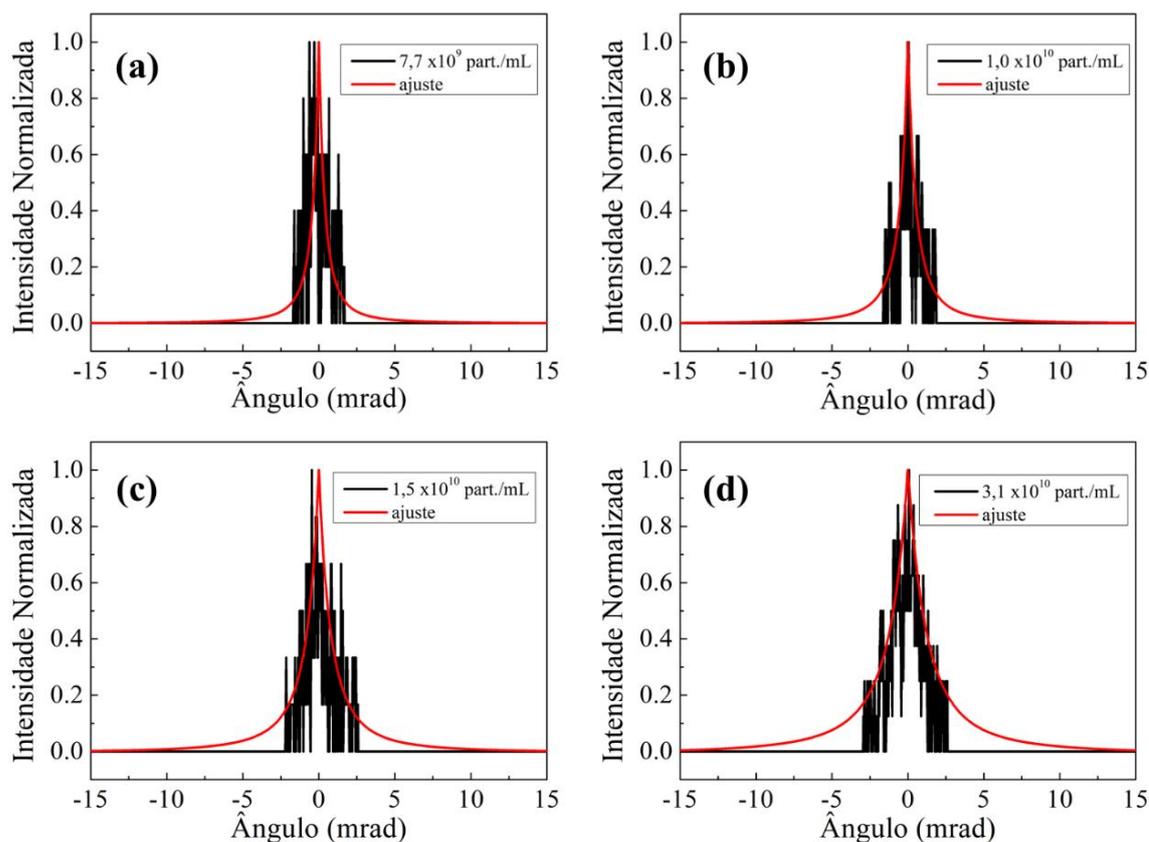
Fonte: A autora, 2023.

Nós entendemos os resultados a partir da força do espalhamento que os fótons experimentam em meios com diferentes concentrações de espalhadores. Isto é, como a concentração de partículas afeta diretamente a quantidade de espalhamento sofrido pelos fótons, quando a concentração é baixa, o espalhamento é fraco. Neste caso, a aleatoriedade dos vetores de onda dos fótons incidentes contribui para o acoplamento com vários modos das micro cavidades formadas pelas partículas espalhadoras do meio, aumentando assim a distância que os fótons percorrem dentro do meio. Entretanto, quando a concentração é alta, os modos da cavidade já são bem definidos pela distribuição de partículas espalhadoras dentro do meio. Desta forma, a distribuição aleatória dos vetores de onda dos fótons incidentes não contribui mais que

o próprio espalhamento múltiplo já sofrido devido as partículas, tornando-se uma metodologia de otimização ineficiente.

Para quantificar a eficiência no processo de otimização dos RLs bombeados com luz desordenada, devido a aleatoriedade na distribuição dos vetores de onda, é calculado a distância total que os fótons percorrem dentro do meio espalhador, o tempo de residência que os fótons permanecem no meio e o número de eventos de espalhamento. Para o último parâmetro devemos calcular os valores de l_t e l_e , obtidos para cada uma das quatro concentrações de partículas espalhadoras, usando a configuração experimental baseada na excitação com padrões de *speckles*. Isto foi medido usando a técnica do cone de retroespalhamento coerente, porém usando padrões de *speckles* na excitação. A figura 44 mostra os resultados dos perfis de intensidade dos cones, para as diferentes concentrações de partículas espalhadoras, usando o padrão de *speckles* com contraste de 0,87.

Figura 44: Distribuição de intensidade dos cones de retroespalhamento (curvas em preto) obtidos experimentalmente para as quatro concentrações de nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ e seus respectivos ajustes (curvas em vermelho) quando bombeadas com luz desordenada com padrão de contraste 0,87.



Fonte: A autora, 2023.

Análises similares foram realizadas para o sistema que usa padrões de *speckles* com contraste de 0,68 na excitação da técnica do cone de retroespalhamento coerente e os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.

A tabela 3 mostra os valores do livre caminho médio de transporte calculados para as quatro concentrações diferentes de partículas espalhadoras, usando padrões de *speckles* com contrastes de 0,87 e 0,68. Como primeiro ponto, pode-se observar que o l_t mantém o comportamento de diminuir proporcionalmente ao aumento da concentração de partículas espalhadoras, mesmo quando padrões de *speckles* são usados na excitação. Esse resultado é análogo ao que foi calculado nos experimentos que usam feixes Gaussianos homogêneos na excitação, como caracterizado na seção 3.3.3. Nota-se também que o l_t diminui quando os padrões de *speckles* são utilizados na excitação do experimento de cone de retroespalhamento, se analisarmos as concentrações de espalhadores individualmente.

Tabela 3: Valores para o livre caminho médio de transporte (l_t) e de espalhamento ($l_e = l_t/2$) obtidos para as quatro concentrações de partículas espalhadoras quando padrões de *speckles* foram usados para excitar as amostras na técnica de cone de retroespalhamento.

Concentração (partículas/mL)	Livre caminho médio de transporte, l_t (μm)		Livre caminho médio de espalhamento, l_e (μm)	
	$C = 0,87$	$C = 0,68$	$C = 0,87$	$C = 0,68$
$7,7 \times 10^9$	$92 \pm 3,71$	$80 \pm 2,60$	$46 \pm 1,85$	$40 \pm 1,30$
$1,0 \times 10^{10}$	$69 \pm 2,00$	$60 \pm 2,41$	$34 \pm 1,00$	$30 \pm 1,20$
$1,5 \times 10^{10}$	$46 \pm 1,34$	$40 \pm 1,19$	$23 \pm 0,67$	$20 \pm 0,59$
$3,1 \times 10^{10}$	$23 \pm 0,36$	$20 \pm 0,94$	$11 \pm 0,18$	$10 \pm 0,47$

Fonte: A autora, 2023.

Tendo claro o conceito de l_t , que é definido como a distância após a qual a informação da direção inicial torna-se aleatória, então, a diminuição do valor é esperado. Isto pelo fato dos fótons provenientes dos padrões de *speckles* já incidirem com uma distribuição aleatória no meio. Através da condição de Ioffe-Regel⁴, avaliamos um $kl_t \gg 1$ para nosso meio espalhador, caracterizando nossos experimentos num regime de espalhamento difusivo.

Com base nessa análise foi possível estimar os valores de $l_e = l_t/2$, devido o regime de espalhamento Mie e, assim, o cálculo do número de eventos de espalhamento que ocorrem para cada configuração experimental. Vale salientar que para o cálculo do livre caminho médio de transporte e espalhamento de todos os experimentos propostos nesta dissertação, foi usado o

modelo convencional de geração do cone de retroespalhamento a partir da excitação com um feixe laser coerente, embora também tenha sido utilizados padrões de luz desordenada na excitação. Isto é, os valores obtidos na tabela 3 fornecem uma ideia da proporção entre os valores de l_t para as diferentes concentrações e configurações de excitação. Entretanto, faz-se necessário realizar novos estudos para desenvolver uma teoria adequada para o cálculo correto dos valores de l_t e l_e usando padrões de *speckles* na técnica de geração do cone de retroespalhamento coerente. Nós acreditamos que a nova teoria deve considerar a formação do cone de retroespalhamento global, cuja distribuição de intensidade é mostrada na figura 44, como uma superposição de cones de intensidade provenientes dos diferentes caminhos formados pelos fótons oriundos de cada *speckle* incidente [como indicado na figura 39(b)]. Isto devido ao fato dos cones de retroespalhamento requererem da presença de fótons coerentes, os quais encontram-se concentrados nas regiões atribuídas aos *speckles*. Cabe mencionar que no experimento, o retroespalhamento para cada *speckle* não foi estudado devido a limitação na detecção para distinguir as intensidades de cada um dos cones associados a cada *speckle*.

A tabela 4 apresenta os valores referentes a distância total de propagação dos fótons no meio espalhador, o tempo de residência do fóton e o número de eventos de espalhamento para as quatro concentrações de espalhadores, nas configurações experimentais que usam padrões de *speckles* na excitação da técnica de cone de retroespalhamento. Como pode ser observado, para baixas concentrações de partículas espalhadoras, a distância total, L , é incrementada quando a luz incidente possui uma distribuição aleatória de vetores de onda, com contraste de *speckles* igual a 0,87. Isto provoca que o tempo de residência dos fótons dentro do meio e o número de eventos de espalhamento sejam maiores quando são usados padrões de *speckles* com contraste de 0,87. Assim, como o número de eventos de espalhamento pode chegar ao dobro dos valores obtidos para excitações convencionais (com feixe Gaussiano homogêneo) isto leva a um aumento na amplificação de luz estimulada e emissão de RL quando um meio de ganho é utilizado.

Os resultados obtidos usando padrões de *speckles* com contraste de 0,68 também foram calculados. Porém, a distância total percorrida pelos fótons dentro do meio espalhador resultou ser próximo, ou menor, que na excitação convencional com o feixe Gaussiano homogêneo. Desta forma não houve otimização no tempo de residência do fóton no meio, nem no número de eventos de espalhamento, quando usado padrões de *speckles* com contraste de 0,68 no experimento do cone de retroespalhamento.

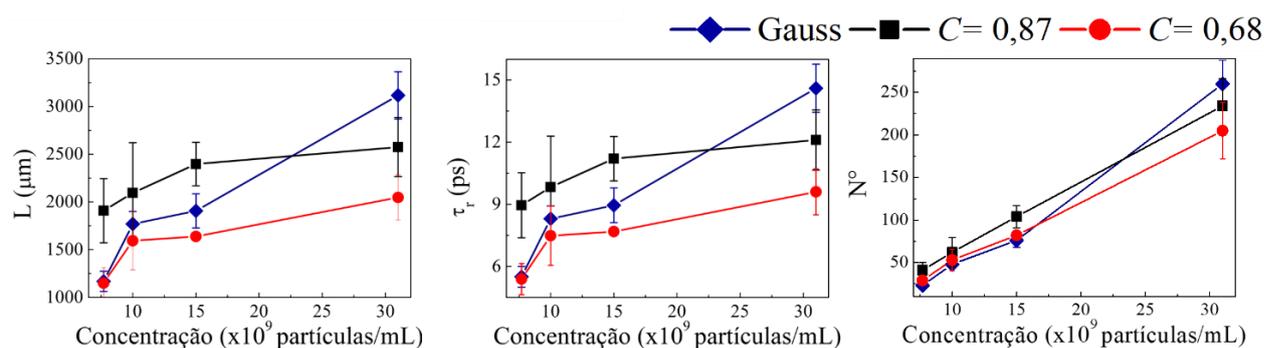
Tabela 4: Valores para as distâncias (L) totais de propagação dos fótons no meio espalhador, o tempo de residência do fóton e o número de eventos de espalhamento para as quatro concentrações de espalhadores, na configuração experimental que usa padrões de *speckles* na excitação.

Concentração (partículas/mL)	Comprimento total de propagação, L (μm)		Tempo de residência do fóton, τ_r (ps)		Número de eventos de espalhamento	
	$C = 0,87$	$C = 0,68$	$C = 0,87$	$C = 0,68$	$C = 0,87$	$C = 0,68$
$7,7 \times 10^9$	1908 ± 336	1150 ± 161	$8,95 \pm 1,57$	$5,39 \pm 0,75$	$41 \pm 8,97$	$29 \pm 4,95$
$1,0 \times 10^{10}$	2095 ± 526	1594 ± 305	$9,83 \pm 2,46$	$7,48 \pm 1,43$	$62 \pm 17,28$	$53 \pm 12,29$
$1,5 \times 10^{10}$	2397 ± 228	1638 ± 48	$11,20 \pm 1,07$	$7,68 \pm 0,22$	$104 \pm 12,95$	$82 \pm 4,82$
$3,1 \times 10^{10}$	2574 ± 309	2047 ± 237	$12,10 \pm 1,45$	$9,60 \pm 1,11$	$234 \pm 31,92$	$205 \pm 33,32$

Fonte: A autora, 2023.

Contudo, nota-se que com o aumento da concentração de partículas espalhadoras no meio, o fator de incremento na distância total percorrido pelos fótons diminui. Conseqüentemente, o tempo que os fótons residem dentro do meio e o número de eventos de espalhamento cai. A partir destes estudos conclui-se que a aleatoriedade na distribuição de vetores de onda dos padrões de *speckles* influencia de forma positiva no transporte dos fótons em meios espalhadores com baixa concentração, e conseqüentemente no desempenho de RLs no regime difusivo. Já em meios com altas concentrações, a influência da luz desordenada é insignificante na otimização da distância e tempo que os fótons permanecem dentro do meio. A figura 45 resume os parâmetros obtidos nas tabelas 2 e 4 que demonstram as faixas de concentração de partículas espalhadoras onde o transporte de fótons em meios espalhadores muda quando padrões de luz desordenada são utilizados.

Figura 45: Distância total de propagação dos fótons, tempo de residência e o número de eventos de espalhamento em meios espalhadores contendo nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ com diferentes concentrações, usando feixes homogêneos (Gaussianos) e desordenados.



Fonte: A autora, 2023.

Para associar os resultados obtidos até agora com a otimização do desempenho de RLs excitados com luz desordenada, a seguir realizamos um experimento completo de RL bombeado pelos padrões de *speckles* e usando como meio de ganho uma solução etanólica de R6G que contém partículas de TiO_2 com casca de SiO_2 como espalhadores.

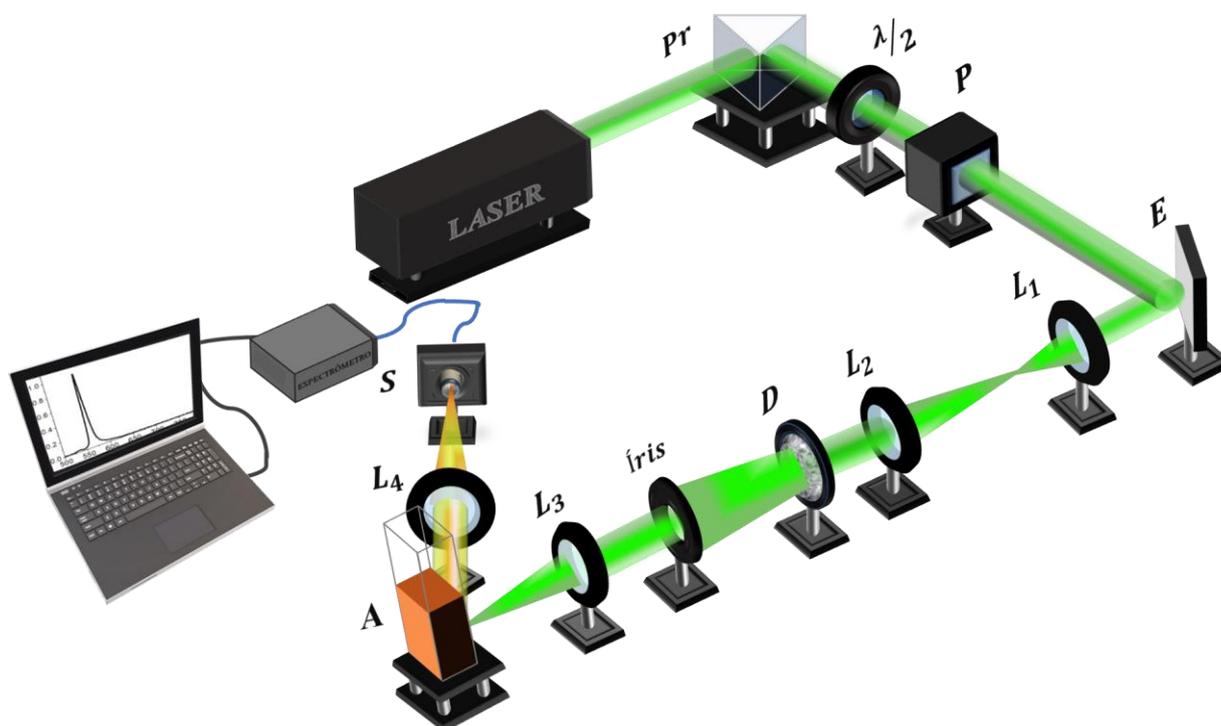
4.4 EFICIÊNCIA DE LASERS ALEATÓRIOS BASEADOS EM PARTÍCULAS DE $\text{TiO}_2@SiO_2$ EM RODAMINA BOMBEADOS COM FEIXES DE LUZ DESORDENADA

A fim de concatenar os resultados obtidos com luz desordenada na técnica de retroespalhamento coerente e a otimização de RLs, realizamos medidas de geração laser aleatório nas mesmas condições estudadas na seção 4.3, porém agora considerando a emissão laser devido ao uso de R6G como meio de ganho. Esta etapa da pesquisa foi desenvolvida em colaboração com o grupo de pesquisa liderado pelo Prof. André Moura do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas (IF-UFAL), que cedeu seu espaço e equipamentos para as medidas em RLs.

4.4.1 Arranjo experimental

A configuração experimental para excitação de RLs com luz desordenada está esquematizada na figura 46. Neste caso, o segundo harmônico do laser Nd:YAG pulsado (fabricante: Quantel), que opera no regime de Q-switch, emitindo pulsos em 532 nm, com tempo de duração de 5 ns e taxa de repetição de 10 Hz foi utilizado como fonte de excitação externa. A importância do uso desse laser pulsado nos experimentos de RL é devido a sua alta energia por pulso, chegando a 400 mJ/pulso. Os pulsos incidem em um prisma (Pr) e são direcionados para o sistema de controle de intensidade, constituído por uma placa de meia onda ($\lambda/2$) e um cubo polarizador (P). Em seguida, o feixe laser linearmente polarizado passa por um telescópio formado pelas lentes L_1 ($f_1 = 5$ cm) e L_2 ($f_2 = 10$ cm) a fim de dobrar o diâmetro feixe, fazendo-o atingir uma área maior do difusor D. Neste experimento, o difusor foi posicionado após a telescópio, como nos artigos de Oliveira, *et al* e Vieira, *et al*, para preservar a integridade dos difusores iluminados pelo laser pulsado. Assim, foi possível usar altas potências transmitindo pelo difusor, com intensidades abaixo do limiar de dano do material com que os difusores foram fabricados. Entretanto, procurou-se que os padrões de *speckles* gerados pelos difusores mostrem propriedades estatísticas similares aos utilizados na técnica de cone de retroespalhamento coerente.

Figura 46: Arranjo experimental utilizado para o estudo de RLs bombeados com padrões de luz desordenada. Pr: prisma, P: polarizador, E: espelho, L: lentes, D: difusor de luz, A: amostra, S:espectrômetro.



Fonte: A autora, 2023.

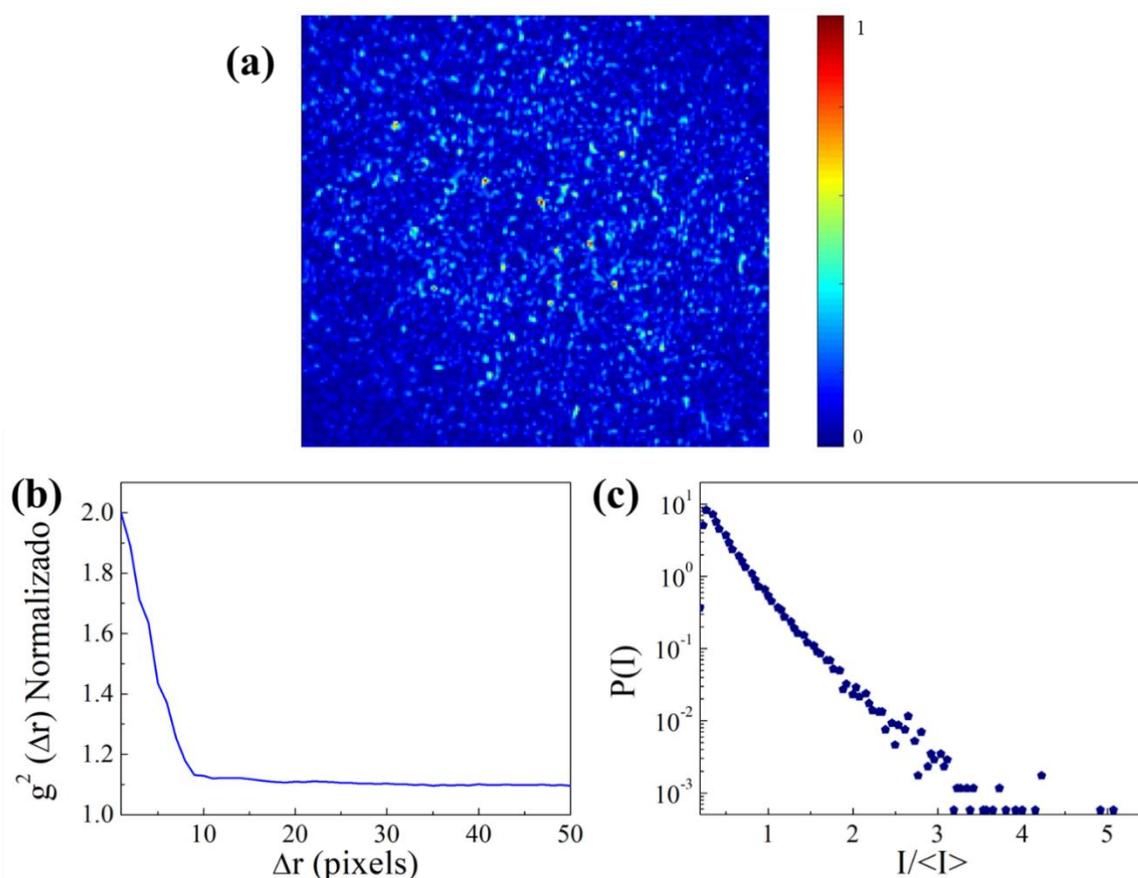
Os feixes que atravessam os difusores são ligeiramente expandidos, dependendo do grau de difusão. Assim, uma íris é posicionada logo após o difusor com sua abertura sendo ajustada para garantirmos que o feixe gaussiano homogêneo (sem difusor) e os padrões de luz desordenada mantenham, aproximadamente, o mesmo diâmetro. Em seguida, a lente L_3 ($f_3 = 10$ cm) é introduzida ao sistema para focalizar os feixes na amostra (A).

A luz emitida pela suspensão etanólica de R6G contendo partículas espalhadoras de $\text{TiO}_2@SiO_2$ é coletada a um ângulo de 45° em relação a direção do feixe incidente. Para isto foi utilizado uma lente L_4 ($f_4 = 20$ cm) que concentra a luz numa fibra óptica, que é conectada a um espectrômetro (S), com a finalidade de coletar os espectros de emissão. Para garantir que os espectros da emissão RL sejam coletados pulso a pulso, o espectrômetro foi sincronizado pelo *flashlamp* do laser de Nd:YAG.

As amostras utilizadas neste experimento foram preparadas com as partículas espalhadoras de $\text{TiO}_2@SiO_2$ nas concentrações de $7,7 \times 10^9$; $1,5 \times 10^{10}$; $3,1 \times 10^{10}$ e $6,2 \times 10^{10}$ partículas/mL suspensas em uma solução de 1 mM de rodamina 6G em etanol.

A figura 47 mostra o padrão de luz desordenada usado para bombear o sistema RL, bem como o resultado do cálculo da função de correlação espacial e função de densidade de probabilidade de intensidade. Comparado aos perfis de intensidade da figura 35, um número maior de *speckles* são observados nesta configuração devido ao padrão ser gerado a partir de uma área de iluminação grande do difusor (produto da sua localização fora do telescópio).

Figura 47: (a) Perfil transversal de intensidade do padrão de *speckles* com contraste de 0,64 bem como sua respectiva (b) função de correlação espacial de intensidade e (c) função de densidade de probabilidade de intensidade.



Fonte: A autora, 2023.

O contraste de *speckles* deste feixe de luz desordenada foi calculado e seu valor foi de 0,64. Entretanto, cabe mencionar que esse padrão de *speckles* foi gerado pelo mesmo difusor que deu origem ao padrão da figura 37(a) (com contraste de 0,87), nos estudos de cone de retroespalhamento, porém posicionado fora do telescópio. Aqui é importante ressaltar que nos experimentos de Oliveira, *et al* e Vieira, *et al* existia um filtro espacial inserido antes do difusor que garantia um modo TEM_{00} incidindo no difusor. Já no atual experimento não foi colocado esse filtro e a luz que incide no difusor é àquela oriunda do segundo harmônico do laser de

Nd:Yag que possui um perfil espacial multimodo. Além disso, devido a forma de geração dos padrões de luz desordenada, nesta experiência os *speckles* apresentaram tamanhos de $S \approx 9,0 \text{ px}$, sendo menores aos descritos na experiência do cone de retroespalhamento. Contudo, o contraste de *speckles*, bem como a forma da curva de $g^{(2)}(\Delta r)$ apresentam características similares as descritas por Vieira e colaboradores (2021)¹⁰ e Oliveira e colaboradores (2021)⁸, para os padrões de *speckles* que apresentaram uma maior eficiência na excitação de RLs.

A caracterização da performance dos RLs foi realizada através de medidas convencionais da evolução da intensidade de emissão RL, bem como a largura à meia altura do espectro de emissão em função da intensidade incidente, como mostrados a seguir. Desta forma, medidas foram realizadas para energias incidentes entre 0,18 mJ e 0,62 mJ, de forma que foi visualizado a transição do regime de emissão luminescente para ação laser, passando pelo limiar de intensidade de operação.

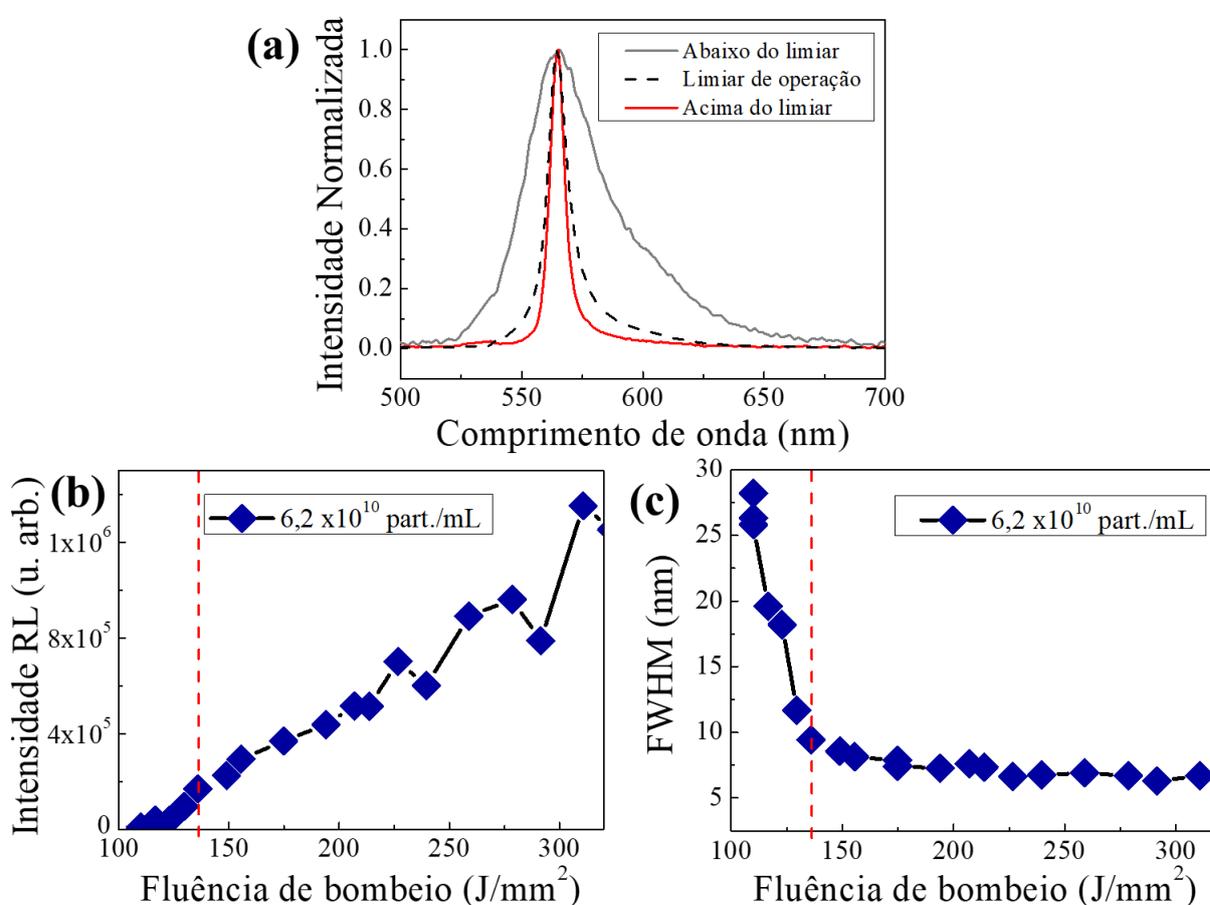
4.4.2 Resultados e discussões

Para analisarmos a influência do uso de luz desordenada na excitação de RLs, foram realizados experimentos com e sem a presença do difusor de luz na excitação. Na metodologia utilizada nos artigos de Oliveira, *et al* e Vieira, *et al*, o sistema óptico de colimação e focalização do padrão de *speckles* foi ajustado para cada difusor, garantindo que as emissões dos RLs sejam provenientes de feixes (com distribuição de intensidade homogênea e desordenada) iluminando a mesma área na amostra. Numa outra possível abordagem comparativa, o sistema óptico de colimação e focalização permanece constante para as configurações com e sem difusor, causando diferentes tamanhos dos feixes no plano de entrada na amostra, porém a energia de bombeamento foi variada para garantir que o feixe gaussiano e o feixe de luz desordenada possuam a mesma fluência (energia por unidade de área). Os estudos de excitação RL baseados nesta última proposta são descritos a seguir.

A figura 48(a) apresenta os espectros de emissão, para a amostra com concentração de partículas espalhadoras de $6,2 \times 10^{10}$ partículas/mL, em diferentes intensidades de excitação, quando o RL é bombeado por feixes com distribuição de intensidade e vetores de onda homogêneas. Da figura observa-se que para baixas fluências de excitação, o espectro de emissão é largo sendo característico da luminescência da R6G, ou seja, não há ação laser. Entretanto, a partir de um determinado limiar de fluência, um incremento abrupto da intensidade de emissão, acompanhado de um estreitamento na largura do seu espectro é observado. De acordo ao

discutido na seção 2.2.1, esse comportamento acontece porque a retroalimentação óptica causado pelos espalhamentos múltiplos de luz permite que o ganho (amplificação da emissão estimulada) seja superior às perdas, gerando a ação laser. As figuras 48(b) e 48(c) mostram a evolução da intensidade emitida e largura à meia altura do espectro de emissão, respectivamente, com o aumento da fluência incidente. Sob condições de excitação convencionais foi possível medir o limiar de fluência de operação RL para ser de 136 J/mm^2 . O limiar de operação RL foi encontrado a partir da fluência em que a curva sigmoide invertida, que descreve a largura do espectro de emissão, muda de concavidade.

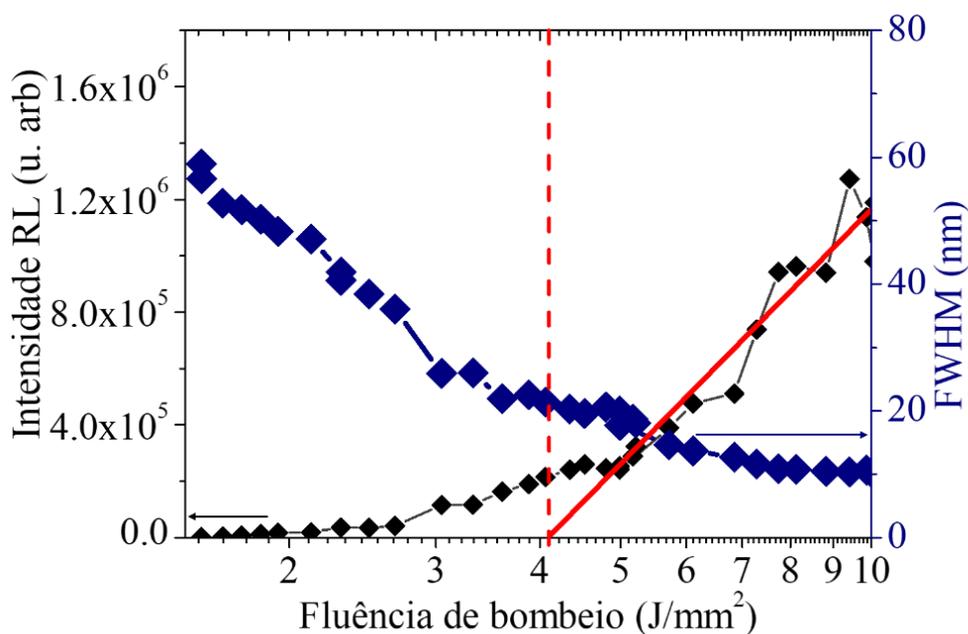
Figura 48: (a) Espectros de emissão abaixo do limiar de operação (linha sólida cinza), no limiar de operação (linha tracejada preta) e acima do limiar de operação (linha sólida vermelha). Evolução da (b) intensidade e (c) largura à meia altura dos espectros de emissão, bem como o limiar de operação (linha tracejada vermelha), para a concentração $6,2 \times 10^{10}$ partículas/mL quando bombeada com feixe homogêneo.



Fonte: A autora, 2023.

O experimento foi reproduzido com o mesmo material, porém usando luz desordenada na excitação. A figura 49 mostra a caracterização da intensidade de emissão e a largura à meia altura do espectro em função do aumento da fluência de excitação. Cabe ressaltar que os espectros abaixo, sob e acima do limiar obtidos usando excitação com luz desordenada são idênticos aos mostrados na figura 48. Comparando as figuras 48(b) e 49 identifica-se que intensidades de emissão RL similares foram obtidas quando excitadas por feixes de luz com distribuição de intensidade e vetores de onda homogêneos e desordenados, porém com fluências de excitação ~33 vezes menores para a excitação com luz desordenada. Como discutido nos experimentos da seção 4.3, o aumento na eficiência do RL em amostras com altas concentrações de partículas espalhadoras não é otimizado pelo tempo de residência dos fótons no meio de ganho, mas deve-se principalmente à otimização na distribuição de intensidade nos padrões de *speckles*, os quais concentram um grande número de fótons em pequenas regiões espaciais. Assim, com a possibilidade de excitar os meios com intensidades elevadas nas regiões dos *speckles* torna-se possível a diminuição do limiar de operação RL para fluências de $4,10 \text{ J/mm}^2$.

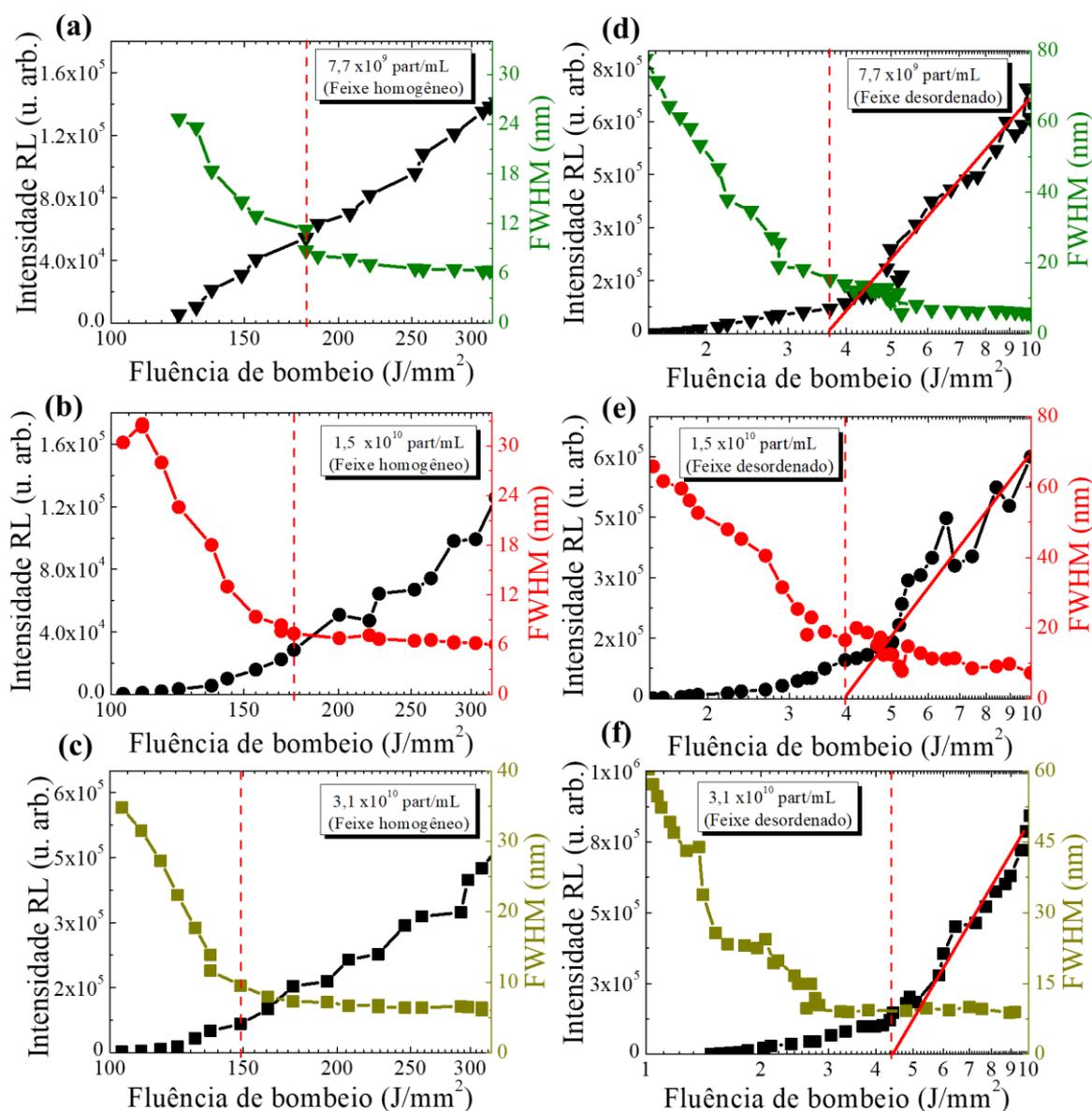
Figura 49: Evolução da intensidade (curva preta), largura à meia altura (curva azul) dos espectros de emissão e o limiar de operação (linha tracejada vermelha) para a concentração $6,2 \times 10^{10}$ partículas/mL quando bombeada com feixe desordenado.



Fonte: A autora, 2023.

Os experimentos de RLs excitados com e sem padrões de luz desordenada foram realizados para as soluções etanólicas de R6G, com diversas concentrações de partículas espalhadoras, como mostrado na figura 50. Em ambos os regimes de excitação, pode-se observar um estreitamento da largura de linha de emissão conforme aumentamos a fluência de excitação, indicando uma transição do regime de fluorescência para ação laser. Na figura 50 também é perceptível que a fluência limiar necessária para ocorrer essa transição é muito menor quando a excitação com luz desordenada é utilizada, em todos os casos estudados.

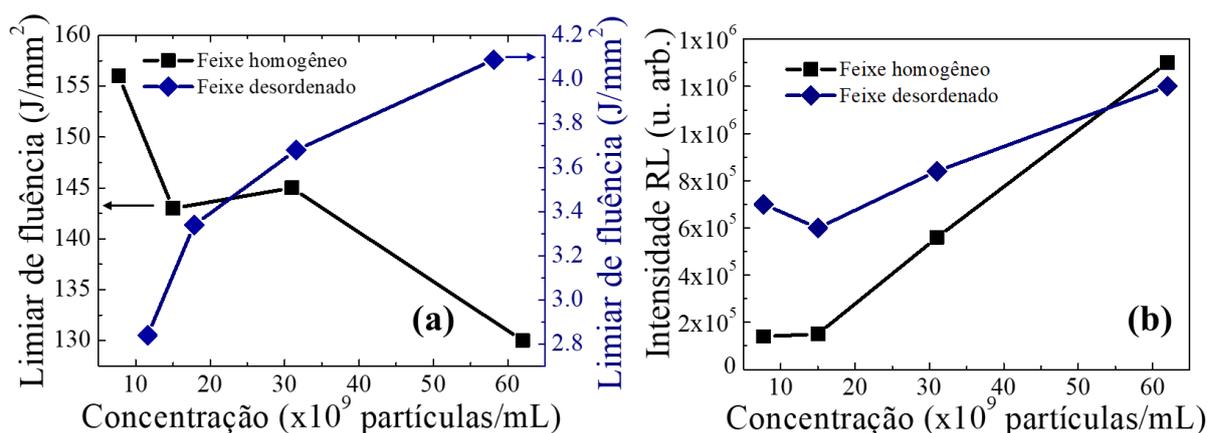
Figura 50: Intensidade de emissão e FWHM em função da fluência de excitação para RLs bombeados por padrões de luz (a), (b) e (c) homogêneo e (d), (e) e (f) desordenado, nas concentrações de espalhadores de: $7,7 \times 10^9$; $1,5 \times 10^{10}$ e $3,1 \times 10^{10}$ partículas/mL.



Fonte: A autora, 2023.

Uma análise mais detalhada da figura 50 mostra que o limiar de operação RL diminui com o incremento da concentração de partículas espalhadoras. Esse resultado é bem conhecido e esperado devido ao aumento nos espalhamentos múltiplos sofridos pela luz em meios com maior número de partículas espalhadoras. Entretanto, se compararmos amostras com as mesmas concentrações de partículas espalhadoras e concentração de R6G, observamos que a fluência incidente para o qual começa o estreitamento da largura dos espectros de emissão diminui em fatores diferentes quando os RLs são excitados com luz desordenada em comparação à excitação convencional. Por exemplo, o uso de excitação com luz desordenada permitiu que a fluência limiar de operação RL para as amostras com concentração de $7,7 \times 10^9$ partículas/mL apresente uma redução de ~ 55 vezes comparada à excitação com feixes com distribuição de intensidade e vetores de onda homogêneos. Como mostrado na figura 51, esse fator de otimização foi reduzido para ~ 43 , ~ 39 e ~ 32 vezes nas amostras com concentração de partículas espalhadoras de $1,5 \times 10^{10}$; $3,1 \times 10^{10}$ e $6,2 \times 10^{10}$ partículas/mL, respectivamente. Portanto, conclui-se que mesmo a luz desordenada otimizando o limiar de operação RL em todos os meios estudados aqui, uma maior otimização na eficiência de geração laser é obtida para as amostras com menor concentração de partículas espalhadoras.

Figura 51: (a) Limiar de fluência e (b) Intensidade RL em função da concentração de partículas quando excitado pelo feixe de luz homogêneo e desordenado.



Fonte: A autora, 2023.

Na figura 50 e 51 também pode ser notado que as intensidades de emissão RL para as máximas fluências de excitação com luz desordenada e convencional apresentaram variações no seu fator de otimização. Enquanto as intensidades de emissão foram similares para ambas as condições de excitação, na amostra com concentração de $6,2 \times 10^{10}$ partículas/mL, para a amostra com menor grau de espalhamento (concentração de $7,7 \times 10^9$ partículas/mL) foi

possível obter um aumento na intensidade do RL de ~ 5 vezes quando bombeado por luz desordenada.

Os resultados dos experimentos de RL apresentam concordância com a análise do tempo de residência, trajetória dos fótons no meio espalhador e número de eventos de espalhamento discutidos usando uma adaptação da técnica de retroespalhamento coerente (seção 4.3). Assim, nesta dissertação conclui-se que o transporte dos fótons em meios espalhadores pode ser aumentado usando feixes de luz desordenada, principalmente em meios com baixo grau de espalhamento, resultando na otimização da realimentação óptica em lasers aleatórios.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os experimentos realizados nesta dissertação foram voltados a análise da influência do uso de luz desordenada no desempenho de laser aleatórios, através do estudo do transporte de luz em meios espalhadores, com e sem ganho. Os coloides utilizados contêm partículas esféricas, como meio espalhadores de luz, de TiO_2 revestidas com casca de SiO_2 , que foram sintetizadas e caracterizadas, com suas preparações em diferentes concentrações. De posse dos meios espalhadores foi proposto uma primeira experiência para avaliar o quanto a distribuição aleatória dos vetores de onda de padrões de *speckles* influenciam a trajetória que os fótons percorrem dentro de meios com diferentes graus de espalhamento. Para isto, desenvolvemos uma experiência que utiliza a lei de Beer-Lambert acoplado a técnica do retroespalhamento coerente, o qual permite determinar a distância total percorrida pelos fótons no interior do meio espalhador, bem como o tempo de residência dos fótons. Além disso, através da medida do livre caminho médio de transporte e de espalhamento, extraída do perfil do cone de retroespalhamento coerente, foi possível calcular o número de eventos de espalhamento que ocorrem para cada concentração dos meios espalhadores. Tais experiências foram desenvolvidas para amostras excitadas por feixes com perfil de intensidade homogêneo (Gaussiano) e padrões de luz desordenada (*speckles*). Assim, mediante a comparação dos resultados obtidos para as excitações em ambas as configurações, observamos que padrões de luz desordenada podem viajar por maiores distâncias dentro de meios espalhadores e, conseqüentemente, permanecerem por maiores tempos, em condições específicas. Notou-se que em meios com baixo grau de espalhamento (correspondente as concentrações menores), usando luz desordenada foi possível induzir um aumento de $\sim 1,6$ vezes na distância total da trajetória percorrida e no tempo de residência dos fótons, bem como um aumento de $\sim 1,8$ vezes o número de eventos de espalhamento quando comparados a excitações com feixe de distribuição de intensidade e vetores de onda homogêneo (feixe Gaussiano). Contudo, para amostras com maior concentração de partículas espalhadoras (maior grau de espalhamento) essa otimização é reduzida, chegando a ser insignificante para as maiores concentrações estudadas nesta dissertação. Os resultados foram discutidos a partir da probabilidade de acoplamento entre os fótons com distribuição aleatória de vetores de onda e as cavidades formadas pela distribuição de partículas espalhadoras do meio.

Por fim, com base nesses resultados, realizou-se um experimento de geração laser aleatório com excitação a partir de luz desordenada. Neste caso, uma solução etanólica de rodamina 6G foi usada como meio de ganho, contendo as partículas espalhadoras de $\text{TiO}_2@ \text{SiO}_2$

para induzir o espalhamento múltiplo que dá origem a realimentação óptica do RL. Nos experimentos verificou-se que usando a excitação com luz desordenada foi possível diminuir em pelo menos 30 vezes o limiar de operação do RL, mantendo a mesma intensidade de emissão, o que gera uma maior eficiência na operação dos RLs. Entretanto, a redução do limiar de operação e, conseqüentemente, o aumento da eficiência é maior para os meios com menores concentrações de partículas espalhadoras. Ao mesmo tempo, para as máximas fluências de excitação estimou-se que com o uso de luz desordenada foi possível conseguir um aumento na intensidade de emissão RL de ~5 vezes, para os meios com menor concentração de partículas. Contudo, quando as amostras são altamente concentradas, esse fator de otimização diminui para ~1,5. Esses resultados nos permitem concluir que o incremento da trajetória e tempo de residência durante o transporte dos fótons usando luz desordenada influencia positivamente o desempenho e a eficiência de RLs, principalmente em meios com baixas concentrações.

Além disso, cabe mencionar que apesar das amostras com maior concentração de espalhadores apresentarem intensidades de emissão RL similares quando excitadas por feixes com distribuição de intensidade homogênea e desordenada, essas intensidades foram alcançadas com fluências de excitação diferentes. Para o caso da luz desordenada, uma fluência incidente ~32 vezes menor que no caso convencional (com feixe Gaussiano) foi necessário para obter as máximas intensidades de emissão. Isto também representa um aumento na eficiência de operação do RL, devido ao fato de que menos energia é gasta para obter as mesmas intensidades de emissão. Portanto, quando obtém-se mínimas variações no transporte de luz usando luz desordenada, em condições de altas concentrações, a otimização da performance do RL é atribuída principalmente a distribuição de intensidade da luz nos padrões de *speckles*. Como nos padrões de luz desordenada grandes quantidades de fótons incidentes são concentradas em pequenas áreas, temos regiões de maiores intensidades de excitação (nos *speckles*), resultando em uma maior eficiência no bombeamento do RL.

Portanto, a interpretação dos resultados experimentais descritos nesta dissertação nos permite concluir que padrões de luz desordenada otimizam o desempenho de RL, através da distribuição aleatória dos vetores de onda e de intensidade, corroborando os estudos reportados por Oliveira e colaboradores (2022) e Vieira e colaboradores (2022). Entretanto, uma modelagem teórica sobre a influência de luz desordenada no transporte de fótons torna-se necessário para entender os fenômenos físicos que regem a otimização de RLs através da excitação com luz desordenada. Assim, o desenvolvimento deste modelo teórico representa uma das perspectivas do presente trabalho. Além disso, propõe-se o estudo da influência de luz desordenada no desempenho de RLs que operem no regime de localização de luz.

REFERÊNCIAS

- 1 MAIMAN, T. H. Stimulated optical radiation in ruby. **Nature**, v. 187 n. 4736, p. 493-494, 6 ago. 1960.
- 2 MASTERS, B. R. **Albert Einstein and the Nature of Light**. Opt. Photonics News, v. 12, p. 42-47, 2012.
- 3 SCHAWLOW, A. L.; TOWNES, C. H. Infrared and Optical Masers. **Physical review**, v. 112, n. 6, p. 1940-1949, 1958.
- 4 SOEST, Gijs van. **Experiments on random laser**. [S. l.: s. n.], 2001. 139 p. ISBN 90-6464-648-1.
- 5 ALBRECHT, Afonso Schulz. **Estudo do sistema de segurança de laser da europa com ênfase no sistema alemão**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/3938/3/TCC%20AFONSO%20ALBRECHT.pdf>. Acesso em: 11 ago. 2022.
- 6 LETOKHOV, V. S. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. *Soviet Physics JETP*, v. 26, n. 4, p. 835-840, 1968.
- 7 LAWANDY, N. M.; BALACHANDRAN, R. M.; GOMES, A. S. L.; SAUVAIN, E. Laser action in strongly scattering media. **Nature**, v. 368, p. 436-438, 1994
- 8 OLIVEIRA, Nathália Talita C.; VIEIRA, Aline M.; ARAÚJO, Cid B. de; MARTINS, Weliton S.; OLIVEIRA, Rafael A. de; REYNA, Albert S. Light disorder as a degree of randomness to improve the performance of random lasers. **Physical review applied**, v. 15, n. 6, p. 064062-1-8, 2021.
- 9 LUAN, Feng; GU, Bobo; GOMES, Anderson S.L.; YONG, Ken-Tye; WEN, Shuangchun; PRASAD, Paras N. Lasing in nanocomposite random media. **Nano Today**, 2015.
- 10 VIEIRA, Aline M.; OLIVEIRA, Nathália Talita C.; ARAÚJO, Cid B. de; MARTINS, Weliton S.; OLIVEIRA, Rafael A. de; REYNA, Albert S. Influence of the excitation light disorder on the spatial coherence in the stimulated Raman scattering and random lasing coupled regime. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 10, p. 5919–5926, 2021.
- 11 REDDING, Brandon; CHOMA, Michael A.; CAO, Hui. Speckle-free laser imaging using random laser illumination. **Nature Photonics**, v. 6, p. 355-359, 2012.
- 12 GOODMAN, Joseph W. **Speckle Phenomena In Optics: Theory and Applications**. second. ed. USA: Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2020. 470 p. ISBN 9781510631496.
- 13 SHELLHAMMER, S. J.; GOREN, D. P.; PAVLIDI, T. Novel signal-Processing techniques in Barcode Scanning. **IEEE Robotics & Automation Magazine**, v. 6, n. 1, p. 57-65, 1999.

- 14 ARAÚJO, Fabrício Silva. **Laser de corante sintonizável excitado em rodamina 640**. Orientador: Prof. Dr. André de Lima Moura. 2018. 37 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) - Universidade Federal de Alagoas - campus Arapiraca, 2018.
- 15 LI, Nanxi; HO, Chong Pei; WANG, I-Ting; PITCHAPPA, Prakash; FU, Yuan Hsing; ZHU, Yao; LEE, Lennon Yao Ting. Spectral imaging and spectral LIDAR systems: moving toward compact nanophotonics-based sensing. **Nanophotonics**, v. 10, n. 5, p. 1437-1467, 2021
- 16 SANTOS, Denise Valente dos. **Lasers com realimentação por espalhamento de luz**. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011. Disponível em: [https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/19996/1/2011-Disserta%
c3%a7%a3o-DeniseSantos.pdf](https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/19996/1/2011-Disserta%c3%a7%a3o-DeniseSantos.pdf). Acesso em: 11 ago. 2022
- 17 SALEH, Bahaa E.A; TEICH, Malvin Carl. **Fundamental of photonics**. 2. ed. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 978-0-471-35832-9.
- 18 SVELTO, Orazio. **Principles of laser**. 5. ed. Springer, 2010. 625 p. ISBN 978-1-4419-1301-2.
- 19 TILLEY, Richard J. D. **Colour and the optical properties of materials: An Exploration of the Relationship Between Light, the Optical Properties of Materials and Colour**. 2. ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2011. 522 p. ISBN 978-0-470-74696-7.
- 20 DEMTRÖDER, Wolfgang. **Laser spectroscopy: Basic principles**. 4. ed. Germany: Springer, 2008. 469 p. v. 1. ISBN 978-3-540-73415-4.
- 21 YARIV, Amnon. **Quantum electronics**. 3. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 1989. 693 p. ISBN 0-471-60997-8.
- 22 HANSCH, THEODOR W. Applications of Dye Lasers. In: SCHAFER, F. P (ed.). **Topics in Applied Physics: Dye Lasers**. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1973. v. 1, cap. 5, p. 194-259. ISBN 978-3-662-11581-7.
- 23 GOLDMAN, Leon. Dye lasers in medicine. In: DUARTE, F J.; HILLMAN, Lloyd W (ed.). **Dye laser principles: With Applications**. United States of America: Academic Press, Inc, 1990. cap. 8, p. 345-403. ISBN 0-12-222700-X.
- 24 KLICK, David. Industrial applications of dye lasers. In: DUARTE, F J.; HILLMAN, Lloyd W (ed.). **Dye laser principles: With Applications**. United States of America: Academic Press, Inc, 1990. cap. 8, p. 345-403. ISBN 0-12-222700-X.
- 25 LAKOWICZ, Joseph R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3. ed. United States of America: Springer, 2006. 960 p. ISBN 978-0387-31278-1.
- 26 KUBIN, R. F; FLETCHER, A. N. Fluorescence quantum yields of some rhodamine dyes. **Journal of Luminescence**, v. 27, n. 4, p. 455-462, 1983.
- 27 MAGDE, Douglas; ROJAS, Gail E.; SEYBOLD, Paul G. Solvent dependence of the fluorescence lifetimes of xanthenes dyes. **Photochemistry and Photobiology**, v. 70, n. 5, p. 737-744, 1999.
- 28 EJBARAH, R. A.; JASSIM, J. M.; HAMIDI, S. M. Random laser action under picosecond laser pumping. **Optical and Quantum Electronics**, v. 52, n. 436, p. 1-8, 2020.

- 29 BISWASA, S.; KUMBHAKAR, P. Continuous wave random lasing in naturally occurring biocompatible pigments and reduction of lasing threshold using triangular silver nanostructures as scattering media. **Nanoscale**, v. 9, p. 18812-18818, 2017.
- 30 YU, S. F. Electrically pumped random lasers. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, n. 48, p. 483001, 2015.
- 31 CAO, H.; ZHAO, Y. G.; ONG, H. C.; HO, S. T.; DAI, J. Y.; WU, J. Y.; CHANG, R. P. H. Ultraviolet lasing in resonators formed by scattering in semiconductor polycrystalline films. **Applied physics letters**, v. 73, n. 25, p. 3656-3658, 1998.
- 32 ANDREASEN, Jonathan; BACHELARD, Nicolas; BHAKTHA, Shivakiran b. N.; CAO, Hui; SEBBAH, Patrick; VANNESTE, Christian. Partially pumped random lasers. **International Journal of Modern Physics B**, v. 28, n. 5, p. 1430001, 2014.
- 33 KAMIL, N. A. I. M. *et al.* Principles and characteristics of random lasers and their applications in medical, bioimaging and biosensing. *In: THE 2ND INTERNATIONAL CONFERENCE ON APPLIED PHOTONICS AND ELECTRONICS 2019, 2., 2019, Putrajaya. Annals [...]. Putrajaya: AIP Conference Proceedings. Online. Disponível em: <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.5142109>. Acesso em: 25 nov. 2022.*
- 34 PRADO, Marcus Vinícius Alves. **Emissão laser aleatório em sílica mesoporosa SBA-15 dopada com Rodamina B**. 2020. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2020. Disponível em: <https://ri.ufs.br/jspui/handle/riufs/14727>. Acesso em: 27 jan. 2023.
- 35 CAO, Hui. Random Lasers with Coherent Feedback. *In: SHALAEV, Vladimir M (ed.). Optical Properties of Nanostructured Random Media*. Topics Appl. Phys, v. 82, p. 303-330: Springer (2002). ISBN 978-3-540-42031-6.
- 36 RAYLEIGH, F.R.S. XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. **Philosophical Magazine Series 5**, v. 47, n. 287, p. 375-384, 1899.
- 37 RAYLEIGH, F.R.S. X. On the electromagnetic theory of light. **Philosophical Magazine Series 5**, v. 12, n. 73, p. 81-101, 1881.
- 38 HECHT, Eugene. **Optics**. 5. ed. Malaysia: Pearson Education Limited, 2017. 730 p. ISBN 978-1-292-09693-3.
- 39 COX, A. J.; DEWEERD, Alan J.; LINDEN, Jennifer. An experiment to measure Mie and Rayleigh total scattering cross sections. **American Journal of Physics**, v. 70, n. 6, p. 620-625, 2002.
- 40 HULST, H. C. van de. **Light scattering by small particles**. Canada: Dover Publications, 1981. 478 p. ISBN 0-486-64228-3.
- 41 GOODMAN, J. W. Statistical Properties of Laser Speckle Patterns. *In: DAINTY, J. C (ed.). Topics in Applied Physics: Laser Speckle and Related Phenomena*. [S. l.]: Springer, 1975. v. 9, cap. 2, p. 9-74. ISBN 978-3-662-43205-1.

- 42 CRISPIM, Mariana Joyce Bezerra da Silva. **IC-scan: Uma nova técnica para medir o índice de refração não linear de meios espalhadores**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, 2022. Disponível em: http://www.ppengfis.ufrpe.br/sites/ww3.pgs.ufrpe.br/files/documentos/5_-_dissertacao_final_-_mariana_crispim_2022.pdf. Acesso em: 30 ago. 2022.
- 43 BRYAN, R. Nick; MERRITT, Christopher R. B. How to analyze an image. *In*: BRYAN, R. Nick (ed.). **Introduction to the Science of Medical Imaging**. United States of America: Cambridge University Press, 2010. cap. 3, p. 82-116. ISBN 978-0-521-74762-2.
- 44 GOMES, Anderson S. L.; LIMA, Bismarck C.; PINCHEIRA, Pablo I. R.; MOURA, André L.; GAGNÉ, Mathieu; RAPOSO, Ernesto P.; ARAÚJO, Cid B. de; KASHYAP, Raman. Glassy behavior in a one-dimensional continuous-wave erbium-doped random fiber laser. **Physical review A**, v. 94, n. 1, p. 011801(R), 2016.
- 45 IBE, Oliver C. **Elements of Random Walk and Diffusion Processes**. New Jersey: Wiley, 2013. 278 p. ISBN 9781118618097.
- 46 OHTSUBO, J. The Second-Order Statistics Of Speckle Patterns. **Journal of Optics**, v. 12, n. 2, p. 129-142, 1981.
- 47 MILLER, K. S. Complex gaussian processes. **SIAM Review**, v. 11, n. 4, p. 544-567, 1969.
- 48 SIEGERT, A. J. F. **On the Fluctuations in Signals Returned by Many Independently Moving Scatterers**. Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 1943. 28 p. v. 465.
- 49 FERREIRA, Dilleys; BACHELARD, Romain; GUERIN, William; KAISER, Robin; FOUCHÉ, Mathilde. Connecting field and intensity correlations: the Siegert relation and how to test it. **Hal Open Science**, p. 1-11, 2020.
- 50 CRUZ JUNIOR, Luismar Barbosa da. **Análise da absorção e espalhamento óptico em phantoms de tecido biológico utilizando a técnica de imagem no domínio de frequência espacial**. 2018. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/25181/3/AnaliseAbsorcaoEspalhamento.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2022.
- 51 ZHU, S.X.; PINE, D.J.; WEITZ, D.A. Internal reflection of diffusive light in random media. **American Physical Society**, v. 44, n. 6, p. 3948-3959, 1991.
- 52 KAUFMANN, Ronald S. Fick's Law. *In*: MARSHALL, Clare P.; FAIRBRIDGE, Rhodes W. **Encyclopedia of geochemistry**. Kluwer Academic Publishers, 1999. ISBN 0-412-75500-9.
- 53 ANDERSON, Philip W. The question of classical localization A theory of white paint?. **Philosophical Magazine Part B**, v. 52, n. 3, p. 505-509, 1985.
- 54 LENKE, Ralf; MARET, Georg. Multiple Scattering of Light: Coherent Backscattering and Transmission. *In*: BROWN, Wyn; MORTENSEN, Kell. **Scattering in polymeric and colloidal systems**. first. ed. Amsterdam: Gordon & Breach, 2000. p. 1-71. ISBN 90-5699-260-0.

55 ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. **Physical review**, v. 109, n. 5, p. 1492-1505, 1958.

56 JOHN, Sajeed. The Localization of Light. *In*: SOUKOULIS, C. M. **Photonic Band Gaps and Localization**. New York: Springer, 1993. v. 308, cap. 1, p. 1-22. ISBN: 978-1-4899-1608-2.

57 KAVEH, M. Localization of photons in disordered systems. **Philosophical Magazine Part B**, v. 56, n. 6, p. 693-703, 1987.

58 AEGERTER, C. M.; STÖRZER, M.; BÜHRER, W.; FIEBIG, S.; MARET, G. Experimental signatures of Anderson localization of light in three dimensions. **Journal of Modern Optics**, v. 54, n. 16-17, p. 2667-2677, 2007.

59 MENGUAL, O; MEUNIER, G; CAYRÉ, I; PUECH, K; SNABRE, P. TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. **Talanta**, v. 50, n. 2, p. 445-456, 1999.

60 COREY, R.; KISSNER, M.; SAULNIER, P. Coherent backscattering of light. **American Journal of Physics**, v. 63, n. 6, p. 560-564, 1995.

61 AKKERMANS, E; WOLF, P; MAYNARD, R. Coherent backscattering of light by disordered media: analysis of the peak line shape. **Physical review letters**, v. 56, n. 14, p. 1471-1474, 1986.

62 VILLAR, Ernesto Jimenez-; MESTRE, Valdeci; OLIVEIRA, Paulo C. de; SÁ, Gilberto F. de. Novel core-shell (TiO₂@Silica) nanoparticles for scattering medium in a random laser: higher efficiency, lower laser threshold and lower photodegradation. **Nanoscale**, 5, p. 12512-12517, 2013.

63 Material suplementar: VILLAR, Ernesto Jimenez-; MESTRE, Valdeci; OLIVEIRA, Paulo C. de; SÁ, Gilberto F. de. Novel core-shell (TiO₂@Silica) nanoparticles for scattering medium in a random laser: higher efficiency, lower laser threshold and lower photodegradation. **Nanoscale**, 5, p. 12512-12517, 2013.

64 ZILIO, Sérgio C. **Óptica Moderna: fundamentos e aplicações**. São Paulo, 2017. 315 p. ISBN 978-85-88533-42-4.

65 HECKMEIER, M., MARET, G. Dark speckle imaging of colloidal suspensions in multiple light scattering media. *In*: PALBERG, T., BALLAUFF, M. (eds). **Optical Methods and Physics of Colloidal Dispersions**. Progress in Colloid & Polymer Science, vol 104, 1997.

66 ROJAS, L. F.; BINA, M.; CERCHIARI, G.; ESCOBEDO-SÁNCHEZ, M. A.; FERRI, F.; SCHEFFOLD, F. Photon path length distribution in random media from spectral speckle intensity correlations. **The European Physical Journal Special Topics**, v. 199, p. 167-180, 2011.

67 SILVA, Antonio Marcos de Brito. **Fabricação e caracterização de compósitos fotônicos contendo nanopartículas dielétricas e metálicas**. 2011. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011. Disponível em: https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/1514/1/arquivo6673_1.pdf. Acesso em: 27 jan. 2022.

68 WU, Xiaohua H.; YAMILOV, Alexey; NOH, Heeso; CAO, Hui; SEELIG, Eric W.; CHANG, Robert P. H. Random lasing in closely packed resonant scatterers. **Optical Society of America**, v. 21, n. 1, p. 159-167, 2004.

69 CASTRO, Hemerson Pablo Silva. **Síntese, Caracterização e Aplicações de Nanoestruturas em Fotônica**. 2016. Tese (Doutorado em Física.) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2016. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/157974/001020359.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2023.

70 CHEN, Wei-Cheng; SHIAO, Jia-Huei; TSAI, Tien-Liang; TSAI, Tien-Liang; JIANG, Dai-Hua; CHEN, LungChin; CHANG, Cheng-Hao; LIN, Bi-Hsuan; LIN, Ja Hon; KUO, Chi Ching. Multiple Scattering from Electrospun Nanofibers with Embedded Silver Nanoparticles of Tunable Shape for Random Lasers and White-Light-Emitting Diodes. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 2, p. 2783–2792, 2020.

71 KITUR, J; ZHU, G; BAHOURA, M; NOGINOV, M A. Dependence of the random laser behavior on the concentrations of dye and scatterers. **Journal of Optics**, v. 12, n. 2, p. 024009, 2010.

72 VELLOZO, João Gabriel Gonçalves. **Estudo do espalhamento da luz por nanopartículas dielétricas através do método dos elementos finitos**. 2022. Dissertação (Mestrado em Física) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/60317/60317.PDF>. Acesso em: 13 fev. 2023.

73 GRUY, Frédéric; JACQUIER, Sandra. Approximation of the scattering cross section for aggregated spherical particles. **9th International Conference on Electromagnetic and Light Scattering by Non-Spherical Particles: Theory, Measurements, and Applications**, 2006, Saint-Petersbourg, Germany. pp.51- 54.

74 JULURI, Bala Krishna; HUANG, Jun; JENSEN, Lasse. Extinction, Scattering and Absorption efficiencies of single and multilayer nanoparticles. **Site nanoHUB**, 2016. Disponível em: <https://nanohub.org/resources/nmie>. Acesso em: 01 mar. 2023.

APÊNDICE A - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS ESPALHADORAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO COM CASCA DE SÍLICA

As nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) são consideradas excelentes espalhadores de luz quando suspensas em solventes como etanol e metanol, por apresentar uma seção de choque de espalhamento grande^{72,73}. Essa característica faz com que as nanopartículas de TiO_2 sejam amplamente usadas como espalhadores para aplicações em lasers aleatórios, desde seus primeiros estudos⁷. Entretanto, sua baixa estabilidade coloidal e o alto potencial de agregação das partículas de TiO_2 são inconvenientes que limitam o desenvolvimento e aplicações em sistemas RL. Para contornar essas limitações, Villar e colaboradores⁶³ desenvolveram uma síntese em que revestiram partículas TiO_2 com uma casca de sílica (SiO_2), a qual é conhecida por apresentar um bom comportamento espalhador e uma maior estabilidade coloidal em relação as partículas de TiO_2 . As nanopartículas com estrutura núcleo@casca ($\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$) foram utilizadas nos experimentos desta dissertação apresentando uma melhor estabilidade coloidal e uma vida útil maior frente à fotodegradação induzida nos experimentos de RL.

Síntese

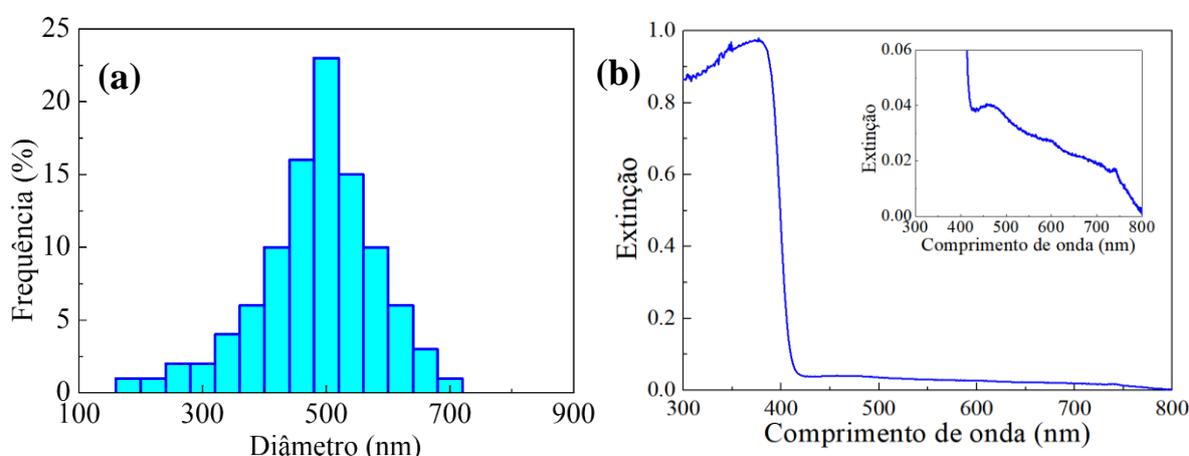
As nanopartículas de TiO_2 , com diâmetro médio de 410 nm, foram adquiridas da empresa química DuPont Inc. Entretanto, para o revestimento com casca de sílica (partículas de $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$) foram utilizados os seguintes reagentes: Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) com grau de pureza de 96% e o precursor da sílica - tetraetoxisilano (TEOS), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich.

A síntese química foi iniciada suspendendo 1g de nanopartículas de TiO_2 em 125 ml de etanol, e colocando a solução em banho ultrassônico por vinte (20) minutos, para garantirmos a dispersão das partículas. Em seguida, a solução é resfriada em banho de gelo até atingir a temperatura de 5°C. Seguidamente, uma solução de 1,1 ml de TEOS diluído em 11 ml de etanol foi preparada. Essa última solução foi adicionada a solução inicial resfriada, contendo as partículas de TiO_2 , em 110 porções de 100 μl cada, em lapsos de 30 segundos. Durante todo o processo, a solução de TiO_2 foi mantida sob agitação magnética moderada. Ao fim, a solução final é deixada agitando por mais 20 min e depois armazenada em frasco escuro para caracterização e preparação das diferentes concentrações usadas nos experimentos.

Caracterização

As nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ contidas na nossa suspensão coloidal possuem dimensões de diferentes diâmetros. O histograma da figura 52(a), obtida através da técnica de espalhamento dinâmico de luz (em inglês, *Dynamic Light Scattering*), revela que o diâmetro médio apresentado pelas nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ são de ~ 420 nm. Medidas de espectroscopia de extinção nas regiões do UV-visível-infravermelho próximo foram realizadas nos coloides contendo as nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$. Como pode ser observado na figura 52(b) uma forte extinção de luz ocorre para comprimentos de onda na região do UV. Esse comportamento é típico do espalhamento de luz produzidos por partículas de tamanhos comparáveis ao comprimento de onda da luz incidente.

Figura 52: (a) Histograma de tamanho das nanopartículas obtida pela técnica de espalhamento dinâmico de luz e (b) espectro de extinção de um coloide contendo nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ suspensas em etanol. A espessura da cubeta foi de 2,0 mm.

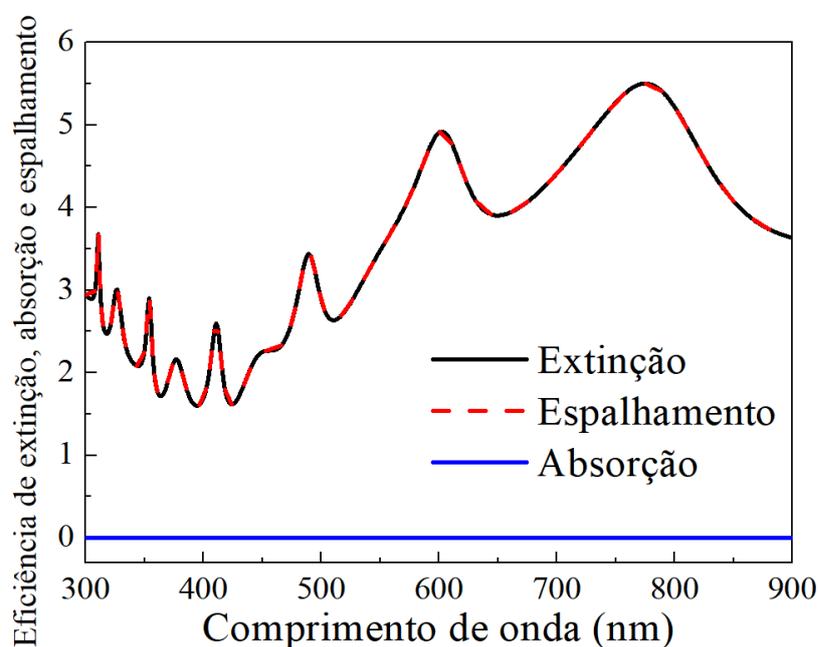


Fonte: A autora, 2023.

A figura 53 mostra os resultados de uma simulação, extraída da plataforma livre *nanoHUB*, que utiliza a teoria de Mie para obter os espectros de eficiência de extinção, absorção e espalhamento em coloides contendo nanopartículas esféricas com multicamadas feitas de metais e dielétricos⁷⁴. Como pode ser observado da simulação, o comportamento de absorção é nulo nos coloides contendo nanopartículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$. Assim, a extinção do coloide deve-se totalmente ao espalhamento produzido pelas nanopartículas presentes na amostra, sendo o comportamento relevante para todos os estudos realizados nesta dissertação. Cabe destacar que alguns dos picos observados na simulação (485 nm e 601 nm) coincidem com as posições dos picos mostrados no espectro de extinção de nossas amostras (mostrado no inserte da figura

52(b)). Contudo, a simulação foi realizada para um tamanho específico das partículas (diâmetro de 410 e espessura da casca de 5,0 nm), enquanto nossas amostras apresentam uma distribuição ampla de tamanho de partículas, como reportado por Vellozo (2022)⁷².

Figura 53: Simulações dos espectros de eficiência de extinção, absorção e espalhamento para partículas de $\text{TiO}_2@SiO_2$ suspensas em etanol, com núcleo de 410 nm de diâmetro e espessura da casca de 5,0 nm.



Fonte: A autora, 2023.