

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

VITOR EDUARDO KOCK DE SÁ

Redução do limiar de laser aleatórios por meio da adição de nanopartículas de
SiO₂ em resinas poliméricas

São Carlos
2025

VITOR EDUARDO KOCK DE SÁ

**Redução do limiar de laser aleatórios por meio da adição de
nanopartículas de SiO₂ em resinas poliméricas**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Instituto de Física de São Carlos da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Bacharel em
Física.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo De Boni –
Universidade de São Paulo.

São Carlos
2025

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

RESUMO

Os lasers aleatórios (LA) são uma alternativa aos lasers convencionais para geração de luz quase monocromática, apresentando propriedades que os diferenciam de outras fontes, como a emissão tridimensional, ausência de *speckle* e não polarização. Esse tipo de laser utiliza o espalhamento em vez de espelhos para confinar a luz no interior do meio, sendo, portanto, essencial compreender como esse mecanismo afeta as propriedades de emissão. O presente trabalho investiga como a densidade de espalhadores influencia o limiar laser (*threshold*). O limiar corresponde ao ponto em que a condição laser é atingida e se inicia a amplificação da emissão. Esse ponto está fortemente relacionado às perdas e ao confinamento da luz no meio, determinados principalmente pelos espalhamentos neste contexto. A metodologia do trabalho consiste na fabricação de amostras com diferentes concentrações de espalhadores e na análise de como a emissão de LA e o *threshold* se modificam entre elas. As amostras foram preparadas a partir de uma resina polimérica dopada com Rodamina B, nas quais foram adicionadas diferentes concentrações de nanopartículas de SiO₂, que atuam como centros espalhadores. As medidas foram realizadas em um aparato de medidas automático, que mede o comportamento espectral das amostras em função da energia de bombeio. Com esses dados, foram produzidos gráficos com o comportamento da intensidade e largura espectral dos LA, utilizados para determinar os limiares. Foi observada emissão de LA na maioria das amostras, com apenas uma não apresentando limiar bem definido. Entre as diferentes concentrações foi identificada uma variação significativa do *threshold* com uma diminuição rápida dessa grandeza até a amostra de 1.0%, e uma seguinte saturação do comportamento no intervalo até 5,0%. Para concentrações de 6,0% e superiores se torna inviável gerar LA.

Palavras-chave: Lasers aleatórios, Redução de limiar, Nanopartículas de SiO₂

1 INTRODUÇÃO

Desde a invenção do laser em 1960 por Theodore Maiman (1), esses dispositivos tornaram-se gradualmente mais presentes e importantes para a sociedade, com aplicações nas mais diversas áreas, que vão da ciência de base e indústria, até a medicina e usos cotidianos. A tecnologia foi rapidamente adotada na óptica e fotônica, que exploraram as suas propriedades de geração de luz monocromática, polarizada e de alta intensidade para o avanço de áreas como a espectroscopia, interferometria, óptica

não linear. Além disso, os lasers estão presentes em tecnologias do cotidiano como a internet via fibra óptica, sensores, leitores de informação e equipamentos médicos.

Em 1968, Letokhov previu teoricamente a ação laser em meios espalhadores (2), mas o efeito só foi observado em 1994 por Lawandy et al. (3), em uma solução coloidal de Rodamina 640 e partículas de TiO_2 . Esse foi o primeiro laser aleatório (LA), nome dado em função dos espalhamentos aleatórios que retroalimentam o laser e dão às suas propriedades únicas. Como seu desenvolvimento é relativamente recente, esse tipo de dispositivo ainda não está amplamente difundido e integrado em outras tecnologias, permanecendo principalmente como objeto de pesquisa. No entanto, já demonstrou potencial significativo por apresentar propriedades distintas dos lasers convencionais (LC).

A principal diferença dos LA em relação aos LC é sua composição simplificada, que necessita apenas de um meio de ganho, centros espalhadores e fonte de bombeio. Por não depender de espelhos de alta qualidade e nem calibração extensiva, os LA podem ser miniaturizados com facilidade, para a produção de dispositivos micrométricos e filmes finos (4). Além disso, a ausência de elementos ópticos que exigem alinhamento torna esses sistemas mais portáteis e constantes. As propriedades de emissão também distinguem os LA. Eles produzem luz altamente monocromática, com baixa coerência espacial, não polarizada e não colimada. A baixa coerência impede a geração de *speckle* e outros padrões de interferência, tornando-os ideais como fonte de iluminação para imageamento (5), e outras aplicações em que a interferência é desfavorável. A emissão também é sensível a mudanças no meio, como variações de temperatura, degradação ou espalhamento, o que viabiliza aplicações em sensoriamento (6).

Considerando o grande potencial dos LA, este trabalho tem como objetivo aprofundar o estudo sobre a dependência do limiar laser (*threshold*) desses dispositivos em relação à quantidade de espalhadores no meio. O *threshold* corresponde ao ponto de energia que divide os dois regimes de emissão espontânea e laser, sendo um parâmetro fundamental para determinar a eficiência energética e facilidade com que um dispositivo gerar LA. Os centros espalhadores controlam a perda de luz no meio e, consequentemente, afetam o ganho e amplificação por meio do confinamento de fôtons. Neste trabalho, a fonte de espalhamentos são nanopartículas esféricas de SiO_2 , centros espalhadores amplamente empregados nos LA e com eficácia consolidada. O SiO_2 é disperso uniformemente em uma matriz composta por uma resina polimérica transparente, onde a luz se propaga, e Rodamina B, que atua como meio de ganho. As amostras foram sintetizadas com diferentes concentrações de SiO_2 e submetidas a um aparato experimental automático para identificar seu comportamento de emissão.

As medidas consistem em excitar a amostra com um laser de bombeio, cuja emissão resultante é coletada por um espectrômetro. A energia de bombeio é variada por meio de um polarizador para a aquisição do comportamento espectral em função da energia. Por fim os gráficos de intensidade e largura espectral são analisados para determinar o comportamento do limiar laser.

2 BASE TEÓRICA

2.1 TRANSIÇÕES ELETRÔNICAS E EFEITO LASER

Em seu fundamento, os lasers são regidos por transições eletrônicas, a absorção, emissão espontânea e, principalmente, emissão estimulada. Essas transições ocorrem por trocas de energia com o meio e somente em intervalos definidos de energia, os espectros do material em questão. É a composição do sistema eletrônico que define quais transições são possíveis, seus comprimentos de onda e eficiências. No caso dos LA, é o meio ativo que exerce esse papel. Compreender as taxas com que cada tipo de transição ocorre também é fundamental, pois são elas que determinam a inversão de população e, por consequência, o limiar laser do meio. Os três mecanismos de transições eletrônicas relevantes para o presente trabalho estão representados pelos diagramas de Jablonski da Figura 2.1.

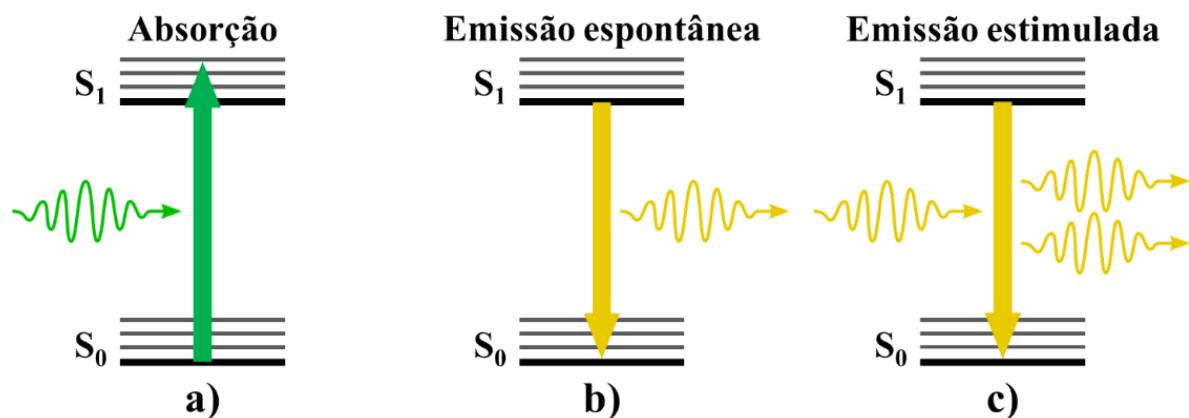


Figura 2.1 - Representação por diagramas de Jablonski de duas bandas de energia molecular e as três diferentes possibilidades de transição eletrônica mais importantes para sistemas laser: a) A absorção de fótons pelo meio ativo. b) a emissão espontânea de luz pelo meio ativo (fluorescência) e c) a emissão estimulada de radiação pelo meio ativo.

Fonte: Elaborado pelo autor

A absorção é a mais frequente das transições que ocorrem em materiais. Ela consiste na transferência de elétron de um estado fundamental de energia para um ou mais estados excitados

presentes no material, e essa mudança de população entre os estados se dá por meio da absorção de fótons. No contexto dos LAs, o espectro de absorção (banda de absorção) é fundamental para a escolha do comprimento de onda de bombeio (excitação). Em geral, os espectros de absorção possuem diversas bandas em diferentes energias, entretanto, segundo a regra de Kasha, excitar as bandas mais energéticas não modificaria a emissão de fluorescência, já que o sistema decaia não radiativamente e de forma ultrarrápida para o menor estado excitado antes de emitir um fóton. Portanto, com o intuito de reduzir efeitos térmicos, e consequentemente degradação do material usado como meio ativo, é vantajoso excitar o sistema na banda de absorção de menor energia. Neste trabalho, foi utilizado um laser de bombeio com emissão em 532 nm para excitar o meio ativo das amostras de LA, que absorve fortemente esse comprimento de onda.

Após a absorção de radiação pelo material, existe a emissão de fluorescência, que representa o mecanismo de emissão espontânea, que ocorre quando o sistema passa do menor estado excitado para o estado fundamental, emitindo um fóton com a energia entre os dois níveis. Os fótons emitidos são menos energéticos que os absorvidos, pois o sistema perde energia, devido às relaxações vibracionais, para o meio antes de emitir. O efeito pode ser observado espectralmente pela banda de fluorescência ser deslocada para o vermelho em relação à banda de absorção, com o deslocamento sendo denominado deslocamento Stokes. Para os lasers, o espectro de fluorescência do meio ativo é de grande importância, pois define o intervalo de comprimentos de onda que podem ser amplificados e emitidos pelo dispositivo. Uma grandeza fundamental relacionada à emissão espontânea é a eficiência quântica de fluorescência, que estabelece a capacidade da molécula de transformar fótons absorvidos em fótons emitidos. A emissão de fótons é apenas uma das formas de relaxação de um sistema, outras formas não-radiativas, como o relaxamento térmico, dissipam o restante da energia. A eficiência quântica é definida pela razão entre o número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvidos no meio. Portanto, é ideal que essa grandeza seja máxima para reduzir a necessidade energética dos dispositivos. Um material que apresenta essa grandeza elevada é um corante orgânico bastante empregado como meio ativo em laser de corante. Esse é conhecido como Rodamina B, que foi usado neste trabalho, e apresenta uma elevada eficiência quântica de fluorescência.

Por fim, um dos mais importantes processos de interação entre radiação e matéria, a emissão estimulada é o efeito que permite a geração de luz laser. Ela ocorre somente quando um fóton, de energia igual à transição eletrônica, incide sobre uma molécula que se encontra no estado excitado, induzindo um relaxamento forçado do sistema. O resultado é a emissão de dois fótons idênticos. Um dos diferenciais desse tipo de emissão é a sua velocidade, enquanto os tempos de vida de fluorescência

estão na ordem de nanossegundos, os tempos da emissão estimulada estão na ordem de picossegundos, tornando possível um número maior de emissões em um mesmo intervalo de tempo. Como um fóton é necessário para induzir o relaxamento, e os fótons gerados também podem induzir novas transições, o meio tende a ser tomado por fótons em um intervalo estreito de comprimentos de onda. A fase do fóton também é conservada no processo, propriedade que gera a alta coerência e polarização da luz observada nos LC. Apesar de requerer condições mais específicas para ocorrer, a emissão estimulada pode tornar-se o tipo de relaxamento dominante no sistema sob condições adequadas. Se a quantidade de estados excitados for suficientemente elevada, uma emissão estimulada pode induzir outras duas, e um efeito em cascata pode tomar conta de quase todos os relaxamentos no meio. Assim, é gerada luz monocromática, de alta intensidade e coerente, até que o sistema relaxe como um todo.

Neste trabalho, como dito, foi utilizada a Rodamina B, uma molécula orgânica que pode ser simplificada a um sistema de quatro níveis de energia, como representado no diagrama de Jablonski da Figura 2.2. A dinâmica de emissão ocorre de tal maneira que a molécula, em seu estado de menor energia N_1 , é elevado por um fóton ao seu estado excitado vibracional de maior energia N_4 , cujo tempo de vida é ultrarrápido, de forma que o sistema relaxa de forma não radiativamente para o fundo da banda (N_3), praticamente não existindo mais população eletrônica em N_4 . O nível N_3 possui um tempo de vida muito maior que o de N_4 , acumulando população. Em geral, o relaxamento para N_2 ocorre de forma radiativa: espontânea ou estimulada. N_2 também possui tempo de vida ultrarrápido, em que os elétrons neste nível de energia retornam rapidamente para N_1 sem emitir luz.

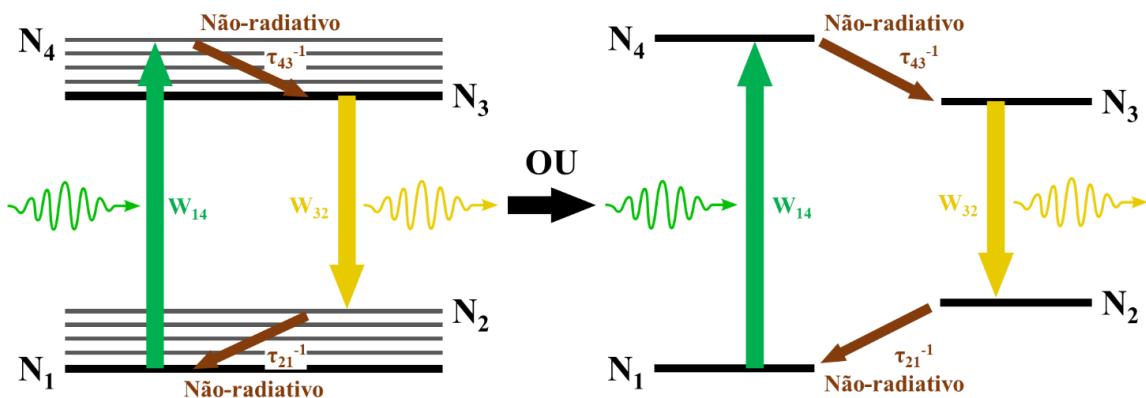


Figura 2.2 – À esquerda a dinâmica eletrônica presente na molécula de rodamina, com dois níveis de energia e múltiplos subníveis vibracionais. À direita, uma simplificação para quatro níveis de energia para o mesmo sistema. Com a taxa de cada transição indicada com suas respectivas cores.

Fonte: Elaborado pelo autor

O resultado é a emissão de um fóton de energia mais baixa, relativa à transição de 3 para 2, quando comparada com a excitação, de 1 para 4. A perda de energia da emissão em relação à excitação pode parecer desfavorável para uma molécula geradora de luz, mas a realidade é que isso traz duas principais vantagens. A primeira é que o deslocamento Stokes no espectro é elevado, fazendo com que o espectro de fluorescência possua pouca intersecção com o de absorção, resultando em baixa probabilidade de reabsorção da fluorescência, ou seja, uma perda de fótons. A segunda é que, com o desacoplamento dos dois estados com tempo de vida longo, o ganho óptico é facilitado, pois a grandeza de densidade de inversão ΔN , associada à inversão de população e diretamente proporcional ao ganho, é definida como a diferença entre as populações do nível emissor e do receptor. No caso de sistemas de quatro níveis, a população excitada se acumula em N_3 devido ao seu elevado tempo de vida, enquanto a população em N_2 é quase nula, já que ela relaxa rapidamente por decaimento não radiativo. Portanto, ΔN sempre possui valor positivo sob bombeio. As moléculas de rodamina, e outros corantes laser em geral, não são de fato um sistema de quatro níveis, uma descrição mais precisa seria a de um sistema de duas bandas, com muitos subníveis vibracionais nos estados fundamental e excitado. A aproximação para quatro níveis é, contudo, adequada, pois a diferença de energia entre os maiores e menores subníveis é significativa e o comportamento das transições segue a descrição apresentada.

A dinâmica das populações em cada estado de energia pode ser entendida pelas equações de taxa, que quantificam a quantidade de transições e descrevem como cada população se comporta em cada nível de energia. Elas são utilizadas em diversos contextos além de lasers, para entender as taxas radiativas e não radiativas, cruzamentos intersistemas e outros efeitos em materiais. Além da população em cada nível, o cálculo das taxas leva em consideração os efeitos espontâneos, que dependem das propriedades inerentes do material, e os efeitos estimulados, que também dependem de uma energia externa que induz transições. As equações de taxa são pertinentes ao estudo dos lasers por serem úteis na compreensão da inversão de população, um dos principais requisitos para o ganho óptico e geração laser.

As equações de taxa para um sistema de quatro níveis, considerando que não há acúmulo de população em N_4 e N_2 , estão apresentadas nas equações (1) e (2). Onde W_{14} e W_{32} são os termos que representam as transições estimuladas pela radiação externa, e τ_{32} é o tempo de vida do nível N_3 . Em ambas as equações, o primeiro termo é a absorção, que leva a intensidade de fótons do sistema de bombeio no termo $W_{14} (s^{-1})$. O segundo termo representa a emissão espontânea, com taxa constante

de decaimento radiativo representada por τ_{32}^{-1} (s^{-1}). E o terceiro termo representa a emissão estimulada, com o número de fótons da emissão implícito em W_{32} , como agente de bombeio.

$$\frac{dN_3}{dt} = W_{14}N_1 - \frac{1}{\tau_{32}} - W_{32}N_3 \quad (1)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = -W_{14}N_1 + \frac{1}{\tau_{32}} + W_{32}N_3 \quad (2)$$

A inversão de população é uma condição necessária para a geração laser e é atingida quando ΔN , definida para o sistema de quatro níveis pela Eq. (3), é positiva. Nessa condição, há maior população no estado emissor do que no estado relaxado, de modo que a probabilidade de um fóton induzir uma emissão estimulada é maior do que de ser reabsorvido e promover a excitação de N_2 para N_3 . Com o número de emissões estimuladas maiores que reabsorções, o ganho óptico G torna-se positivo. No caso da rodamina, não há população significativa em N_2 , enquanto há acúmulo em N_3 , assim, ΔN é sempre positivo e há um nível de ganho no meio.

Para a geração de laser, a Eq. (4) deve ser satisfeita, em que L representa as perdas ópticas no meio. Quando o ganho supera as perdas, o efeito cascata da emissão estimulada domina o meio e ocorre a amplificação da luz, aumentando substancialmente a eficiência energética da geração e afinando o espectro. A situação em que o ganho é igual às perdas é chamada de limiar laser (*Threshold*) e marca o ponto de iminência da geração laser, que separa o intervalo de emissão espontânea, de baixa intensidade e espectro largo, do regime de emissão laser, caracterizado pela banda estreita e alta intensidade.

$$\Delta N = N_3 - N_2 \quad (3)$$

$$G - L \geq 0 \quad (4)$$

2.2 LASERS CONVENCIONAIS E ALEATÓRIOS

Lasers são dispositivos que controlam as condições físicas para modificar a razão ganho-perda em seu interior, de forma a otimizar a emissão estimulada e gerar luz monocromática de alta intensidade. Os LC são a forma mais tradicional de geração de luz monocromática ou banda larga e utilizam os mais diversos tipos de meios ativos associados a uma cavidade óptica. A Figura 2.3 a) esquematiza o funcionamento básico de uma cavidade de LC, onde o meio ativo recebe energia de

forma externa e passa pela dinâmica de transições eletrônicas descritas anteriormente, enquanto os espelhos confinam a emissão estimulada e controlam a perda. A cavidade possui a propriedade de selecionar apenas a luz que se propaga perpendicularmente aos espelhos, já que a luz não paralela se propaga para fora da cavidade e é perdida. Com apenas um feixe sendo refletido e com a propriedade da emissão estimulada de preservar as propriedades do fóton inicial, o sistema tende a uma configuração na qual todas as emissões estão em fase e se propagam na mesma direção. Essa é a origem das duas principais propriedades dos LC: colimação e coerência espacial. A colimação é importante pela praticidade de controlar um feixe de luz que mantém sua intensidade ao se propagar, e a coerência é essencial para aplicações que utilizam a interferência da luz. À cavidade também podem ser incorporados outros componentes que alteram as propriedades do laser, como a adição de uma grade de difração para sintonizar o comprimento de onda ou adição de elementos que levam o dispositivo ao regime pulsado. Nos LC, a perda é definida como a soma de espalhamentos, absorções e da fração da intensidade que sai da cavidade para ser utilizada de fato.

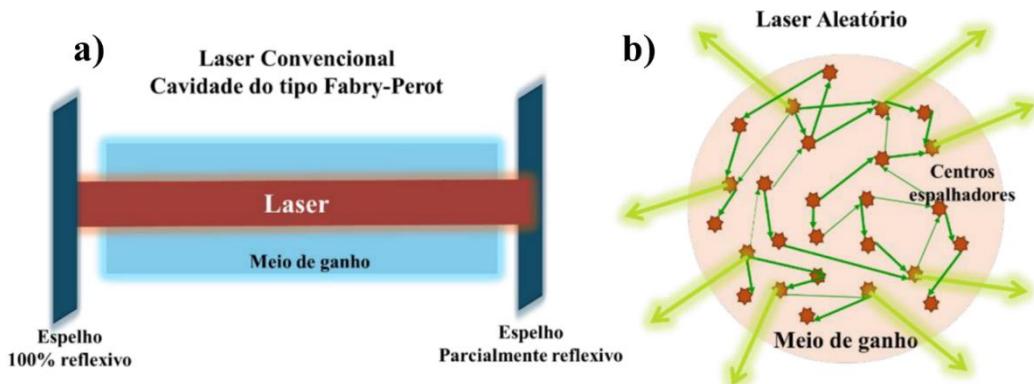


Figura 2.3 - Ilustrações simplificadas do funcionamento de a) uma cavidade de laser convencional e b) um meio espalhador de laser aleatório.

Fonte: Cruz, Marcelo da Silva (7)

Em contraste com os LC, que têm espalhamentos como uma fonte de perda, os LA possuem esse mecanismo como a base para o confinamento, em substituição à cavidade óptica. A Figura 2.3 b) esquematiza o funcionamento básico desses dispositivos, em que o sistema é composto por um meio ativo e centros espalhadores. O sistema é alimentado por uma fonte de bombeio externa, que pode ser um LC, que excita o meio de ganho e faz com que a luz gerada se propague até interagir com um espalhador, tendo sua trajetória alterada. Os constantes espalhamentos limitam a saída da luz do meio e intensificam a taxa de emissões estimuladas, funcionando como um mecanismo de retroalimentação. Como não há seleção de um único caminho óptico, a luz sai em todas as direções,

sem formar um feixe colimado. As relações de fase também são perdidas após cada espalhamento, o que culmina na baixa coerência espacial e na ausência e ou redução significativa de padrões de interferência. A maior fonte de perda nos LA são os fótons que escapam do confinamento, fato que torna o controle dessa grandeza mais complexa que nos LC, nos quais isso pode ser ajustado pela troca de espelhos com diferentes transmissibilidades. Para os LA, esse controle pode ser feito modificando a densidade de espalhadores, o objetivo deste trabalho, feito através da variação do número de nanopartículas espalhadoras. Ao diminuir a quantidade de perdas, o ganho necessário para a condição laser diminui e, como o ganho depende da intensidade de bombeio, a energia de limiar para o LA também decresce por consequência. Com quantidades muito elevadas de espalhamentos, a tendência se satura e se inverte, já que concentrações excessivas dificultam a penetração do bombeio no meio e a saída de fótons do dispositivo, tornando as perdas por absorção determinantes.

Os centros espalhadores utilizados neste trabalho são nanopartículas de SiO_2 , com distribuição de diâmetros centrada em 120 nm, que exibem três tipos de espalhamento elástico. Com esse tamanho, as partículas estão na faixa de transição entre dois regimes de espalhamento: o de Rayleigh, que descreve o fenômeno quando a partícula é muito menor que o comprimento de onda (≈ 50 nm), e o de Mie, que ocorre quando a partícula tem diâmetro comparável ao comprimento de onda (≈ 500 nm). Adicionalmente, o sistema pode apresentar espalhamento geométrico resultante de reflexões e refrações causadas pela diferença entre os índices de refração da resina ($n = 1,46$ (9)), e do SiO_2 ($n = 1,52$ (10)), como ilustrado na Figura 2.4. Na prática, é difícil distinguir um tipo de espalhamento do outro nas medições de laser aleatório, já que todas contribuem para o confinamento da luz e seus efeitos não podem ser isolados.

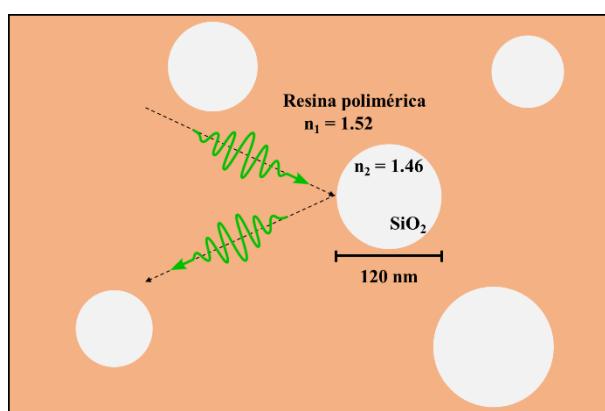


Figura 2.4 – Representação da dinâmica de espalhamentos presente nas amostras do trabalho, onde um fóton interage com a nanopartícula e tem sua trajetória.

Fonte: Elaborado pelo autor

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS

Como o objeto de estudo deste trabalho é a influência de centros espalhadores no limiar dos LA, foram preparadas diversas amostras em uma mesma base polimérica (matriz) e mesma concentração de Rodamina B (meio ativo), mas com diferentes concentrações de espalhadores (nanopartícula de SiO₂). As amostras foram produzidas em colaboração com o IGCE da Unesp e enviadas ao Grupo de Fotônica para a determinação do comportamento da emissão de laser aleatório. Elas são compostas por uma matriz polimérica transparente, na qual a Rodamina B e as nanopartículas de SiO₂ estão dispersas. Foram produzidas amostras com doze concentrações diferentes, partindo de uma amostra de controle com 0% e chegando a uma de 6% em massa de SiO₂.

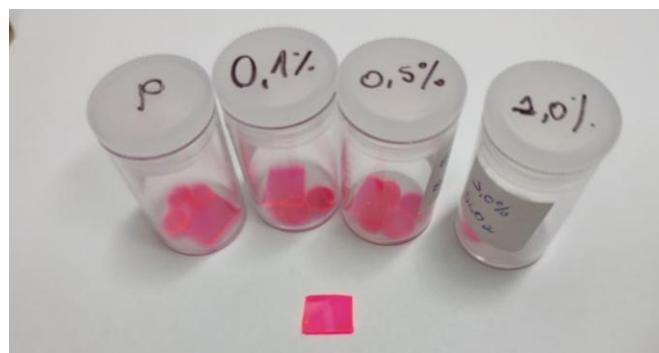


Figura 3.1 - Fotografia de quatro amostras utilizadas no trabalho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Para a confecção das amostras, primeiramente é produzida uma mistura base da resina com a Rodamina B. A resina é formada a partir de dois monômeros comerciais, Sartomer SR-368 e SR-499, misturados com um fotoiniciador Lucirin TPO-L, responsável pela polimerização da solução. Os monômeros são combinados em uma proporção 50/50 em massa para formar uma solução transparente e viscosa e, em seguida, é adicionado o fotoiniciador, que libera radicais livres sob luz ultravioleta. Quando liberados, esses radicais interagem com os monômeros e induzem a formação das cadeias poliméricas, que geram o enrijecimento da matriz. Na incorporação da rodamina à resina, inicialmente, o corante é dissolvido em etanol e, depois, é vertido e misturado com um agitador magnético até alcançar uma homogeneização completa. Após esta etapa, o bêquer é aquecido e mantido a uma temperatura constante para uma evaporação lenta e completa do etanol, restando apenas a mistura base.

Em seguida, os centros espalhadores são adicionados na quantidade desejada. Para isso, prepara-se uma solução de SiO₂ em etanol, com concentração conhecida, para ser incorporada. Com uma pipeta de precisão, a solução é adicionada até que a porcentagem em massa de SiO₂ em relação à resina seja atingida. A resina é novamente homogeneizada e aquecida para eliminar o etanol e, em seguida, é vertida sobre um suporte composto por uma lâmina de vidro na base e paredes moldadoras. Após o assentamento completo, uma segunda lâmina de vidro é posicionada sobre o suporte, moldando a amostra de modo que possua uma espessura de 1 mm e duas superfícies paralelas e planas. Por fim, uma lâmpada UV é ligada para induzir a reação química do fotoiniciador e iniciar o processo de polimerização. É necessário cerca de uma hora para que a amostra se solidifique por completo. Após o término da fotopolimerização, o suporte moldador é retirado, e as amostras são levadas à montagem para medida da emissão.

3.2 MEDIDA DOS LASERS ALEATÓRIOS

A caracterização do comportamento laser foi realizada a partir da aquisição dos espectros de emissão em função de diferentes energias de bombeio. Em seguida, os ajustes dos dados são feitos para identificar a evolução da intensidade de emissão e largura espectral, ambas em função da energia de bombeio. As medidas foram feitas em um aparato experimental (8) que tem seu esquema ilustrado na Figura 3.2. Nesta, pode-se observar o uso de um laser comercial pulsado que serve de excitação para as amostras. Além disso, um espectrômetro comercial é usado para aquisição dos espectros de emissão das amostras. Entre esses dois, diferentes componentes ópticos são empregados para o controle de parâmetros importantes para o estudo da emissão de laser aleatório. Por exemplo, a potência do feixe é controlada automaticamente por uma lâmina de onda acoplada a um motor de passo, e os dados são salvos com suas respectivas energias de bombeio.

O laser de bombeio é um Nd:Yag pulsado, modelo *SL I-20 Continuum Surelite*, operando a 5 Hz e com pulsos de 7 ns. O segundo harmônico, 532 nm, é utilizado por ser ressonante com a absorção da rodamina e também por ser facilmente filtrado durante a coleta espectral. O feixe passa por uma lâmina $\lambda/2$, que gira o plano de polarização do laser em função do ângulo de rotação da mesma, e em seguida a luz passa por um polarizador fixo que bloqueia parte da energia, seguindo a lei de Malus. Um motor de passo, controlado via software, é utilizado para controlar a rotação da lâmina de onda, modificando a intensidade do feixe transmitido. Para registrar a potência do laser sobre a amostra, 8% do feixe é desviado por um separador de feixe (*beam splitter*), atingindo um medidor de potência (*power meter*), que mede a potência média e envia esta informação ao software. Através de uma

calibração, o valor obtido é então convertido para obter a potência do feixe principal usado para excitar as amostras.

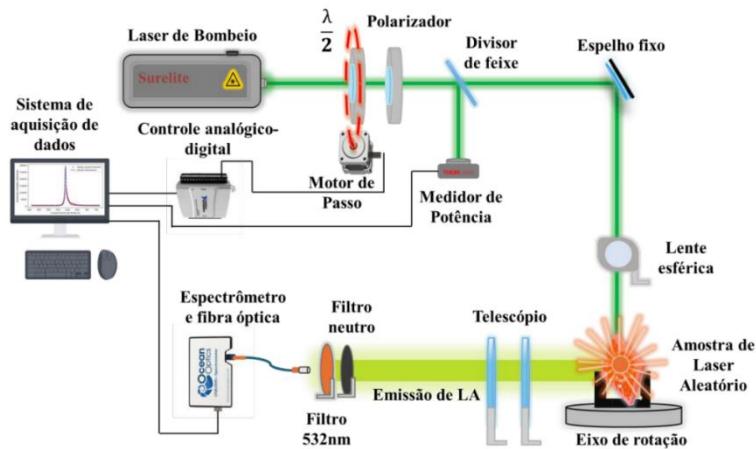


Figura 3.2 – Montagem para aquisição de espectros de LA em função da energia de bombeio.

Fonte: Cruz, Marcelo da Silva (7)

O laser de bombeio é focalizado por uma lente esférica (foco de 15 cm) e atinge a amostra 2 cm antes do foco. A amostra é montada em um estágio rotatório, garantindo que todas as medidas sejam realizadas com a mesma angulação. A rodamina absorve o bombeio e emite fluorescência e LA em todas as direções, com apenas uma parte sendo coletada e colimada por um par de lentes. A luz coletada passa por um filtro de cor, que elimina qualquer resquício do laser de bombeio, e por um filtro neutro, que previne a saturação do espetrômetro. Ao final, uma fibra óptica conduz o LA para um espetrômetro portátil *Ocean Optics USB 2000+*, capaz de medidas no intervalo de 190 a 900 nm. Após o espectro ser armazenado com a sua respectiva energia de pulso, o motor de passo é ativado automaticamente e a energia de bombeio é aumentada. É realizada uma varredura com até 100 pontos entre a energia zero e a energia máxima, com todos os espectros sendo armazenados em um arquivo.

A análise é baseada no ajuste, com duas Gaussianas, dos espectros de emissão das amostras, para assim obter a intensidade (unidades arbitrárias) e largura espectral (nm) do LA. Duas gaussianas são necessárias porque tanto o LA como a fluorescência remanescente das amostras são coletados simultaneamente no processo de medidas. Assim, as gaussianas ajustadas separam os processos, permitindo isolar as propriedades do LA a partir da banda mais estreita. As informações obtidas no processo são a intensidade máxima do pico e a largura à meia altura (FWHM), que são associadas às respectivas energias de bombeio para produzir os gráficos que refletem regimes de emissão de fluorescência e de emissão laser. Para aumentar a confiabilidade dos resultados, são realizadas

diversas medidas para cada amostra e ao fim é calculada a média e desvio padrão para cada potência do laser de bombeio.

4 RESULTADOS

Antes do estudo das emissões de LA nas amostras, a montagem experimental foi calibrada e testada com uma amostra com concentração de 1,5%. A energia de bombeio foi fixada em 3,6 mJ por pulso, e o espectro coletado é apresentado na Figura 4.1 a). Este possui um pico estreito centrado em 590 nm e, em sua base, uma leve banda larga que se estende de 570 a 650 nm. O espectro coletado é típico do laser aleatório de Rodamina B, com um alargamento da base devido a coleta da fluorescência remanescente, constituída por uma banda larga. O pico intenso e estreito representa a emissão estimulada, que ocorre predominantemente no comprimento de onda de maior fluorescência.

Com a confirmação do alinhamento do sistema, a amostra passou pela varredura de energias, cujos espectros coletados estão apresentados na Figura 4.1 b). As curvas para energia próxima de zero possuem baixa intensidade e crescem vagarosamente com o aumento do bombeio até o ponto de limiar (liliar laser). Após o limiar, a amplificação da luz se intensifica e o crescimento da banda se acentua enquanto a largura se reduz.

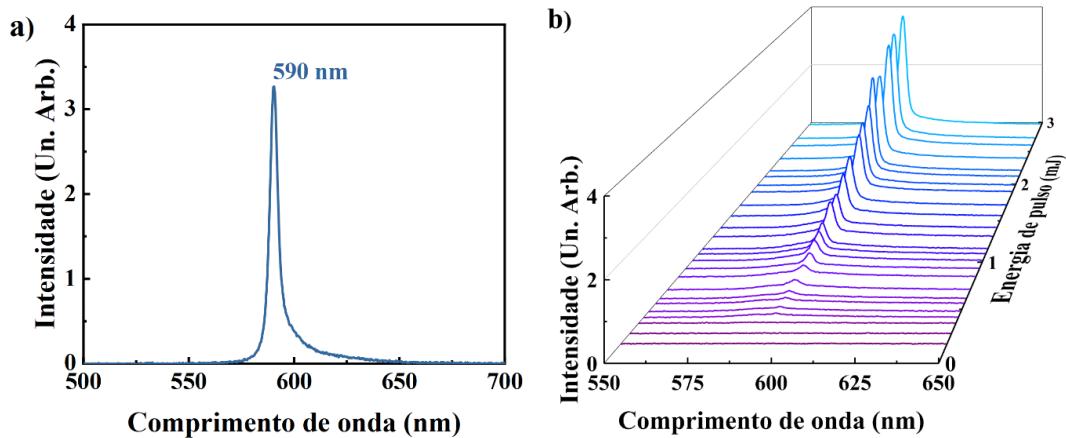


Figura 4.1 - a) Espectro de emissão laser de uma amostra com concentração de 1,5%. b) Gráfico tridimensional da evolução espectral com o aumento da energia de bombeio.

Nas mesmas condições experimentais das medidas anteriores, as doze amostras foram submetidas a uma bateria de cinco medidas, e foram ajustadas individualmente. A média dos resultados foi utilizada para construir gráficos como os da Figura 4.2. Nestes, os pontos representam a média, e as barras de erro são os desvios padrão em cada passo de energia. A Figura 4.2 a) mostra

o gráfico com as informações sobre a evolução da amostra de controle, com concentração de 0%. O comportamento observado é característico dos LA, com presença de um *threshold*, que está presente em onze das amostras, sendo a única exceção a amostra com 6,0%. As amostras que geram laser possuem comportamento espectral semelhante ao da Figura 4.1 a), com um crescimento linear e lento antes do limiar e, após este ponto, com o predomínio da emissão estimulada, o coeficiente angular aumenta. A largura de banda, definida pelo FWHM, também se modifica após o limiar, passando de um valor típico da fluorescência (banda larga, cerca de 20 nm) para um estreitamento considerável, típico de emissão em lasers de banda larga (cerca de 5 nm).

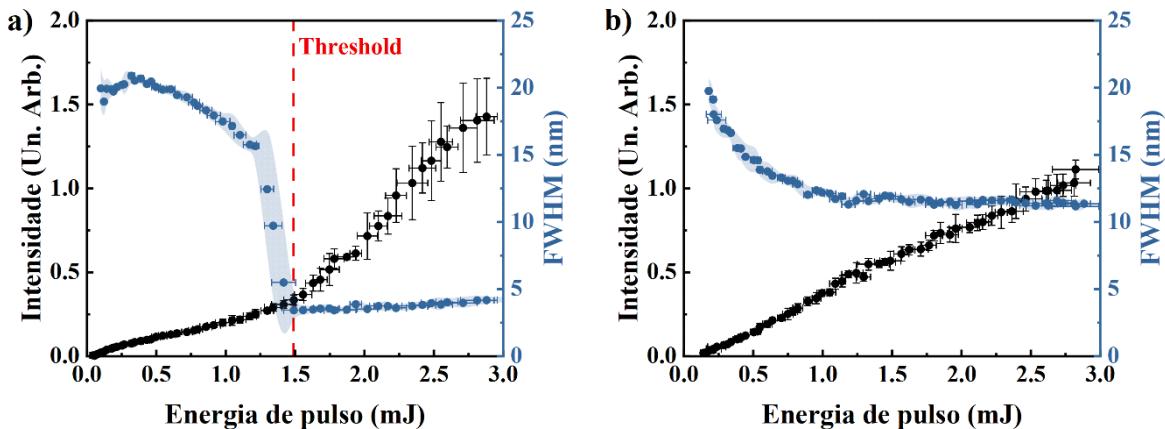


Figura 4.2 - Ajustes da intensidade (preto) e FWHM (azul) para os pontos experimentais para: a) a amostra com 1% com seu *threshold* indicado pela linha vermelha e b) amostra com 6,0%.

A Figura 4.2 apresenta dois resultados bem distintos obtidos em uma amostra com 1% de concentração de nanopartículas a) e outro em uma com 6%, b). Em a) é observado uma mudança da inclinação da curva de intensidade por energia do pulso de bombeio e um estreitamento considerável a partir do limiar de energia laser. Entretanto, como pode ser notado na Fig. 4.2 b), a amostra de 6,0% não apresentou comportamento laser (a única entre todas), não há mudança no coeficiente angular da intensidade, e a largura tende para um valor de aproximadamente 12 nm. A hipótese, é que neste valor de concentração, a densidade de centros espalhadores é tamanha que a luz do laser de bombeio não penetra significativamente para o interior da amostra, excitando apenas as moléculas do meio ativo na superfície, região onde os fótons escapam facilmente, e a emissão estimulada não passa pelo efeito cascata necessário para a geração de laser.

Ao comparar as emissões das diferentes amostras, a principal mudança observada foi a significativa redução da energia de limiar nas amostras com SiO₂ em relação à amostra de controle, e mesmo com a de menor concentração de partículas. A comparação entre as amostras com SiO₂, de

1,0% em concentração e a amostra de controle (0% de concentração) está apresentada na Figura 4.3. Em a), as curvas de intensidade por energia de bombeio apresentam praticamente o mesmo coeficiente angular na região de emissão espontânea. No entanto, a amostra com 1,0% necessita de menos da metade da energia do laser de bombeio para atingir o limiar e, por consequência, produz LA de alta intensidade com uma fração da energia de bombeio. Em 4.3 b), a diferença de limiar é identificada pela semelhança das curvas, mas com um deslocamento em energia, de uma em relação a outra, sendo que a amostra de 1,0% finaliza sua transição de emissão espontânea para estimulada em cerca de 0,65 mJ, enquanto a amostra de controle termina a transição em 1,5 mJ.

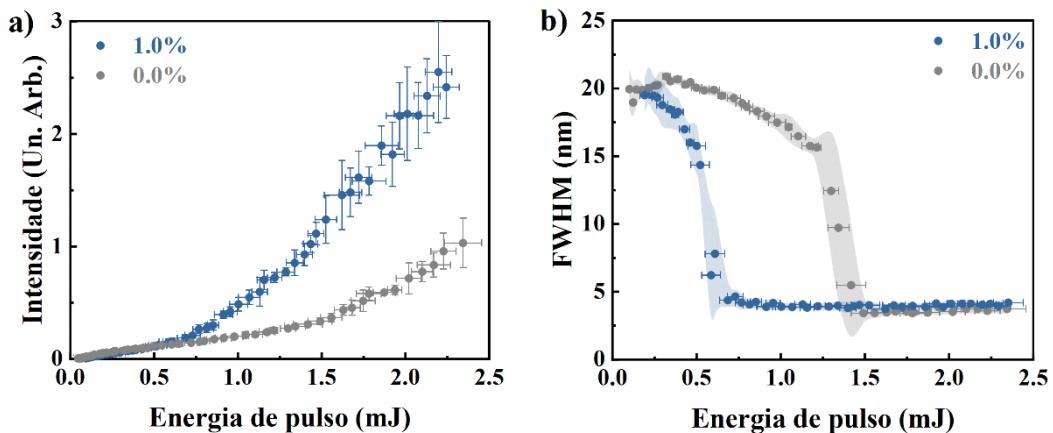


Figura 4.3 - Comparaçāo do comportamento entre a amostra de controle (0,0%) e uma amostra com concentração de 1,0% de espalhadores. em a) a intensidade e b) a largura à meia altura (FWHM) da banda de emissão.

Outra tendência notada, e que não era prevista, foi o alargamento espectral do LA conforme a quantidade de SiO_2 foi aumentada, como mostrado na Figura 4.4 a). As diferentes amostras apresentam comportamento semelhante para bombeios inferiores a 0,5 mJ por pulso, mas o afinamento da banda tende a se estabilizar em valores levemente diferentes de FWHM, como demonstrado para todas as concentrações na Figura 4.4 b). Nos gráficos também fica evidente a discrepância da amostra de maior concentração em relação às demais, ela apresenta um processo de estreitamento suave, enquanto nas outras esse processo ocorre de forma mais discreta. Uma possível explicação para esse fenômeno é que conforme a concentração de espalhadores aumenta, o efeito de espalhamento da luz de bombeio começa a ser mais significativo sobre a excitação total da amostra. Ou seja, o espalhamento de luz do bombeio começa a excitar moléculas do meio ativo que não estão na região de bombeio (região iluminada pelo laser de bombeio), produzindo um efeito de fluorescência, a qual contribui no alargamento espectral.

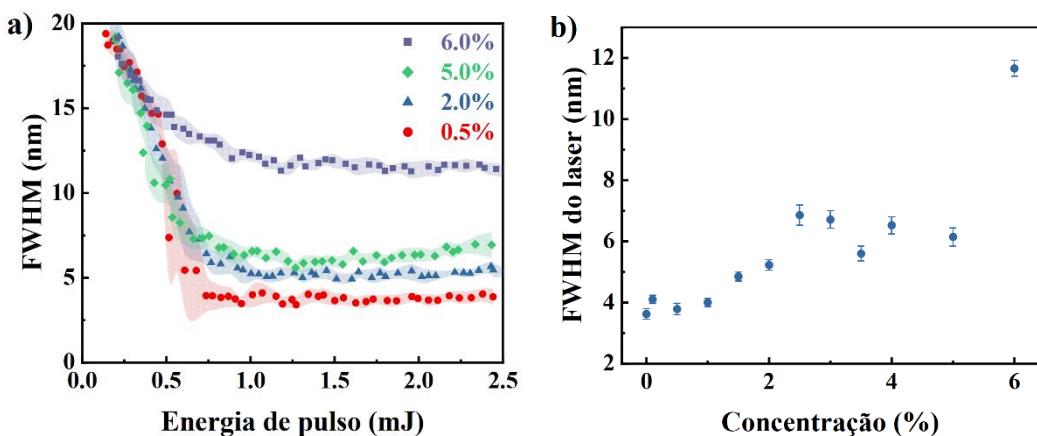


Figura 4.4 - a) Pontos experimentais da altura à meia altura (FWHM) em função da energia para as diferentes concentrações, com as áreas coloridas sendo o desvio no ponto. b) Valores de FWHM para os quais cada amostra tende após o limiar.

Ao final, os valores de *threshold* de cada amostra foram determinados com base na análise conjunta dos gráficos de intensidade e largura espectral. Os valores de limiar foram definidos com base no ponto de energia em que o FWHM conclui sua transição e se estabiliza na largura do laser, e onde inicia-se a mudança no coeficiente angular da intensidade. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.5 a). Como discutido anteriormente, há uma mudança expressiva no limiar entre a amostra de controle e aquelas com nanopartículas, partindo de 1,5 mJ e chegando a 0,68 mJ na amostra com 1,0% de SiO₂. A amostra com 0,1% se destaca por possuir um limiar equivalente ao da amostra de controle, indicando que o espalhamento causado pela concentração de partículas é pouco relevante frente ao espalhamento base da resina polimérica.

As amostras de 0,5% a 5,0% estão em um intervalo similar de valores. No entanto, é possível identificar uma possível tendência de crescimento entre 1,0% e 3,0%. Ao contrário do esperado, a tendência de aumento cessa entre 3,5% a 5,0%, intervalo onde o *threshold* se estabiliza, levantando dúvidas sobre a relação entre concentração e espalhamento. O aumento do limiar com o aumento da concentração se dá porque os espalhadores passam de uma influência que reduz para uma que aumenta as perdas no meio. Até certa concentração, os espalhamentos ajudam a maximizar a absorção do bombeio e amplificação da emissão estimulada por meio do confinamento de fótons, de forma praticamente semelhante. Entretanto, a partir do ponto onde o espalhamento se torna excessivo, o bombeio perde eficiência devido à diminuição na penetrabilidade e ao aumento da reflexão nas camadas iniciais do meio. A emissão estimulada também passa a ser influenciada negativamente, pois o aumento desmedido do confinamento implica na permanência dos fótons por mais tempo na

amostra, aumentando perdas por absorção. No caso da amostra com 6,0% de nanopartículas, o efeito de emissão estimulada não é observado, provavelmente devido ao alto espalhamento de luz, tornando inviável a geração de laser e produzindo apenas emissão de fluorescência, que apresenta um comportamento linear de crescimento com a energia do laser de bombeio. Na Figura 4.5 b), foi calculada a razão entre o *threshold* das amostras com SiO₂ e o da amostra de controle, a fim de determinar a redução percentual do *threshold*. As amostras com concentração entre 0,5% e 5% apresentam redução do limiar entre 54% e 40%.

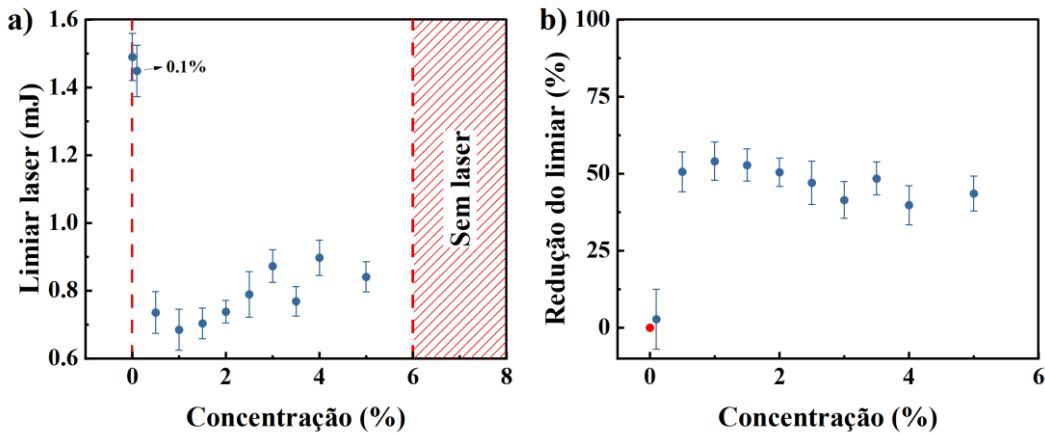


Figura 4.5 - a) Energia de limiar laser para as amostras de diferentes concentrações. b) Porcentagem de redução do *threshold* das amostras em função da concentração.

Com alguns pontos não seguindo a tendência de diminuição do limiar com o número de espalhadores, as amostras foram levadas a um espectrômetro de absorção UV-Vis *Shimadzu UV-1800* para terem seu comportamento de espalhamento de luz avaliado. As doze amostras passaram pelo processo de medida e, a partir do espectro de absorbância, foi estimada a intensidade de espalhamento. Os valores foram obtidos da absorbância medida em um mesmo comprimento de onda, em uma região fora da banda de absorção da Rodamina B. O método é aceitável para estimar o valor, pois qualquer quantidade espalhada do feixe do aparelho é registrada como absorção. Ao contrário do esperado, constatou-se que a concentração e o espalhamento não seguem uma relação linear, apresentando descontinuidades e oscilações significativas, como apresentado na Figura 4.6 a). Essa discrepância é facilmente explicada pela dificuldade de incorporação das partículas em altas concentrações e pela presença de microbolhas na resina, dois fatores que aumentam a inhomogeneidade das amostras e influenciam fortemente o espalhamento no meio.

A cada concentração foi associado o respectivo valor de espalhamento medido, e o gráfico do *threshold* foi refeito em função desse novo valor, apresentado na Figura 4.6 b). O comportamento

observado no novo gráfico começa de forma similar ao anterior, com um decaimento brusco da energia para uma variação pequena de espalhamento no início. No entanto, após o quinto ponto, fica evidente um salto no valor de espalhamento de 0,30 para 0,65 de uma amostra para a outra, com o restante das amostras que exibem laser concentrando-se na faixa de 0,65 a 0,80, onde há uma tendência de rápido crescimento. O salto nos valores de espalhamento sugere a possibilidade de existir um valor mínimo de *threshold* que não foi encontrado devido a problemas na preparação das amostras. Os últimos pontos também estão mais distantes do ponto onde não há geração laser do que se observada antes, indicando que o valor do limiar pode aumentar significativamente nesse intervalo não explorado.

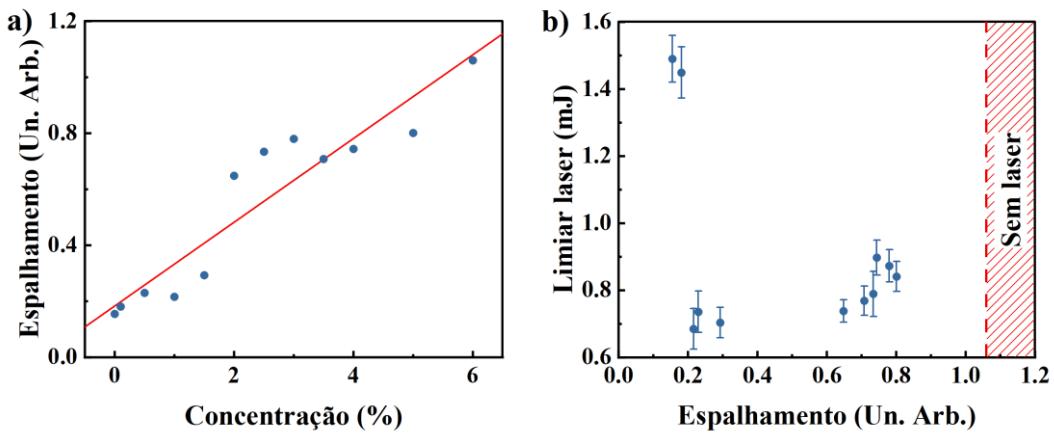


Figura 4.6 - a) Os valores de intensidade de espalhamento medidos para cada amostra. b) As energias de limiar associadas ao espalhamento de cada amostra.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho comprovou a existência de variações no limiar do laser aleatório decorrentes da variação na concentração de centros espalhadores (nanopartículas de SiO_2), por meio da coleta do comportamento espectral das amostras em função da energia de bombeio. Foi observado comportamento laser em todas as amostras, com exceção da amostra com composição de 6,0% de SiO_2 . Nas amostras com LA, o limiar foi identificado pelo ponto onde ocorre a mudança de regime de emissão, observado no comportamento da intensidade como uma mudança de coeficiente angular e, no comportamento da largura espectral, pela redução e estabilização do FWHM em valores inferiores a 10 nm. O comportamento observado para o *threshold* em função da concentração indica uma redução rápida até 0,5%, seguida por uma relativa estabilização até 6,0%, ponto em que se torna impossível gerar LA. Devido ao comportamento incomum das amostras 3,0% e 5,0%, todas as

amostras foram analisadas por um espetrômetro de absorção para estimar as intensidades de espalhamento. O resultado mostrou que de fato o espalhamento não estava linear com a concentração de nanopartículas, o que pode ser explicado por imperfeições no preparo das amostras. Com os limiares ajustados às respectivas intensidades de espalhamento, observou-se um acentuado decréscimo do limiar na região de baixo espalhamento, seguido de uma região sem resultados, na qual é possível que exista um valor mínimo de *threshold* e, ao final, uma região do gráfico com alta densidade de pontos onde o limiar volta a crescer antes de chegar ao limite da emissão laser.

REFERÊNCIAS

- 1 Maiman, T. H. (1960). **Stimulated Optical Radiation in Ruby.** *Nature* 1960 187:4736, 187(4736), 493–494. <https://doi.org/10.1038/187493a0>
- 2 Letokhov, V. S. (1968). **Generation of Light by a Scattering Medium with Negative Resonance Absorption.** *JETP*, 26, 835.
- 3 Lawandy, N. M., Balachandran, R. M., Gomes, A. S. L., & Sauvain, E. (1994). **Laser action in strongly scattering media.** *Nature* 1994 368:6470, 368(6470), 436–438. <https://doi.org/10.1038/368436a0>
- 4 Zhu, H., Chen, A., Wu, Y., Ji, X., He, Y., Qiu, Z., Tang, Z., & Yu, S. (2017). **Low-threshold GaN thin-film random laser through the weak scattering feedback.** *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(4), 045107. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/AA4F66>
- 5 Redding, B., Choma, M. A., & Cao, H. (2012). **Speckle-free laser imaging using random laser illumination.** *Nature Photonics* 2012 6:6, 6(6), 355–359. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.90>
- 6 Wiersma, D. S., & Cavalieri, S. (2001). **Light emission: A temperature-tunable random laser.** *Nature*, 414(6865), 708–709. <https://doi.org/10.1038/414708A>
- 7 Cruz, M. S. (2025). **Laser aleatório: um estudo sobre sua aplicação em geração de números "aleatórios" binários e a caracterização de um aerogel de nanocelulose bacteriana.** <https://doi.org/10.11606/D.76.2025.tde-27082025-094509>
- 8 Romero, A. L. S. (2023). **Sistema experimental automatizado para estudos de Laser Aleatório em plataformas poliméricas flexíveis combinadas a biomateriais.** <https://doi.org/10.11606/D.18.2023.TDE-16032023-101657>
- 9 Cunha, R., Valverde, J. V. P., De Boni, L., Misoguti, L., & Mendonça, C. R. (2024). **Nonlinear Refraction and Absorption in Polymers Used for Femtosecond Direct Laser Writing.** *ACS Omega*, 10(1), 1440–1447. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.4C09152>
- 10 M. N. Polyanskiy. **Refractiveindex.info database of optical constants.** *Sci. Data* 11, 94 (2024) <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02898-2>