



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Física

Lasers com realimentação por espalhamento de luz.

Denise Valente dos Santos

Dissertação de Mestrado

Recife
2 de Setembro de 2011

Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Física

Denise Valente dos Santos

Lasers com realimentação por espalhamento de luz.

*Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação do
Departamento de Física da Universidade Federal de Per-
nambuco como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física.*

Orientador: *Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo*

Recife
2 de Setembro de 2011

Catálogo na fonte
Bibliotecário Vimário Carvalho da Silva, CRB 4-1204.

Santos, Denise Valente dos.

Lasers com realimentação por espalhamento de luz. / Denise Valente dos Santos. – Recife: O Autor, 2012.

xcii, 91 f.: fig.

Orientador: Prof. Cid Bartolomeu de Araújo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Laser. 2. Laser aleatório. 3. Laser de Mie. 4. Plasmons superficiais localizados. 5. Livre caminho médio.
I. Araújo, Cid Bartolomeu de (orientador). II. Título.

535.5 (22. ed.) FQ 2012-006



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física - CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81)
3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado

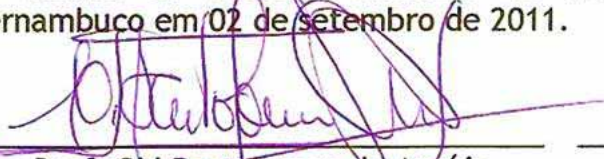
Denise Valente dos Santos

“Lasers com realimentação por espalhamento de luz”

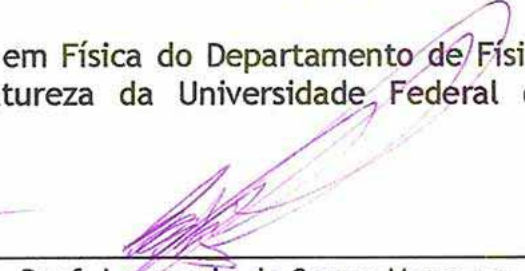
A Banca Examinadora composta pelos Professores Cid Bartolomeu de Araújo (Presidente e Orientador), Leonardo de Souza Menezes, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Christiano José Santiago de Matos (Mackenzie), consideram a candidata:

☒ Aprovado () Reprovado () Em exigência

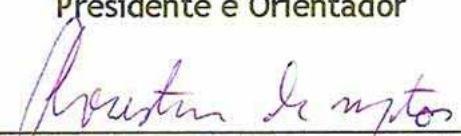
Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco em 02 de setembro de 2011.



Prof. Cid Bartolomeu de Araújo
Presidente e Orientador



Prof. Leonardo de Souza Menezes



Prof. Christiano José Santiago de Matos



Ao meu sobrinho Mateus,

*que nasceu junto com o meu mestrado e
me mostrou que o teimoso muitas vezes é
só alguém muito decidido e o treloso é
sempre o que aprende mais rápido!*

Agradecimentos

Apreendi, nem me lembro quando, que a parte mais importante de uma árvore é a raiz e é engraçado que assim o seja porque quando imaginamos uma árvore pensamos rapidamente em um tronco largo, muitas folhas, talvez com flores, frutos, mas quase nunca imaginamos a árvore com sua raiz, escondida embaixo da terra.

Quando penso no mestrado não é diferente, logo me vem em mente as inúmeras listas, as provas, artigos, laboratório, seminários, almoço e jantar na faculdade, colchão inflável, comemorações de final de semestre, banca etc etc etc. Mas logo percebo que isso são galhos e folhas, essenciais para a nossa noção de árvore mas é a raiz que me mantém de pé e é a ela que eu hoje quero agradecer.

Quero agradecer, antes de tudo, aos meus pais, que me amaram desde semente e que cultivaram em mim o que eles têm de melhor, me fazendo uma planta saudável e pronta pra crescer, e a minha irmã, Amanda, amiga fiel e sempre presente que sempre me nutriu de muitas alegrias.

Agradeço ao meu orientador, meu pai acadêmico, Cid Bartolomeu de Araújo, que me apoiou, me preparou e me indicou o caminho onde há sol na densa floresta da física experimental.

Aos meus irmãos acadêmicos: Euclides César, Antônio Marcos, Ronaldo, Renato, Gemima, Hans, Ernesto, Tâmara, Jamil, Luís Arturo e minha querida Milena Frej, por dividirem comigo seus conhecimentos e experiências, conquistados em árduas colheitas, além de, é claro, alegrarem o meu dia-a-dia com suas presenças iluminadas.

Aos professores Flávio, Sandra, Tabosa, Edilson e Leonardo Menezes, que estiveram envolvidos diretamente em meu mestrado através das disciplinas ou em valiosas discussões, me nutrindo de conhecimento.

Ao apoio técnico de Maria Virgínia, João de Paula, Severino, Valdomiro, Marcos, Flávia, Alessandra, Paulo Roberto, Hilda e Ivo.

Ao CNPq, Instituto Nacional de Física e FACEPE, que não são raízes, mas foram água, com o imprescindível apoio financeiro.

Aos meus queridíssimos amigos do departamento Fernanda Matias, Tiago Aécio, Eduarda Peixoto, Daniel Duarte, Sérgio Lira, Josué Fonseca, Fernando Rozenblit, Alfredo Carneiro, Carolina Cerqueira, Danilo Furtado, Artur Domingues, Bruno Medeiros, Plínio Ribeiro, Tiago Nunes e Rafael Alves e aos eternos amigos do colégio Mayara Esteves, Breno Borges, Natália Lopes, Rafael Lira e Karina Pedrosa por me lembrarem sempre que não é só de água que se vive a planta deixando-me com tantas e tão felizes lembranças.

Ao meu sobrinho Mateus, porque as raízes nunca param de crescer e a Miguel Zorro, que me mostrou que não importa pra onde vamos, nossas raízes sempre estarão conosco.

Muito obrigada!

Não se espante com a altura do vôo. Quanto mais alto, mais longe do perigo. Quanto mais você se eleva, mais tempo há de reconhecer uma pane. É quando se está próximo do solo que se deve desconfiar.

—ALBERTO SANTOS DUMONT

Resumo

Neste trabalho, estudamos mecanismos de operação de lasers com realimentação por espalhamento de luz. Foram usados dois sistemas físicos: colóides consistindo de nanopartículas e moléculas de rodamina dissolvidas em álcool e partículas dielétricas contendo rodamina no seu interior. No primeiro, as partículas espalhadoras (nanoesferas de sílica envoltas por uma nanocasca de ouro) têm diâmetros da ordem do comprimento de onda da luz e usamos a teoria de Mie para entender o comportamento do sistema. Já no segundo, trabalhamos com esferas de sílica de dezenas de micrômetros, nas quais o comportamento da luz pode ser descrito através da óptica geométrica.

Na primeira etapa verificamos que a colocação de uma nanocasca metálica nas partículas espalhadoras contribui para o engrandecimento da seção de choque de espalhamento e do campo eletromagnético local, permitindo obtermos lasers aleatórios com um limiar de operação menor do que é obtido com dielétricos. Medimos o espectro de emissão em função da fluência do bombeamento tanto da suspensão de partículas em uma cubeta como também colocando a suspensão de partículas no núcleo de uma fibra microestruturada ("*random fiber laser*"). Foi possível, em ambos os casos, verificar uma redução da largura de linha e comportamento não linear da luminescência, compatíveis com uma operação tipo laser, como desejávamos. Entretanto, verificamos uma diminuição do sinal devido à ablação das nanocascas.

Realizamos também um breve estudo da medida do Livre Caminho Médio (LCM) dos fótons no meio aleatório. Para a medida do LCM foi analisada a distribuição espacial da intensidade de luz devido ao retro-espalhamento. A técnica utilizada, conhecida como *Coherent Backscattering*, é baseada na consideração de que ondas viajando com momentos reversos em um meio espalhador interferem construtivamente gerando um padrão de intensidade, na direção de retro-emissão, que tem a forma de um cone, cuja largura é determinada pela distância média que o fóton percorre no meio espalhador, entre duas colisões sucessivas. O LCM é um parâmetro importante para a caracterização de lasers aleatórios.

Na segunda etapa, esferas de sílica de dezenas de micrômetros contendo rodamina em seu interior foram bombeadas individualmente. Partículas com essas dimensões são capazes de confinar o campo eletromagnético. Esse confinamento é então utilizado como mecanismo de realimentação para a amplificação do campo e operação tipo laser. A emissão do corante nessas microestruturas ocorre em conjuntos discretos de frequências, de acordo com os modos ressonantes da cavidade esférica que são chamados Modos de Galeria de Sussurro. Este sistema foi estudado em detalhes e foi determinado o limiar de operação do laser em tais microcavidades.

Palavras-chave: Laser, Laser Aleatório, Laser de Mie, Plasmons superficiais localizados, Livre caminho médio

Abstract

In this work, we studied mechanisms for operation of lasers with feedback provided by scattering of light. We used two types of physical systems: 1 -colloids consisting of nanoparticles and rhodamine molecules dissolved in alcohol, 2 - dielectric particles containing rhodamine. In the first regime, the scattering particles (nanospheres of silica surrounded by a gold nanoshell) have diameters on the order of the light wavelength and Mie theory was used to understand the behavior of the system. In the second, we worked with silica spheres of tens of micrometers, whose behavior can be described by geometrical optics.

In the first stage of the study, we found that metallic nanoshells suspended in a colloid with rhodamine contribute to enhancement of the local electromagnetic field, allowing to obtain a random laser operating with a threshold lower than it is achieved with dielectric scatterers, and obtained considerable reduction in the emission spectral width. We performed measurements of the emission spectrum as a function of the pumping fluence both in particle suspension in a cuvette as well as placing the suspension of particles in the core of a microstructured fiber ("Random Fiber Laser"). The latter allows us to perform experiments using a concentration of scatterers from 3 to 4 orders of magnitude lower than measurements performed with cuvettes. It was possible, in both cases to verify a reduction of line width and non-linear behavior of the luminescence, consistent with laser operation, as we wished. However, we found a decrease in signal due to ablation of nanoshells.

We also studied of the mean free path of the photons in a random media. To measure the mean free path, the spatial distribution of light intensity due to backscattering was analyzed. The technique, known as Coherent Backscattering of Light, is based on the consideration that waves traveling in time-reversed paths through a scattering medium interfere constructively, generating an intensity pattern in the direction of retro-emission, which is shaped like a cone, whose width is determined by the average distance that the photon travels through the scattering media between two successive collisions. The mean free path is an important parameter for the characterization of random lasers.

In the second stage of the work, silica spheres of tens of micrometers containing rhodamine were individually pumped. Particles with these dimensions are able to confine the electromagnetic field. This confinement provides a feedback mechanism for light amplification and laser operation. The dye emission in these microstructures occurs in discrete sets of frequencies, according to the resonant modes of the spherical cavity, which are called Whispering Gallery Modes. This system has been studied in detail and we determined the threshold of laser operation in such cavities.

Keywords: Laser, Random laser, Mie laser, Localized surface plasmon, Mean free path.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Cavidade óptica e limiar de operação	2
1.2	Equações de taxa	5
1.3	Laser de corantes	10
1.4	Lasers com realimentação por espalhamento de luz	11
2	Estudo do Livre Caminho Médio (LCM) dos Fótons em Meios Aleatórios	13
2.1	Introdução	13
2.2	Espalhamento Retroativo Coerente	15
2.2.1	Origem do cone de intensidade	16
2.3	Aparato experimental	20
2.4	Resultados e conclusões	23
2.5	Medida do LCM em um meio absorvedor	26
3	Utilização de Nanocascas Metálicas para Otimização de Lasers Aleatórios	28
3.1	Introdução	28
3.2	Plasmons superficiais localizados	28
3.2.1	Amplificação do campo local e da seção de choque de espalhamento	29
3.2.2	Nanocascas metálicas	33
3.2.3	Teoria de Mie - correção para partículas maiores	35
3.3	Experimento	38
3.3.1	Preparação das nanocascas metálicas	38
3.3.2	Aparato experimental	41
3.3.3	Resultados e conclusões	42
3.4	Laser aleatório em fibra microestruturada	43
3.4.1	Preenchimento da fibra microestruturada	44
3.4.2	Aparato experimental	46
3.4.3	Resultados e conclusões	47
4	Lasers de Mie	51
4.1	Introdução	51
4.2	Efeito Purcell	52
4.3	Modos de Galeria de Sussurros	55
4.4	Experimento	58
4.4.1	Preparação de microesferas de sílica dopadas com rodamina 6G	58
4.4.2	Manipulação das esferas	59

SUMÁRIO

xi

4.4.3	Aparato experimental	60
4.4.4	Resultados e conclusões	61
5	Considerações Finais	72

Lista de Figuras

1.1	Esquema representativo dos principais processos ópticos. (a) Absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada.	2
1.2	Cavidade óptica do tipo Fabry-Perot	3
1.3	(a) Curva de emissão característica do meio de ganho no espaço livre; (b) Curva de emissão de um laser convencional.	4
1.4	Largura a meia altura do espectro de emissão do meio de ganho em função da taxa de bombeamento.	5
1.5	Comportamento no estado estacionário do número de fótons na cavidade e do número de átomos no estado excitado em função da taxa de bombeamento.	9
1.6	Dependência do número de fótons na cavidade com o fator β e com a taxa de bombeamento.	10
1.7	Espectros de absorção e emissão da rodamina	11
1.8	Representação esquemática do (a) laser aleatório; (b) laser de Mie	12
2.1	Espectros de emissão do pó de ZnO operando como laser aleatório no regime coerente.	15
2.2	A) Par de fótons escolhidos aleatoriamente. Em média, a contribuição dessas ondas é incoerente; B) Par de fótons com momentos reversos. Esses fótons percorrem os mesmos espalhadores mas o fazem em trajetórias de sentidos opostos. Para os pares de fótons de momentos reversos existe uma relação de fase, e portanto a contribuição das ondas se dá de modo coerente.	16
2.3	Par de fótons com momentos reversos com trajetórias iniciadas em posições distintas.	17
2.4	Origem do cone de intensidade de luz retroespalhada. Quanto maior a distância total percorrida por um par de fótons com momentos reversos, menor o ângulo crítico a partir do qual tais fótons não apresentam mais interferência construtiva.	19
2.5	Curva característica para diversos valores de l da intensidade de luz espalhada (532nm) em função do ângulo de detecção. O ângulo 0 mrad corresponde à direção de retro-espalhamento.	20
2.6	Visão panorâmica do aparato experimental utilizado para a medida do livre caminho médio do fóton em um meio espalhador não absorvedor e representação esquemática do mesmo.	21
2.7	Esquema simplificado do braço de detecção.	21
2.8	Curva resultante da convolução da curva de intensidade teórica com a função abertura do pinhole.	22

2.9	a) Micrografia eletrônica de transmissão apresentando as partículas de sílica sintetizadas pelo método de Stöber. b) Histograma da distribuição de tamanhos das partículas de sílica.	23
2.10	Medida da intensidade de luz retroespalhada para a água (vermelho) e para a suspensão de partículas de sílica de ≈ 400 nm em água. A concentração da suspensão é de $\approx 10^{13}$ partículas/ cm^3	24
2.11	Medida do cone de retro-espalhamento de uma suspensão de sílica em água, variando a concentração dos espalhadores de $5,7 \times 10^{12}$ partículas/mL a $0,6 \times 10^{12}$ partículas/mL.	25
2.12	Dependencia do livre caminho médio com a concentração de espalhadores na suspensão.	26
2.13	Aparato experimental utilizado para a medida do livre caminho médio do fóton em um meio espalhador absorvedor.	27
3.1	Esquema de uma esfera metálica homogênea em um campo eletromagnético uniforme.	29
3.2	Esquema da geometria de uma nanocasca metálica.	33
3.3	Ressonâncias ópticas das nanocascas metálicas em função da razão raio do núcleo/espessura da casca.	35
3.4	Posição do máximo e largura de linha da ressonância de plasmon de nanoesferas de ouro de diversos diâmetros.	36
3.5	Espectro de espalhamento por partículas de prata de diferentes formas.	37
3.6	Micrografia eletrônica de transmissão apresentando as diversas etapas da formação das nanocascas de ouro. (A) Núcleo de sílica; (B) Nanopartículas de ouro; (C) Nanoilhas; (D) Nanocascas.	39
3.7	Espectro de extinção das nanocascas metálicas em etanol.	40
3.8	Aparato experimental utilizado para a operação da suspensão de nanocascas de ouro em rodamina como laser aleatório.	41
3.9	Curvas da largura a meia altura e de intensidade em função da energia de bombeamento.	42
3.10	Seção transversal de fibras micro-estruturadas. Em (A) apresentamos uma fibra de núcleo oco e em (B) uma fibra de núcleo sólido	44
3.11	Processo de fusão das microestruturas de uma PCF.	45
3.12	Esquema do suporte utilizado para o preenchimento da fibra microestruturada.	46
3.13	Esquema do aparato experimental utilizado para a operação da suspensão de nanocascas de ouro em rodamina como laser aleatório operando no núcleo de uma fibra microestruturada.	47
3.14	Curvas de emissão da suspensão de nanocascas em rodamina inserida no núcleo de uma fibra microestruturada.	48
3.15	A excitação da amostra, com um laser em 532 nm (linha tracejada), é absorvida pelas nanocascas ocasionando aquecimento e quebra das mesmas, o que pode ser visto nitidamente pela mudança na curva de absorção das partículas.	50

4.1	Representação esquemática dos modos dentro de microestruturas de seção transversal circular ou elíptica. A luz se propaga ao longo da superfície da partícula a partir de reflexões internas totais.	51
4.2	Principais morfologias aplicadas no estudo de microressoadores.	52
4.3	Condição de interferência construtiva em um interferômetro de Fabry-Perot	53
4.4	Densidade de estados para: a) um meio estendido; b) uma cavidade óptica de dimensão linear a .	54
4.5	Distribuição de densidades de campo em um microdisco. a) Modo de galeria de sussuro de primeira ordem; b) Modo de galeria de sussuro de segunda ordem.	57
4.6	Microesferas de sílica preparadas com e sem rodamina através do método de hidrólise ácida.	59
4.7	Técnica de aprisionamento das esferas de sílica utilizando pontas metálicas.	60
4.8	Aparato experimental utilizado para as medidas de emissão das microesferas de sílica.	61
4.9	Curvas de (A) intensidade e (B) largura a meia altura do espectro de emissão de uma partícula de sílica com $\sim 400 \mu m$ em função da fluência de bombeamento; (C) Espectros de emissão abaixo (vermelho) e acima (preto) do limiar de operação tipo laser.	62
4.10	Espectros de emissão em função da posição de bombeamento em uma microesfera de sílica com rodamina em seu interior.	63
4.11	Representação do aumento do ângulo de reflexão em função do distanciamento da incidência normal.	64
4.12	Imagens do aprisionamento do feixe de bombeamento e luminescência nas microesferas.	64
4.13	Observação dos modos de galeria no espectro de emissão da rodamina confinada em uma esfera de sílica de $\approx 85,3 \mu m$ de diâmetro.	65
4.14	No domínio da frequência, os modos de galeria apresentam-se em grupos (" <i>clusters</i> ") e dentro de um mesmo cluster os modos são equidistantes.	66
4.15	Espectros de emissão da rodamina na microesfera quando a partícula é bombeada frontalmente (vermelho) ou tangencialmente (preto).	67
4.16	Limiar de operação para os modos em a) 591,356 nm e b) 599,097 nm e integração da área sob os espectros para o bombeamento tangencial (quadrados pretos) e com o bombeamento normal à superfície (círculos vermelhos). O bombeamento tangencial à partícula excita os modos da cavidade de modo mais eficiente resultando em um laser com limiar de operação mais baixo do que o obtido com um bombeamento normal à superfície.	68
4.17	Fator de qualidade de um dos modos de emissão da micropartícula quando bombeado acima do limiar de operação tipo laser.	70

- 4.18 No gráfico a esquerda temos (em azul) a curva do limiar de operação para o pico de emissão em $\approx 31,62 * 10^{14} Hz$ e em preto a curva para $\approx 31,62 * 10^{14} Hz$ indicando que, para dois picos de emissão quaisquer de mesma ordem verificamos que aquele com maior comprimento de onda apresenta um limiar de operação mais íngreme, o que indica um maior fator de qualidade na cavidade, tal como esperado.

CAPÍTULO 1

Introdução

A palavra LASER é um acrônimo para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, ou seja, o laser é um processo de amplificação óptica baseada na emissão estimulada de fótons. Esse processo foi verificado experimentalmente pela primeira vez em 1960 por Theodore Maiman [1] e desde então ganhou aplicações nas mais diversas áreas tecnológicas, industriais e de saúde, sendo alvo de intenso estudo até hoje.

O laser é constituído basicamente de duas partes: o meio de ganho e um mecanismo de realimentação (*feedback*), que em sua versão tradicional é fornecido por uma cavidade óptica. O meio de ganho, também chamado de amplificador, é capaz de armazenar energia através da ocupação de estados metaestáveis acima do estado fundamental dos elétrons dos átomos ou moléculas que o constituem. A energia para tal ocupação é fornecida por uma fonte externa e esse bombeamento é usualmente provido na forma de luz ou corrente elétrica, mas formas mais exóticas podem ser usadas como reações químicas ou nucleares.

As partículas nos estados excitados podem decair para o estado fundamental através de um processo espontâneo ou estimulado.

A emissão espontânea é um processo que ocorre, como o nome já sugere, espontaneamente. O átomo decai do estado metaestável para um estado de energia mais baixa emitindo um fóton cuja energia, dada por $\hbar\omega$, corresponde à separação de energia entre os estados envolvidos. Esse processo é chamado de luminescência e ocorre em média em um tempo característico τ , chamado de tempo de decaimento. Na emissão espontânea, o fóton é emitido em uma direção arbitrária. O decaimento também pode ser não-radiativo, dando origem à geração de fônons. Neste caso, a eficiência do laser é reduzida.

A emissão estimulada é um processo no qual o átomo ou molécula no estado excitado interage de modo ressonante com o campo eletromagnético, decaindo para um estado de energia mais baixa e transferindo essa diferença de energia para o campo eletromagnético. O fóton criado dessa maneira tem a mesma frequência, fase, polarização e direção dos fótons do campo incidente e portanto os fótons incidente e emitido são ditos coerentes.

Uma representação esquemática da absorção e emissões radiativas é ilustrada na figura 1.1.

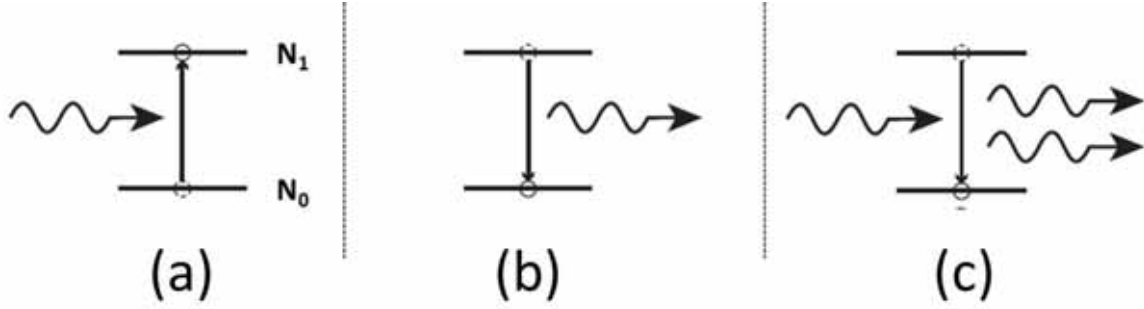


Figura 1.1 Esquema representativo dos principais processos ópticos. (a) Absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada.

1.1 Cavidade óptica e limiar de operação

Uma cavidade óptica consiste de um arranjo de espelhos que forma um ressonador para ondas eletromagnéticas. O tipo mais comum é a cavidade tipo Fabry-Perot, que consiste de dois espelhos paralelos separados por uma distância L . Nesse arranjo, a luz é refletida sobre ela mesma e portanto uma fração do número de fótons emitidos no interior do meio de ganho, posicionado entre os espelhos, fica confinada na cavidade.

Esse mecanismo atua como realimentação para o sistema pois, ao refletir nos espelhos e retornar para o meio de ganho, os fótons estimulam o decaimento de outros átomos (ou moléculas) no estado excitado, amplificando a luz. Um dos espelhos deve ser apenas parcialmente refletor, permitindo que parte do feixe seja transmitido, com direção definida pelo eixo da cavidade [Figura 1.2]. O limiar de operação como laser ("*threshold*") ocorre quando o ganho na cavidade é igual às perdas, sendo descrito por:

$$R_1 R_2 e^{\gamma L} e^{-\alpha L} = 1, \quad (1.1)$$

onde R_1 e R_2 são as refletividades dos espelhos, $e^{\gamma L}$ é o ganho fornecido pela emissão estimulada e $e^{-\alpha L}$ são as perdas ocasionadas na cavidade por absorção, espalhamento etc, de acordo com a Lei de Beer. γ e α são respectivamente os coeficientes de ganho e de extinção e L é o comprimento da cavidade [2].

Se a intensidade de bombeamento for baixa, poucos átomos encontram-se no estado excitado e então a probabilidade de um fóton ressonante com esse estado interagir com o átomo é pequena e portanto γ é pequeno. Neste caso, a maioria dos decaimentos ocorrerá de forma espontânea.

Já para um bombeamento de alta intensidade obtemos a chamada inversão de população, ou seja, a maioria dos elétrons dos átomos ou moléculas se encontram no estado excitado, ocasionando um grande γ capaz de compensar as perdas na cavidade. Esse regime de operação é chamado de modo laser e nesse regime o campo no interior da cavidade é tão intenso que

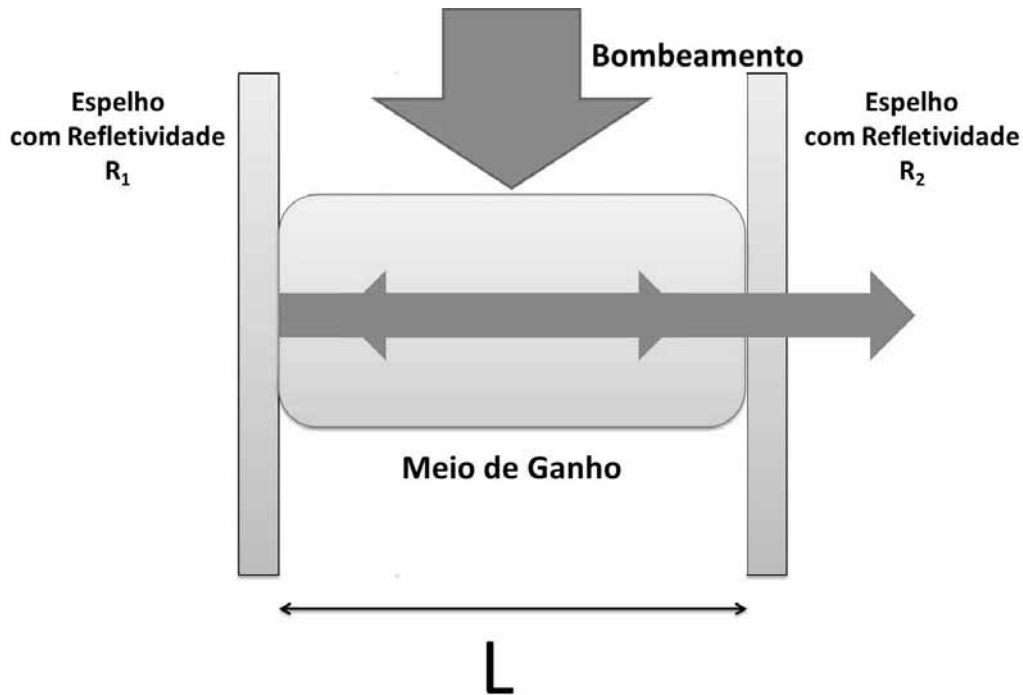


Figura 1.2 Cavidade óptica do tipo Fabry-Perrot. O meio de ganho é posicionado entre dois espelhos paralelos e, após estimulado por uma fonte externa, o meio luminesce. Os espelhos confinam uma fração do número de fótons emitidos pelo meio e esses fótons estimulam o decaimento de outros átomos (ou moléculas) que se encontrem no estado excitado, amplificando a luz.

a maioria das moléculas no estado excitado irá interagir com o campo, emitindo estimuladamente. Como resultado, temos a emissão de um feixe de luz coerente.

A cavidade óptica atua também alterando as propriedades radiativas dos átomos ou moléculas que constituem o meio de ganho. Isso porque, após uma volta completa na cavidade, determinadas frequências de emissão sofrem interferência construtiva e outras sofrem interferência destrutiva. Como resultado temos a amplificação das frequências ressonantes com a cavidade e inibição das não ressonantes. Esse efeito é conhecido como efeito Purcell e será discutido com maiores detalhes na seção 4.2.

Então, se a emissão do meio de ganho se dá em um espectro contínuo no espaço livre, na presença da cavidade ele passa a ocorrer em um conjunto discreto de frequências. Para uma taxa de bombeamento pequena, a emissão espontânea é predominante e, embora haja uma competição entre os modos, a maioria deles pode ocorrer.

Aumentando a taxa de bombeamento, aumentamos também o ganho da curva de emissão e um conjunto de modos pode ser amplificado e exceder as perdas da cavidade. Esses modos passam a operar como laser e neles a emissão estimulada é o processo radiativo predominante.

Como acima do limiar de operação o número de fótons nos modos sofre uma grande amplificação, a eficiência dos modos acima do limiar é bem maior do que a dos modos abaixo e

portanto, na competição entre os modos, apenas aqueles operando no regime tipo laser sobrevivem [Figura 1.3].

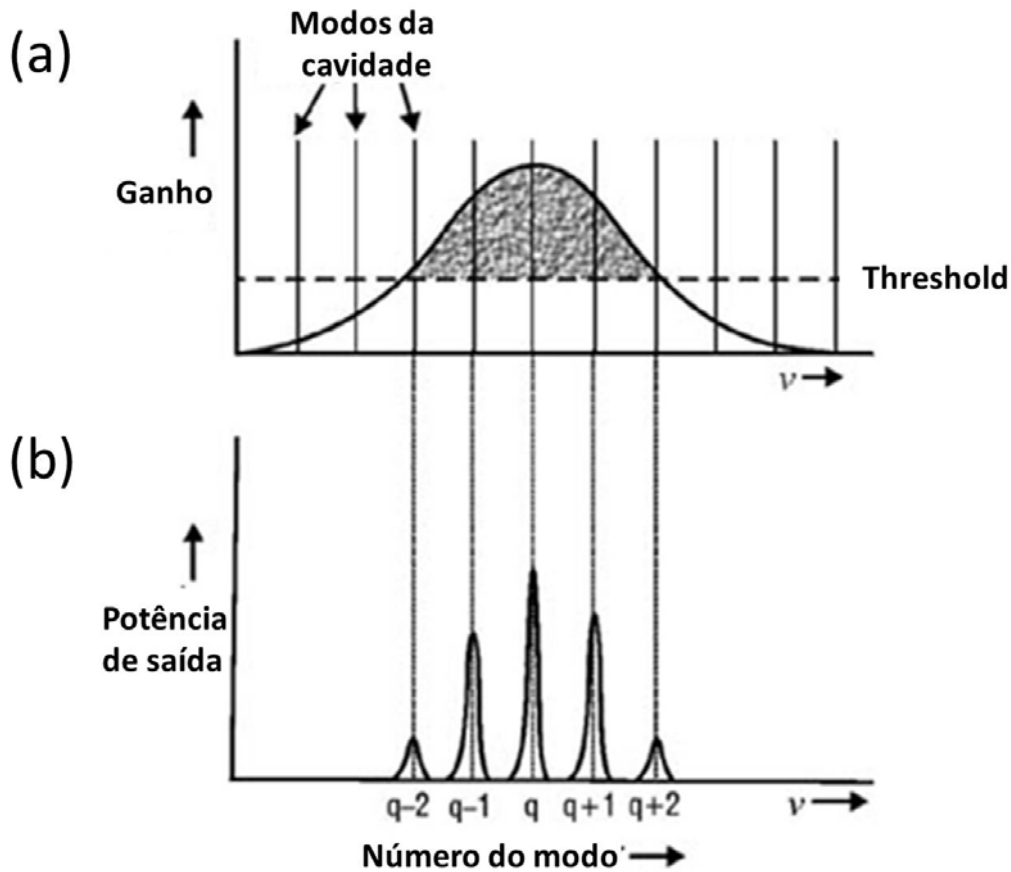


Figura 1.3 (a) Curva de emissão característica do meio de ganho no espaço livre e indicação do limiar de operação e modos ressonantes com a cavidade óptica; (b) Emissão do laser convencional; O laser opera em modos ressonantes com a cavidade óptica e apenas os modos com ganho acima do limiar (*threshold*) são emitidos.

É importante salientar que, em vários casos, a separação entre os modos ressonantes na cavidade é muito pequena e portanto esses modos se superpõem, resultando em um espectro contínuo de emissão tanto acima quanto abaixo do limiar de operação. Ainda assim, acima do limiar de operação, apenas os modos em torno do máximo de emissão do meio de ganho poderão ser observados, o que se reflete em uma abrupta diminuição da largura a meia altura (FWHM) do espectro de emissão acima do limiar [Figura 1.4].

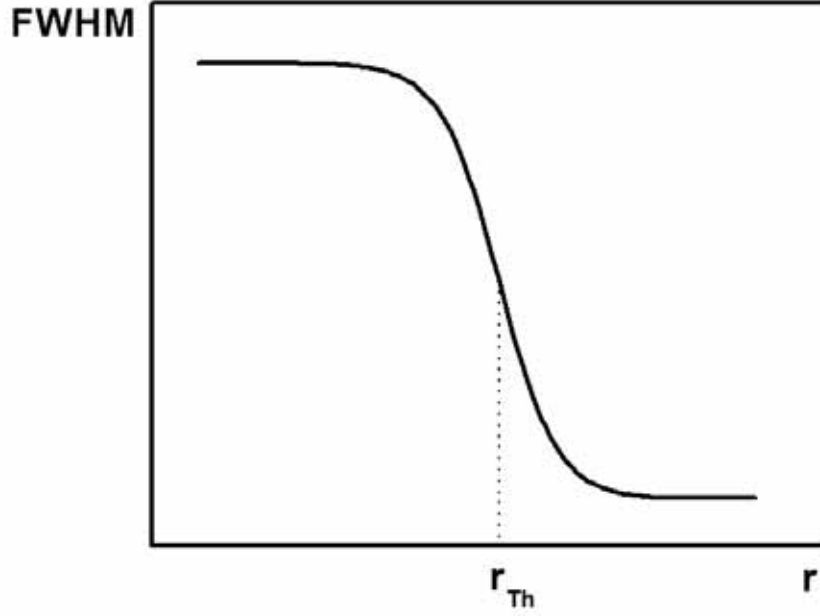


Figura 1.4 Largura a meia altura do espectro de emissão do meio de ganho em função da taxa de bombeamento. A diminuição abrupta da largura em torno do valor r_{Th} indica a operação como laser

1.2 Equações de taxa

O limiar de operação laser também pode ser entendido quantitativamente através das equações de taxa. Considerando um modelo simplificado de apenas dois níveis de energia e indexando a população de átomos por unidade de volume no estado de energia mais baixa como N_0 e no estado excitado como N_1 . Temos que, de acordo com os coeficientes de Einstein, a taxa de decaimento do estado excitado para o estado fundamental é dada por [2]:

$$W_{10} = B_{10}\rho(\nu) + A_{10}, \quad (1.2)$$

e a taxa de transição do estado de energia mais baixa para o excitado é:

$$W_{01} = B_{01}\rho(\nu), \quad (1.3)$$

onde A_{10} é a taxa de decaimento espontâneo com $A_{10} = \frac{1}{\tau} \equiv \Gamma$, onde τ é o tempo de decaimento do elétron do estado excitado para o de energia mais baixa. $B_{10}\rho(\nu)$ é a taxa de decaimento por

emissão estimulada, $B_{01}\rho(\nu)$ é a taxa de absorção e $\rho(\nu)$ é a densidade de energia por unidade de frequência na vizinhança da frequência de transmissão.

Considerando $\rho(\nu) = qh\nu\delta(\omega - \omega_l)$, onde q é o número de fótons por unidade de volume na cavidade, ou seja, considerando $\rho(\nu)$ uma radiação monocromática de frequência ω_l ressonante com a transição, temos que a variação de átomos no estado excitado é dada por:

$$\frac{dN_1}{dt} = r - W_{10}N_1 = r - \Gamma N_1 - qB_{10}N_1h\nu, \quad (1.4)$$

onde r é a taxa de bombeamento.

A taxa de variação do número de fótons por unidade de volume na cavidade, por sua vez, é dado por:

$$\frac{dq}{dt} = \beta\Gamma N_1 + qB_{10}N_1h\nu - \alpha_c q, \quad (1.5)$$

onde β corresponde à fração de fótons emitidos espontaneamente que contribuem para a obtenção do laser, $0 < \beta < 1$, sendo em geral um número pequeno, e $\alpha_c q$ é a taxa de fótons que deixam a cavidade devido à transmissão pelos espelhos, espalhamento, absorção etc.

No equilíbrio térmico com o campo de radiação, as populações nos estados de energia mais baixa e excitado são constantes, então:

$$N_1 W_{10} = N_0 W_{01}. \quad (1.6)$$

Além disso, considerando a degenerescência dos estados de energia mais baixa e excitado como g_0 e g_1 , respectivamente, podemos supor que

$$B_{10}g_1 = B_{01}g_0, \quad (1.7)$$

e substituindo (1.7) em (1.6) obtemos

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{g_0}{g_1} \left(1 + \frac{A_{10}}{B_{10}\rho(\nu)} \right). \quad (1.8)$$

Considerando que os átomos estão em equilíbrio térmico temos que:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}, \quad (1.9)$$

então:

$$\frac{A_{10}}{B_{10}\rho(\nu)} = e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \quad (1.10)$$

Como os átomos, na ausência do campo de bombeamento estão em equilíbrio com um campo de radiação de corpo negro na temperatura T , podemos considerar que [2]:

$$\rho(\nu) = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \right) h\nu. \quad (1.11)$$

Substituindo (1.11) em (1.10), obtemos

$$B_{10} = \frac{A_{10}}{p} \quad \text{onde} \quad p = \frac{8\pi n^3 \nu^2}{c^3} \quad \text{é o número de modos da cavidade.} \quad (1.12)$$

Como os fótons da cavidade irão se distribuir nos p modos, podemos esperar que

$$\beta = \frac{1}{p} h\nu. \quad (1.13)$$

Então, substituindo (1.12) e (1.13) em (1.5) podemos reescrever dq/dt como:

$$\frac{dq}{dt} = B_{10}N_1 h\nu(q+1) - \alpha_c q. \quad (1.14)$$

No estado estacionário $dN_1/dt = 0$ e $dq/dt = 0$ então:

$$N_1 = \frac{r}{qB_{10}h\nu + \Gamma} \quad \text{e} \quad q = \frac{N_1}{\frac{\alpha_c}{B_{10}h\nu} - N_1}. \quad (1.15)$$

O limiar de operação ocorre quando $N_1 = N_{Th} = \frac{\alpha_c}{B_{10}h\nu}$, ou seja a taxa de perda dos fótons na cavidade é igual a taxa de emissão estimulada.

- Abaixo do limiar, a taxa de bombeamento é baixa então $qB_{10}h\nu \ll \Gamma$ e consequentemente:

$$N_1 \approx \frac{r}{\Gamma} \quad \text{e} \quad q \approx \frac{\frac{r}{\Gamma}}{N_{Th} - \frac{r}{\Gamma}}. \quad (1.16)$$

Utilizando que $N_{Th} = \frac{\alpha_c}{B_{10}h\nu} = \frac{\alpha_c}{\Gamma\beta}$ podemos reescrever

$$q \approx \beta \frac{r}{\alpha_c - \beta r}. \quad (1.17)$$

- Acima do limiar de operação, o número de fótons na cavidade se torna muito grande ($q \gg 1$) e portanto:

$$N_1 \equiv \frac{\alpha_c}{B_{10}h\nu} = N_{Th} \quad \text{e} \quad q = \frac{r}{\alpha_c} - \frac{\Gamma}{B_{10}h\nu} = (r - r_{Th})\alpha_c, \quad (1.18)$$

onde $r_{Th} = \Gamma N_{Th}$.

Graficamente, os comportamentos de N_1 e q acima e abaixo do limiar de operação podem ser vistos na figura 1.5.

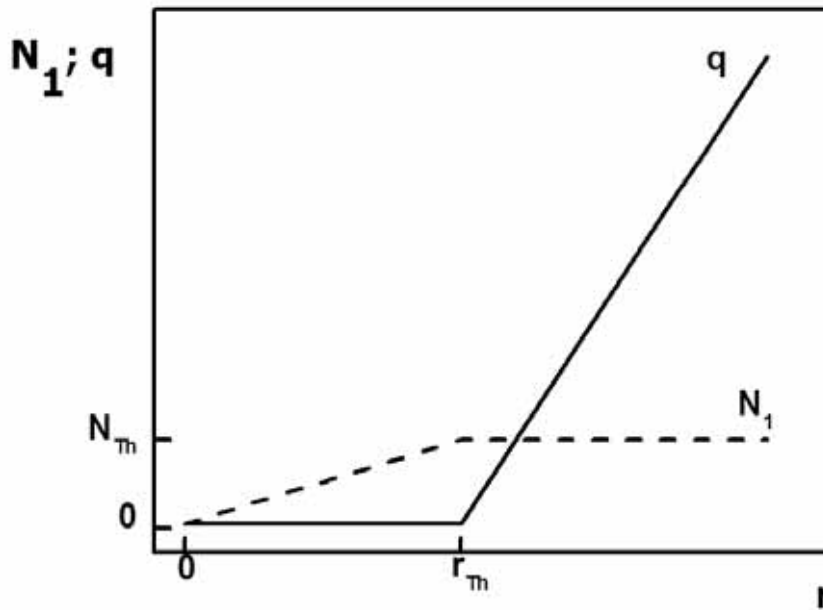


Figura 1.5 Comportamento no estado estacionário do número de fótons, q , na cavidade e do número de átomos no estado excitado, N_1 , em função da taxa de bombeamento, r . N_{th} é o valor de N_1 a partir do qual o sistema opera como laser e r_{th} é o valor da taxa de bombeamento para a qual esse limiar é atingido.

A dependência de q com β é apresentado na figura 1.6.

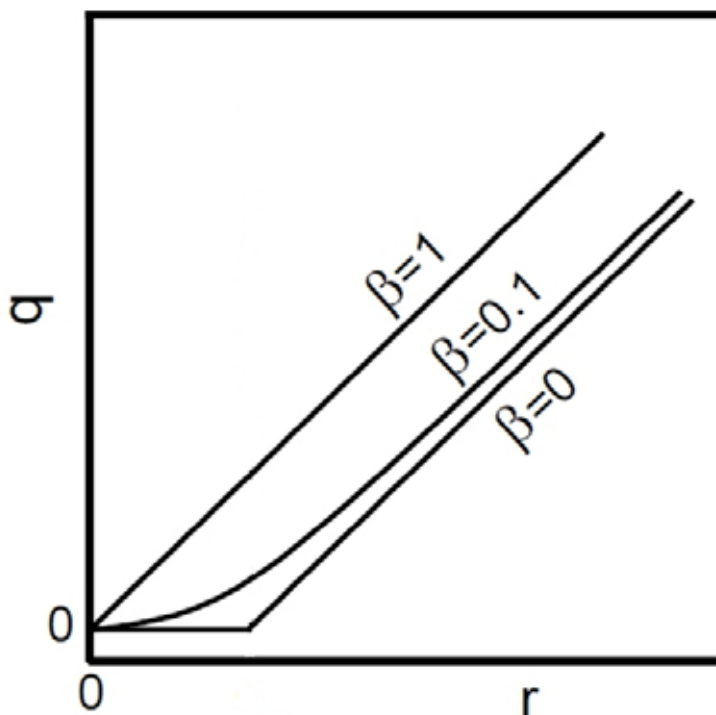


Figura 1.6 Comportamento no estado estacionário do número de fótons, q , em função da taxa de bombeamento, r , e do fator β . Quanto maior o β , maior o número de fótons na cavidade que contribuem para a emissão laser e conseqüentemente, menor o limiar de operação.

1.3 Laser de corantes

Lasers de corantes são lasers que utilizam um corante como meio de ganho. Eles foram propostos em 1966 por Sorokin e Schäfer [3, 4] e são, em sua maioria, baseados em moléculas orgânicas como a rodamina, fluoresceína, coumarina, estilbeno, verde malaquita e outras.

Esses corantes são excitados por uma fonte de luz externa e os tempos de vida dos estados excitados são da ordem de 1 ns. A emissão ocorre em uma ampla gama de comprimentos de onda, indo do ultravioleta à região do infravermelho próximo, a depender do corante escolhido.

Os corantes apresentam ainda um alto ganho por unidade de comprimento (da ordem de 10^3 cm^{-1}) e uma larga banda de ganho, que permite a sintonização do comprimento de onda de emissão do laser utilizando, por exemplo, uma grade de difração na cavidade óptica.

Os corantes são utilizados usualmente no laser na forma líquida ou sólida (em uma matriz polimérica, por exemplo) mas podem ainda ser utilizados na forma de vapor [3]. Toda essa versatilidade dos lasers de corantes permite uma vasta gama de aplicações nas mais diversas áreas como espectroscopia, astronomia e até medicina.

É importante ressaltar que esses corantes são, em geral, muito tóxicos e até cancerígenos, exigindo cuidados no manuseio.

Os processos por nós estudados utilizarão a rodamina 6G (Rh6G) como meio de ganho.

A rodamina é um corante orgânico, comercial, solúvel em álcool, acetona e diversos outros solventes. Suas moléculas são luminescentes, emitindo em torno de 590 nm e tipicamente são bombeadas utilizando um outro laser operando na região visível do espectro.

A rodamina apresenta características muito convenientes para a operação dos lasers estudados nesta dissertação, tais como:

- Grande absorção no comprimento de onda em que a excitamos (532 nm);
- Rápida relaxação para o mais baixo estado de energia;
- Baixa probabilidade de transição não-radiativa entre as bandas de energia;
- Baixa absorção para o comprimento de onda de emissão.

Essas características a tornam uma excelente candidata para uso como amplificador óptico e justificam a sua larga utilização em estudos de lasers baseados em corantes orgânicos [2].

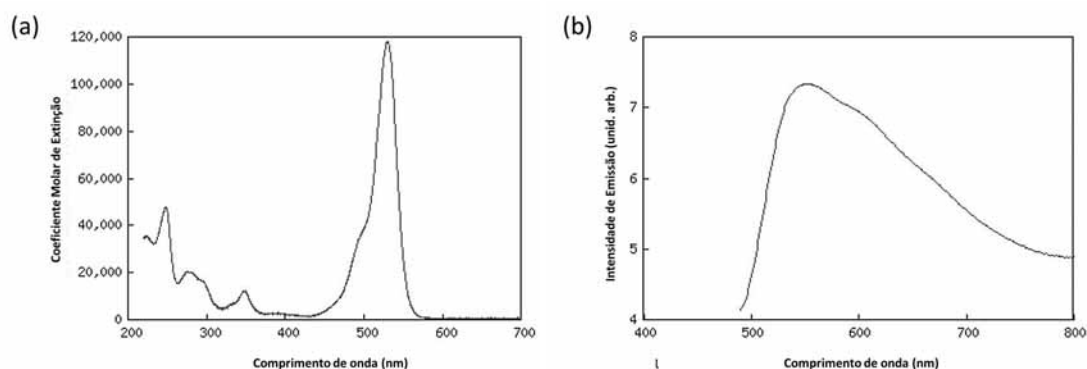


Figura 1.7 Espectros de (a) absorção e (b) emissão da Rodamina 6G dissolvida em etanol. O gráfico de emissão foi obtido após o corante ser excitado por um laser em 480 nm [5]. Esse gráfico não se altera significativamente quando a rodamina é bombeada em 532 nm.

1.4 Lasers com realimentação por espalhamento de luz

Embora os lasers convencionais utilizem cavidades ópticas, a obtenção da emissão laser não pressupõe, em si, um *feedback* desta natureza.

Nessa dissertação, estudaremos lasers cuja realimentação é devida ao espalhamento de luz no meio de ganho. Operaremos em dois regimes: no primeiro, as partículas espalhadoras (nanoesferas de sílica envoltas por uma nanocasca de ouro) têm diâmetros da ordem do comprimento de onda da luz e estão em suspensão em uma solução de rodamina 6G dissolvida em etanol. Os fótons emitidos pelo corante percorrem trajetórias aleatórias sofrendo múltiplos espalhamentos nas nanopartículas até deixar o meio de ganho [Figura 1.8.A]. Esse primeiro regime é chamado de laser aleatório e iremos tratá-lo em maiores detalhes na seção 3.2.2.

No segundo regime, trabalhamos com esferas de sílica de dezenas de micrômetros com rodamina em seu interior. Nessas dimensões, é possível confinar a luz dentro de uma micropartícula. Diferentemente dos lasers aleatórios, aqui temos uma única partícula como espalhadora e os múltiplos espalhamentos ocorrem na interface da partícula com o meio, fornecendo a realimentação para o sistema [Figura 1.8.B]. O comportamento dessa estrutura pode ser descrito através da óptica geométrica e um tratamento analítico completo pode ser feito utilizando a teoria de Mie. Por isso, o laser obtido dessa forma é chamado de Laser de Mie e será alvo do capítulo 4.

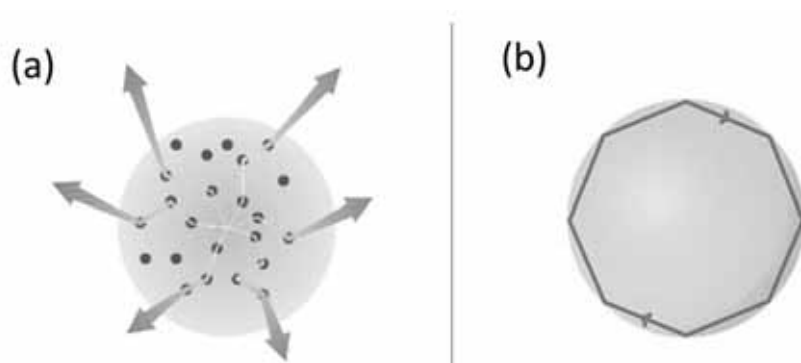


Figura 1.8 (a) Representação esquemática do laser aleatório: fótons emitidos no meio de ganho (área cinza) sofrem múltiplos espalhamentos pelas partículas aleatoriamente distribuídas. (b) Representação esquemática do laser de Mie: fótons emitidos no interior da partícula sofrem múltiplos espalhamentos na interface da mesma com o meio externo.

Estudo do Livre Caminho Médio (LCM) dos Fótons em Meios Aleatórios

2.1 Introdução

Conforme vimos no capítulo 1, o espalhamento de luz é considerado um mecanismo de perda para o processo de obtenção de um laser convencional, pois ele seria responsável pela diminuição do número de fótons confinados na cavidade óptica. Em contraste, Letokhov previu em 1967 que o múltiplo espalhamento da luz em um meio desordenado com ganho poderia prover o *feed-back* necessário para a amplificação da luz, mesmo na ausência dos espelhos da cavidade óptica [6]. A idéia é de que fótons emitidos espontaneamente no interior desse meio por moléculas em estado excitado sofrem múltiplos espalhamentos no meio, percorrendo um caminho aleatório através da amostra, ao longo do qual o fóton estimula o decaimento de outras moléculas no estado excitado, amplificando a luz que pode atingir um limiar laser. Esse sistema obedece as mesmas equações de taxa tratadas na seção 1.2 e portanto o limiar pode ser identificado pela mudança na inclinação da curva que representa a intensidade emitida em função da fluência de bombeamento, tal como em um laser convencional. O estreitamento da largura de linha espectral de emissão também é verificado.

Esse sistema, que ficou conhecido como laser aleatório, foi verificado experimentalmente em vários sistemas físicos [7]. Entretanto, Lawandy e colaboradores, em 1994, foram os primeiros a operar um laser aleatório baseado num corante orgânico [8] e, devido ao seu baixo limiar de operação e fácil manufatura, os lasers aleatórios foram considerados para uma vasta gama de aplicações, tornando-se alvo de intensa pesquisa desde então.

O baixo limiar de operação do laser aleatório está associado ao β pois, enquanto em um laser convencional β depende tanto da fração de fótons emitidos que fica confinado na cavidade quanto da fração do espectro de emissão espontânea que coincide com o espectro do laser, nos lasers aleatórios a dependência de β é apenas com o último fator. Então β em geral assume valores consideravelmente maiores nos lasers aleatórios, o que representa um aumento na inclinação da curva de emissão de q em função da taxa de bombeamento abaixo do limiar de operação. Em outras palavras, o número de fótons cresce mais rapidamente em um laser aleatório abaixo do limiar de operação do que em um laser convencional abaixo do limiar. Isso permite que os lasers aleatórios apresentem baixo limiar de operação, mesmo tendo um mecanismo de realimentação bem menos eficiente do que o de um laser convencional [9].

Os lasers aleatórios podem operar em regime coerente ou incoerente e a informação sobre o regime no qual o sistema irá operar é fornecida pelo livre caminho médio (LCM) do fóton no meio espalhador.

O livre caminho médio (l) é a distancia média percorrida pelo fóton entre dois espalhamentos sucessivos e é dado por:

$$l = \frac{1}{n\sigma_{ext}}, \quad (2.1)$$

onde n é o número de partículas espalhadoras por unidade de volume e σ_{ext} é a seção de choque efetiva da partícula. Essa seção de choque efetiva é a chamada seção de choque de extinção e é dada pela soma da seção de choque de espalhamento (σ_{esp}) com a seção de choque de absorção (σ_{abs}), ou seja:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{esp} + \sigma_{abs}. \quad (2.2)$$

A seção de choque de extinção pode ainda ser escrita como [10]:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{geo} Q_{ext}, \quad (2.3)$$

onde σ_{geo} é a seção de choque geométrica das partículas, ou seja, a área da seção transversal da partícula espalhadora, e Q_{ext} é o chamado fator de eficiência de extinção. E daí podemos reescrever l como:

$$l = \frac{2d}{3\phi Q_{ext}}, \quad (2.4)$$

onde d é o diâmetro médio das partículas e ϕ é a fração volumétrica que as mesmas ocupam no meio e

$$\phi = n \cdot V \quad \text{onde } V \text{ é o volume médio das partículas}$$

No laser aleatório, quando o comprimento de onda de emissão do meio de ganho é menor do que o livre caminho médio do fóton no meio espalhador as contribuições de interferências são desprezíveis para o processo de realimentação e portanto o laser opera em um regime incoerente. Por outro lado, quando o livre caminho médio do fóton no meio é da mesma ordem do comprimento de onda de emissão, uma realimentação coerente é possível.

A ausência de um *feedback* ressonante significa que o espectro de emissão do laser tende a ser contínuo, ou seja, não existe um conjunto discreto de modos operantes. Nesse regime, a emissão não apresenta coerência espacial e não é estável em fase. O único elemento ressonante nesse regime é o espectro de amplificação do meio ativo e por isso a frequência média de emissão do laser não depende das dimensões do mesmo, sendo determinada apenas pela frequência central da linha de amplificação [11].

Quando diminuimos o livre caminho médio dos fótons no meio, via aumento na concentração dos espalhadores, por exemplo, aumentamos a probabilidade de que fótons percorram

trajetórias fechadas em um conjunto de partículas. Esse conjunto de espalhadores atua então como uma cavidade óptica e se o livre caminho médio do fóton for menor do que o comprimento de onda da luz no meio, as correlações de fase entre as múltiplas passagens da luz na cavidade são mantidas, resultando em um efeito de interferência. Ou seja, nesse regime, dito de *feedback* coerente, apenas os modos cujo comprimento de onda obedecem a relação $D = N\lambda$, onde D é a distância total percorrida pelo fóton na cavidade e N é um número inteiro, irão sobreviver.

Espectralmente, isso implica no surgimento de picos de emissão, chamados "*spikes*", superpostos com a banda contínua de emissão do meio de ganho, conforme pode ser visto na figura 2.1

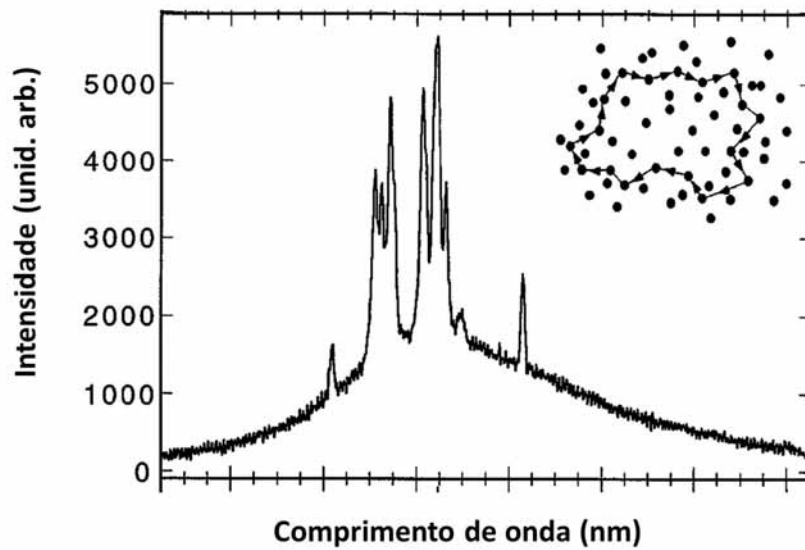


Figura 2.1 Espectros de emissão do pó de ZnO hospedado num filme com 6mm de espessura, quando a intensidade de excitação é de 875 kW/cm^2 . Apresentamos ainda um diagrama esquemático mostrando a formação de um circuito fechado para a luz através de espalhamentos recorrentes no pó [12].

2.2 Espalhamento Retroativo Coerente

Quando as partículas espalhadoras são esferas perfeitas, podemos obter σ_{ext} , e consequentemente o livre caminho médio, a partir da teoria de Mie. Na prática, variações na forma e dispersão no tamanho das partículas inviabilizam a obtenção do livre caminho médio analiticamente.

Experimentalmente, o LCM pode ser medido utilizando a técnica do espalhamento retroativo coerente de luz ("*Coherent Backscattering of Light*") [13]. Essa técnica consiste em medir a intensidade da luz espalhada no sentido oposto ao sentido de propagação do campo incidente sobre o meio espalhador. Nessa direção, ocorre um padrão de intensidade na forma de um

cone, revelando uma direção preferencial do espalhamento da luz na direção contra-propagante ao feixe incidente sobre a amostra. A largura desse cone é determinada pelo LCM, conforme veremos a seguir.

2.2.1 Origem do cone de intensidade

Supondo um meio cujo LCM é menor do que o comprimento de onda da luz incidente, as contribuições de interferência no mesmo devem ser consideradas. No entanto, tomando duas ondas escolhidas aleatoriamente, estas duas ondas são tão susceptíveis de interferir destrutiva como construtivamente, e em média eles vão contribuir incoerentemente [Figura 2.2.A]. Para qualquer direção aleatória, a probabilidade de dispersão é apenas a soma incoerente de todas as ondas individuais.

No entanto, podemos escolher um par de fótons com momentos reversos. Esses fótons percorrem os mesmos espalhadores e saem do meio em trajetórias paralelas mas o fazem em sentidos opostos e o final da trajetória de um fóton corresponde ao início da trajetória do outro. No caso particular em que os fótons acessam o meio espalhador no mesmo ponto, como na figura 2.2.B, é fácil ver que os caminhos ópticos percorridos pelos dois são iguais e, portanto, as ondas irão interferir construtivamente, independentemente do caminho percorrido.

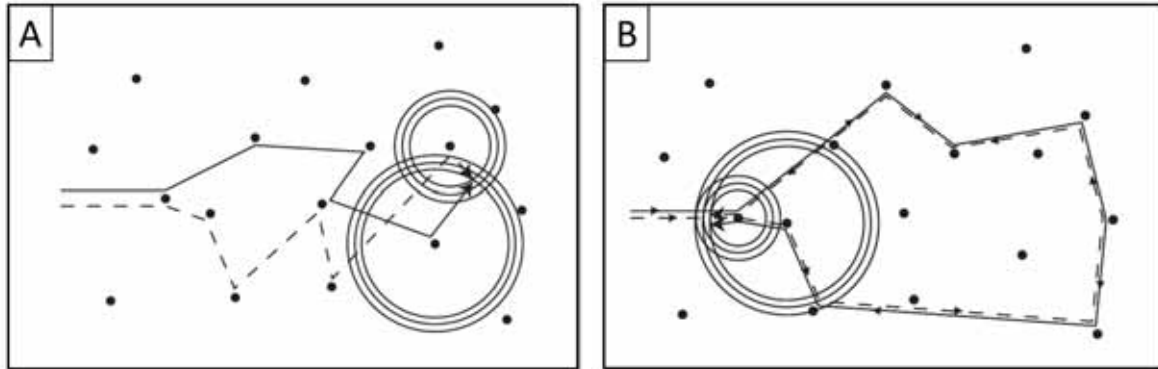


Figura 2.2 A) Par de fótons escolhidos aleatoriamente. Em média, a contribuição dessas ondas é incoerente; B) Par de fótons com momentos reversos. Esses fótons percorrem os mesmos espalhadores mas o fazem em trajetórias de sentidos opostos. Para os pares de fótons de momentos reversos existe uma relação de fase, e portanto a contribuição das ondas se dá de modo coerente.

Tomando agora dois fótons de momentos reversos incidindo sobre o meio em posições distintas, como na figura 2.3, vemos que a diferença de fase entre as duas ondas é dada por:

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda}(d_2 - d_1). \quad (2.5)$$

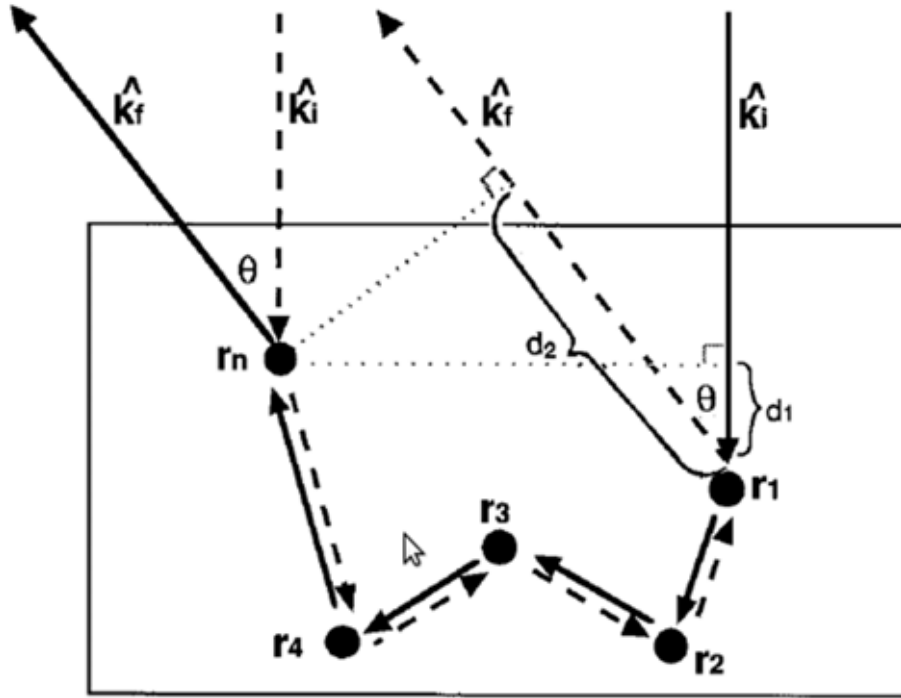


Figura 2.3 Trajetória do fóton (linha sólida) e do seu par com momento reverso (linha pontilhada). Os pares de fótons com momentos reversos têm os vetores de onda de entrada e saída do meio paralelos e acessam os mesmos espalhadores mas o fazem em sentidos opostos [13].

Mas

$$d_1 = (\vec{r}_n - \vec{r}_1) \cdot (-\hat{k}_i) \quad \text{e} \quad d_2 = (\vec{r}_n - \vec{r}_1) \cdot (\hat{k}_f), \quad (2.6)$$

então:

$$\Delta\Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \underbrace{|\vec{r}_n - \vec{r}_1|}_R |\hat{k}_f + \hat{k}_i| \cos \alpha \quad (2.7)$$

onde α é o ângulo entre os vetores $(\vec{r}_n - \vec{r}_1)$ e $(\hat{k}_f + \hat{k}_i)$.

$$|\hat{k}_f + \hat{k}_i| = 2 \sin \frac{\theta}{2} \approx \theta \quad , \text{ no limite de } \theta \text{ pequeno.} \quad (2.8)$$

Para uma suspensão densa:

$$(\vec{r}_n - \vec{r}_1) / (\hat{k}_f + \hat{k}_i) \quad \text{e portanto} \quad \alpha \approx 0. \quad (2.9)$$

Então, aplicando (2.8) e (2.9) a (2.7) temos:

$$\Delta\Phi \approx \frac{2\pi}{\lambda} \theta R. \quad (2.10)$$

Supondo que os fótons deslocam-se segundo um caminho aleatório, ou seja, deslocam-se em linha reta até um centro espalhador, quando mudam aleatoriamente a sua direção e seguem em trajetória balística até o próximo espalhador, obtemos

$$\langle R^2 \rangle = 6Dt = 6 \left(\frac{vl}{3} t \right), \quad (2.11)$$

onde D é o coeficiente de difusão, t é o tempo, l é o livre caminho médio e v é a velocidade de propagação da luz no meio.

Substituindo (2.11) em (2.10) obtemos:

$$\Delta\Phi \approx \frac{2\pi}{\lambda} \theta \sqrt{2lS}, \quad (2.12)$$

onde $S = vt$ é a distância total percorrida pelos fótons com momentos reversos no meio.

Para que as ondas de momento reverso interfiram construtivamente, a diferença de fase entre as mesmas deve ser pequena. Essa condição de coerência é dada por: $(d_2 - d_1) \ll \lambda \Rightarrow \frac{\Delta\Phi}{2\pi} \ll 1$. Então, existe um ângulo crítico, θ_c , abaixo do qual essa condição é satisfeita e a coerência de fase mantida. Esse ângulo é dado por:

$$\theta_c \approx \frac{\lambda}{\sqrt{2lS}}, \quad (2.13)$$

ou seja, 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. Quando tomamos todas as trajetórias com momentos reversos possíveis, geramos o cone de interferência [Figura 2.4]:

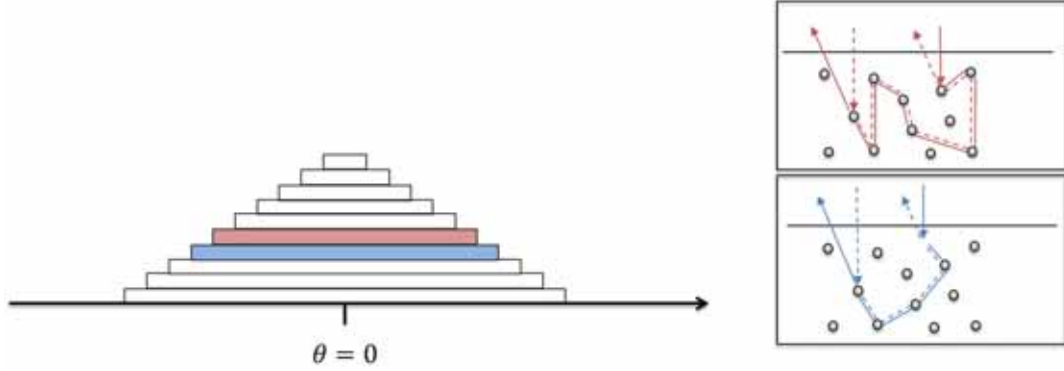


Figura 2.4 Quanto maior a distância total percorrida por um par de fótons com momentos reversos, menor o ângulo crítico a partir do qual tais fótons não apresentam mais interferência construtiva. Ao somar todas as trajetórias possíveis, geramos um cone de interferência onde $\theta = 0$ corresponde à direção de retro emissão. Em destaque, dois pares de fótons possíveis (vermelho e azul) percorrendo trajetórias distintas no meio aleatório. Como $S_{(\text{vermelho})} > S_{(\text{azul})}$ então $\theta_{c(\text{vermelho})} < \theta_{c(\text{azul})}$.

Como a menor distância possível percorrida por fótons de momentos reversos ocorre quando os mesmos visitam apenas dois espalhadores e, em média, a distância entre dois espalhadores é justamente l temos que a largura do cone é dada por:

$$\theta_{\text{máx}} \approx \frac{\lambda}{l\sqrt{2}}, \quad (2.14)$$

ou seja, a partir da medida da largura do cone de espalhamento retroativo, podemos determinar o LCM do fóton no meio espalhador, como desejávamos.

Abaixo do ângulo crítico, duas ondas parciais devem ser adicionadas de forma coerente (amplitudes somadas, e em seguida, a soma é elevada ao quadrado) para obter sua contribuição para a intensidade na direção de retroespalhamento, ao passo que a soma incoerente (amplitudes elevadas ao quadrado e em seguida somadas) pode ser usado para ângulos maiores do que θ_c . Para o ângulo $\theta = 0$ qualquer par de fótons com momentos reversos contribuem coherentemente e para $\theta > \theta_{\text{máx}}$, qualquer par de fótons com momentos reversos contribuem incoerentemente. Então, a razão entre a altura máxima do cone de retro-espalhamento e a altura de *background* é dois.

Outro aspecto que merece ser destacado é que, embora na média os fótons espalhados no meio não apresentem uma polarização definida, os fótons que originam o cone de espalhamento retroativo se comportam tal como fótons refletidos e estão dentro do regime coerente e portanto, preservam parcialmente a polarização do campo incidente.

A expressão analítica para o cone de intensidade é dada por [14]:

$$I(\theta) = \frac{3}{16\pi} \left[\frac{7}{3} + \frac{1}{\left(1 + \frac{2\pi|\theta|l}{\lambda}\right)^2} \left(1 + \frac{1 - e^{-\frac{8\pi|\theta|l}{3\lambda}}}{\frac{2\pi|\theta|l}{\lambda}}\right) \right]. \quad (2.15)$$

Na figura 2.5, apresentamos curvas teóricas do cone de intensidade de retroespalhamento, de acordo com a equação (2.15), para diversos valores de l . Podemos ver o estreitamento do cone a medida que aumentamos o LCM, o que está em concordância com o modelo simplificado visto no início desta seção.

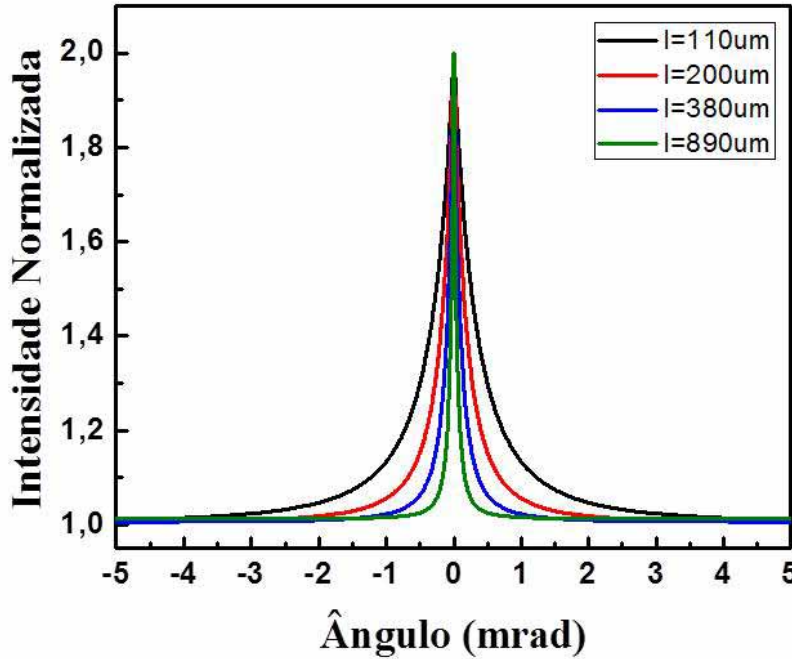


Figura 2.5 Curva característica para diversos valores de l da intensidade de luz espalhada (532nm) em função do ângulo de detecção. O ângulo 0 mrad corresponde à direção de retro-espalhamento.

2.3 Aparato experimental

Experimentalmente, o livre caminho médio do fóton em um meio espalhador não absorvedor pode ser obtido através da montagem apresentada na figura [2.6].

O segundo harmônico de um laser de Nd:YAG (532 nm) é expandido por um telescópio, polarizado e, em seguida, incide sobre um filme fino (utilizado aqui como divisor de feixes). Um dos feixes incide sobre a amostra e o outro é atenuado. O telescópio é usado para expandir o feixe de luz e assim obtêm-se que os fótons incidam na amostra em diversos pontos, permitindo que um número maior de espalhadores participe da estatística do LCM. O filme fino, por sua vez, minimiza efeitos de interferência por múltiplas reflexões que ocorrem entre as faces de um divisor de feixe.

A luz que incide sobre a amostra é retro-espalhada e parte dela é lançada pelo divisor de feixes para o braço de detecção, que é constituído por uma lente, polarizador, filtro de seleção

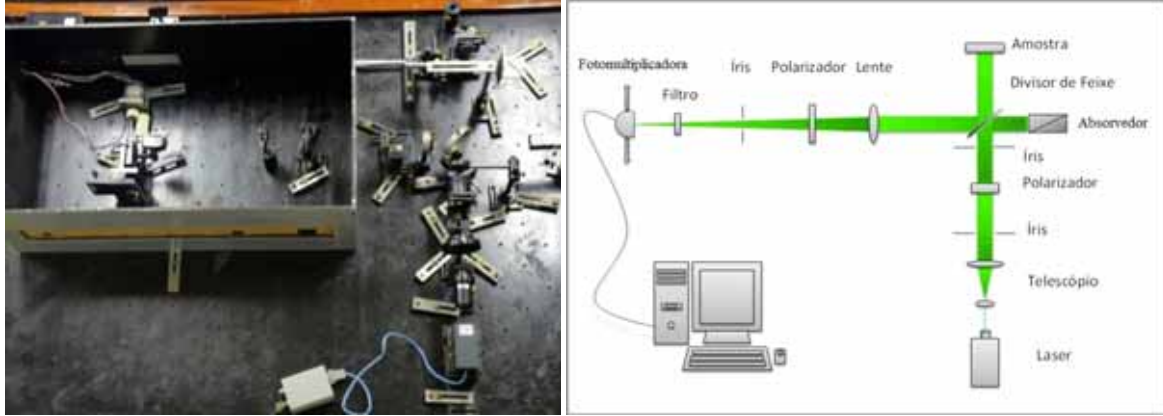


Figura 2.6 Visão panorâmica do aparato experimental utilizado para a medida do livre caminho médio do fóton em um meio espalhador não absorvedor e representação esquemática do mesmo.

para 532 nm e uma fotomultiplicadora.

A luz retro-espalhada é de muito baixa intensidade e o filtro de 532 nm com o polarizador são utilizados para evidenciá-la. O filtro atenua a luz ambiente e como a luz retro-espalhada preserva parcialmente a polarização do laser então o polarizador do braço de detecção é posto paralelamente ao do braço de bombeamento bloqueando parte do espalhamento ocorrido nos demais componentes ópticos.

A lente atua separando espacialmente os feixes que deixarem a amostra conforme pode ser visto pela matriz ABCD [Equação 2.16]. Para o conjunto amostra-lente-detector [Figura 2.7]:

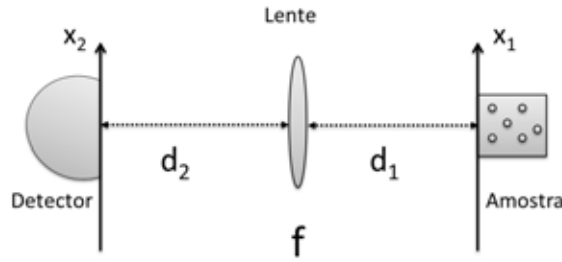


Figura 2.7 Esquema simplificado do braço de detecção e dos principais elementos para a identificação da matriz ABCD.

$$\begin{pmatrix} x_2 \\ \theta_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & d_2 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & d_1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ \theta_1 \end{pmatrix}, \quad (2.16)$$

onde 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 os mesmos deixam a amostra e chegam ao detector.

Se o detector é colocado no plano focal da lente temos então:

$$x_2 = f\theta_1 \quad (2.17)$$

Ou seja, a posição do detector no plano focal determina a detecção dos fótons que deixam o meio com determinado ângulo, independentemente da posição do fóton no plano da amostra. Vemos ainda que quanto maior a distância focal da lente, maior será a resolução do sistema de detecção. No nosso aparato, utilizamos uma lente com distância focal de 50 cm.

Como o cone de intensidade que desejamos medir é função do ângulo θ , posicionamos uma fotomultiplicadora no plano focal da lente e variamos a sua posição no plano através de um motor de passos fazendo a aquisição em diversos pontos.

A fotomultiplicadora integra todo o sinal que chega a seu fotocatodo e como a área do mesmo é muito grande, posicionamos um pinhole de $\approx 340 \mu m$ na frente da mesma. O sinal detectado é então a convolução do cone de intensidade com a função degrau de largura $340 \mu m$. Isso resulta em uma diminuição do máximo de intensidade, que é particularmente sensível para as curvas com maior l , conforme pode ser visto na figura 2.8.

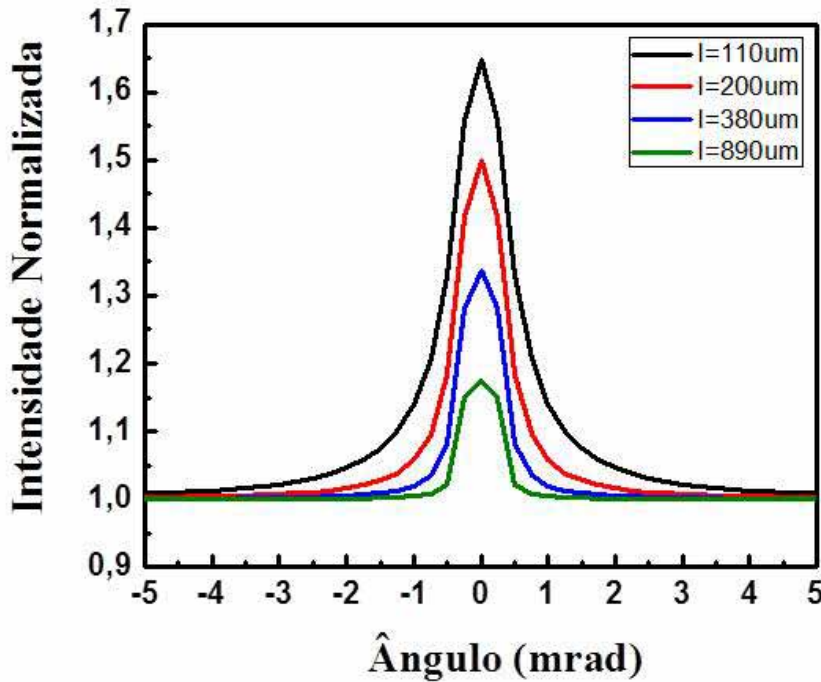


Figura 2.8 Curva resultante da convolução da curva de intensidade teórica com a função abertura do pinhole. Podemos ver que as curvas mais estreitas, ou seja, aquelas correspondentes aos maiores l são as mais afetadas pela operação. Em um regime com l muito grande não seria mais possível identificar o cone de retroespalhamento.

2.4 Resultados e conclusões

Para a realização de medidas de LCM, utilizamos esferas de sílica como centros espalhadores em uma suspensão aquosa. As partículas têm ≈ 400 nm de diâmetro [Figura 2.9] e foram sintetizadas por Renato Barbosa, estudante de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, utilizando o método de Stöber, apresentado na seção 3.3.1. A mudança no diâmetro se deu pela variação do volume de amônia utilizado (aqui, o volume foi de 6 mL).

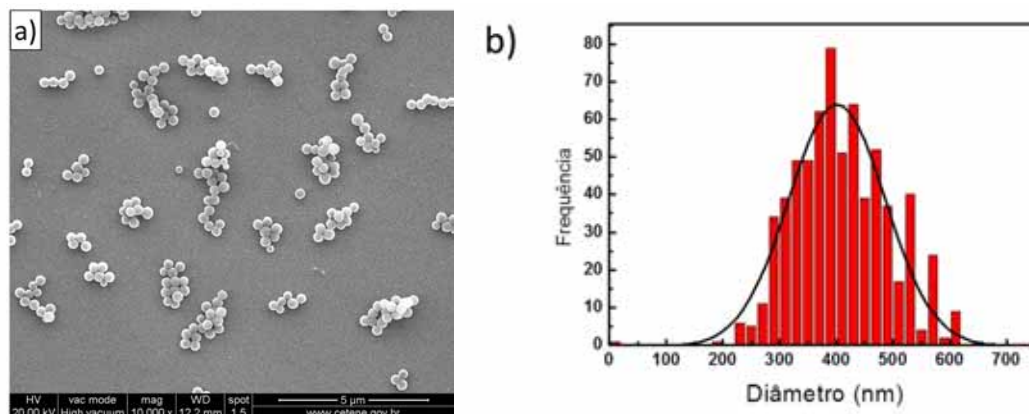


Figura 2.9 a) Micrografia eletrônica de transmissão apresentando as partículas de sílica sintetizadas pelo método de Stöber. A imagem foi realizada a partir de um FEI Morgagni 268D de 100 kV; b) Histograma da distribuição de tamanhos das partículas de sílica. O desvio padrão do diâmetro das partículas é de 82nm [15].

A sílica é transparente em toda a região visível do espectro e portanto a medida do LCM pode ser feita utilizando o aparato apresentado na seção 2.3.

Utilizando uma suspensão com concentração de espalhadores de $5,7 \times 10^{12}$ partículas/mL obtivemos a seguinte curva de intensidade em função do ângulo θ [Figura 2.10]:

Na figura 2.10, apresentamos ainda a intensidade de espalhamento em função do ângulo θ para a água, sem os espalhadores. Fica evidente que a presença das nanopartículas não só contribui para o aumento do background da curva, devido aos espalhamentos incoerentes, como também apresenta um cone de intensidade em torno de $\theta = 0$ mrad, devido às contribuições coerentes.

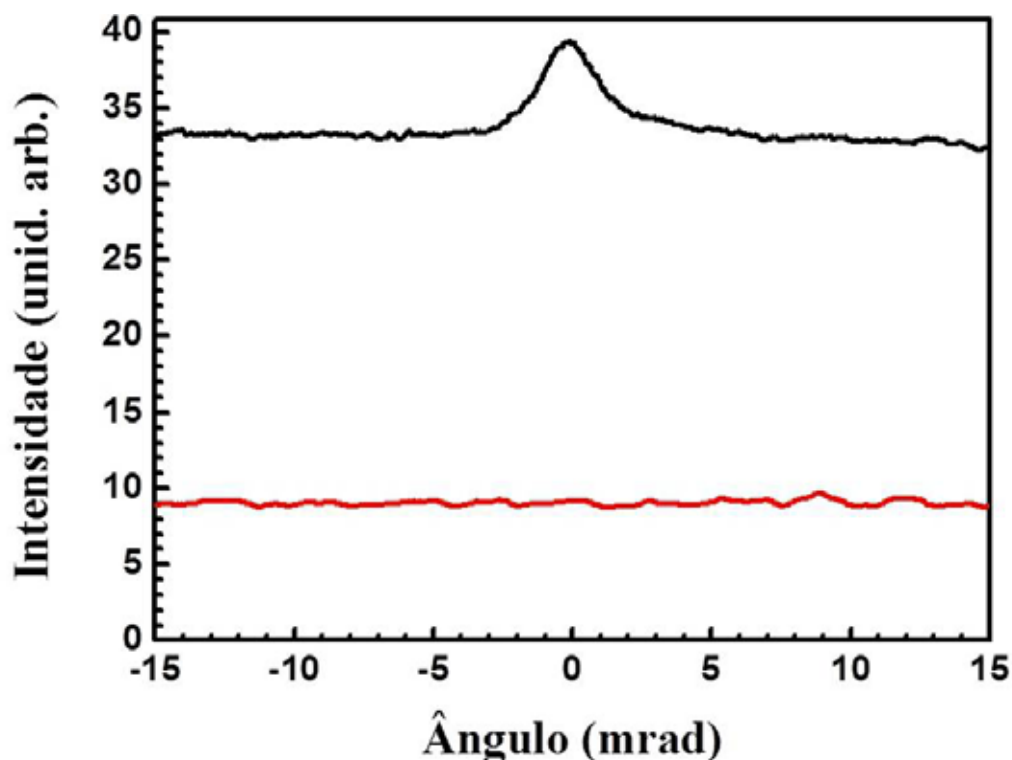


Figura 2.10 Medida da intensidade de luz retroespalhada para a água (vermelho) e para a suspensão de partículas de sílica de $\approx 400\text{nm}$ em água. A concentração da suspensão é de $\approx 10^{13}$ partículas/ cm^3 . No gráfico, fica evidenciado não só o aumento do espalhamento incoerente na presença das nanopartículas, como o aparecimento do cone de intensidade em torno de 0 mrad.

Variando a concentração de partículas no meio de $5,7 \times 10^{12}$ partículas/mL a $0,6 \times 10^{12}$ partículas/mL obtemos os cones de intensidade de retro-espalhamento apresentados na figura 2.11.

Vemos que quanto menor a concentração da solução, maior o livre caminho médio dos fótons entre colisões sucessivas, conforme era de se esperar e, conseqüentemente, o cone de intensidade é mais estreito. A diminuição no ponto de máximo deve-se à convolução entre a função abertura da fotomultiplicadora com o cone de intensidade, tal como visto na seção 2.3.

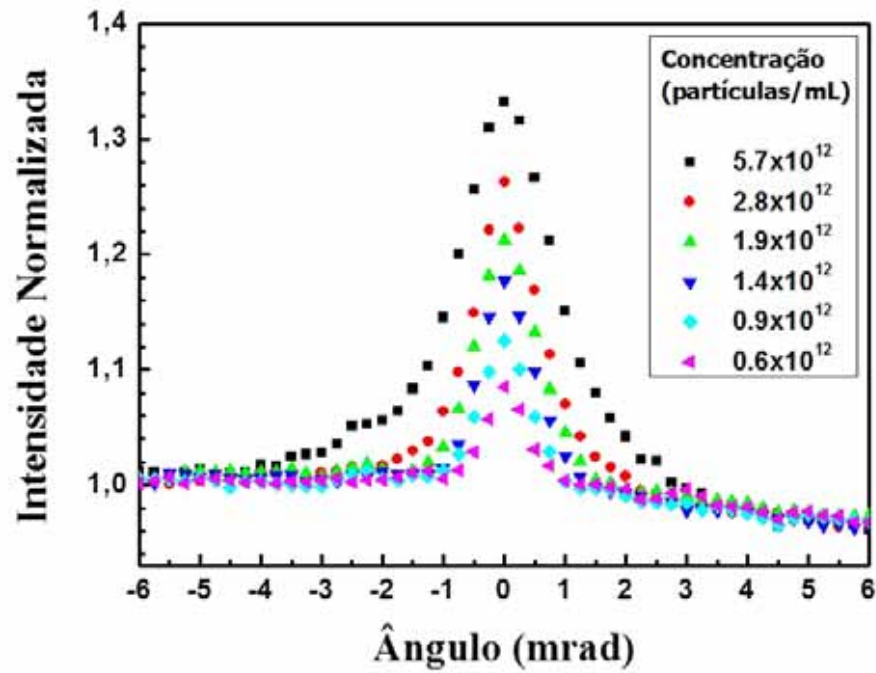


Figura 2.11 Medida do cone de retro-espalhamento de uma suspensão de sílica em água, variando a concentração dos espalhadores de $5,7 \times 10^{12}$ partículas/mL a $0,6 \times 10^{12}$ partículas/mL.

Ajustando o parâmetro l da expressão analítica aos os pontos experimentais obtivemos a curva apresentada na figura 2.12. Vemos que o livre caminho médio é inversamente proporcional à concentração, o que está de acordo com o previsto pela equação (2.4).

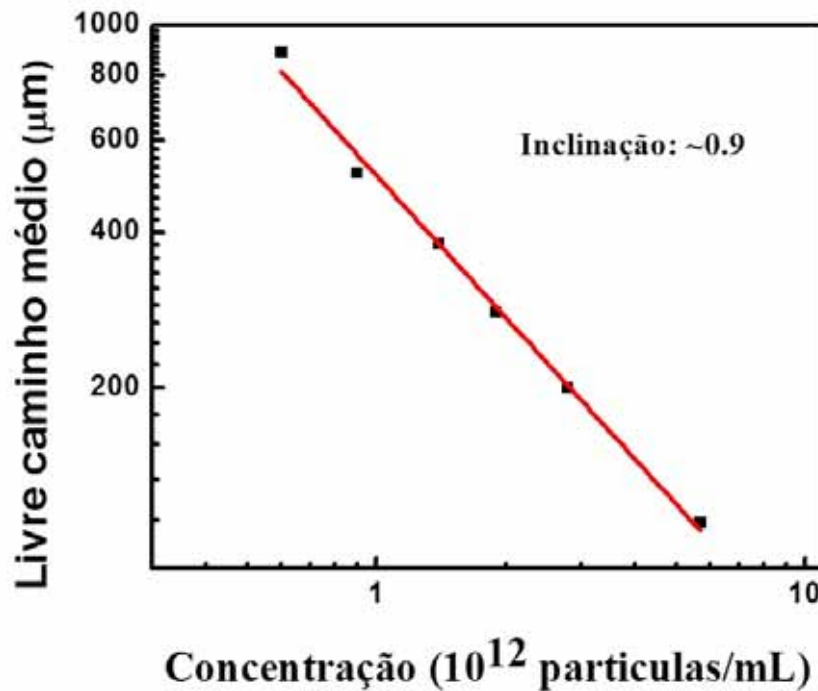


Figura 2.12 O livre caminho médio se mostrou inversamente proporcional à concentração de partículas no meio, o que está em pleno acordo com o esperado teoricamente.

2.5 Medida do LCM em um meio absorvedor

Muitas vezes não é possível separar os efeitos de espalhamento e absorção para realizar a medida do livre caminho médio como ocorre, por exemplo, em um laser aleatório gerado em um pó de ZnO. Nesse laser, os espalhadores em si são o meio de ganho e portanto, apresentam absorção.

Para a medida do livre caminho médio do fóton em uma matriz polimérica com corante e partículas de TiO_2 P. C. de Oliveira utilizou o seguinte aparato [Figura 2.13][16]: o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG (532 nm) passa por um divisor de feixes (BS_1) e um dos feixes incide sobre a amostra enquanto que o outro alimenta um laser de corantes. O laser de corantes (590,8 nm) é então expandido por um telescópio constituído pelas lentes L_1 e L_2 e, em seguida polarizado pelo polarizador P_1 . O feixe polarizado passa então pelo divisor de feixes BS_2 , o feixe transmitido é atenuado e o refletido incide sobre a amostra no mesmo ponto de incidência do laser de Nd:YAG.

Parte do laser de corantes é então retroespalhada e coletada por uma fotomultiplicadora (PMT) após passar por um segundo polarizador (P_2), um filtro (F) e uma lente (L_3).

Os eixos de polarização de P_1 e P_2 são paralelos, o filtro F é um filtro de rejeição, cortando o sinal em 532 nm e a fotomultiplicadora é colocada no plano focal da lente L_3 . Chopper e lockin são ainda utilizados para amplificar o sinal de retroespalhamento.

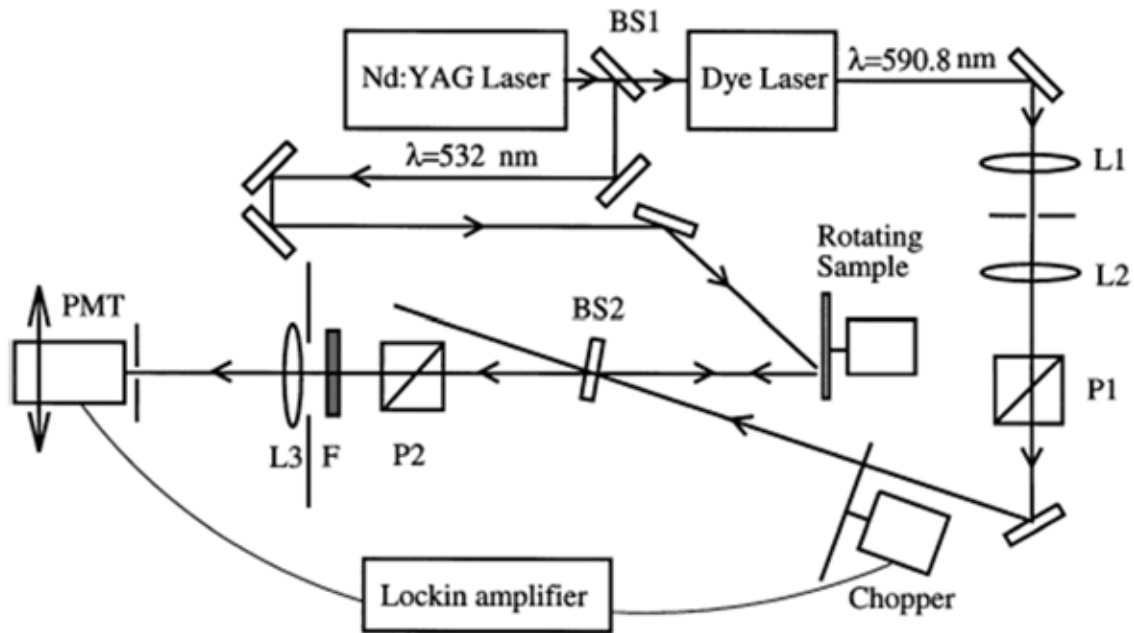


Figura 2.13 Aparato experimental utilizado para a medição do livre caminho médio do fóton em um meio espalhador absorvedor. O laser de Nd:YAG operando em 532 nm é responsável pela saturação da absorção na amostra e o livre caminho médio é medido com o laser de corantes operando em 590,8 nm [16].

Embora essa montagem pareça bem mais complexa, ela é equivalente à proposta na seção 2.3. A única diferença significativa nesse caso é o duplo bombeamento da amostra, com o laser de Nd:YAG e o laser de corante.

A medição do livre caminho médio é feita utilizando o feixe de 590,8 nm e o papel do feixe de 532 nm é unicamente o de saturar a absorção no meio espalhador para que os fótons percorram os espalhadores e retornem na direção contrapropagante ao feixe incidente sem serem absorvidos.

Utilização de Nanocascas Metálicas para Otimização de Lasers Aleatórios

3.1 Introdução

Conforme mencionamos na seção 2.1, o laser aleatório pode operar em regime incoerente ou em regime coerente e a informação sobre o regime no qual o sistema irá operar é fornecida pelo livre caminho médio (LCM) do fóton no meio espalhador: quando o comprimento de onda de emissão do meio de ganho é menor do que o LCM do fóton no meio espalhador as contribuições de interferências são desprezíveis para o processo de realimentação e portanto o laser opera em um regime incoerente. Por outro lado, quando o LCM do fóton no meio é da mesma ordem do comprimento de onda de emissão uma realimentação coerente é possível.

Os lasers aleatórios podem ainda ser classificados em função da natureza de seus espalhadores: em uma das classes os espalhadores em si possuem ganho, e outra onde os espalhadores são ditos passivos e estão inseridos em um meio amplificador. O sistema que iremos estudar está inserido na segunda classe: nanocascas metálicas em suspensão em uma solução de rodamina 6G em etanol. A solução de rodamina atua como meio de ganho e as nanocascas, que são nanopartículas constituídas por um núcleo dielétrico envolto em uma casca metálica, são os espalhadores passivos. A concentração dos espalhadores é baixa e portanto, operaremos no regime incoerente.

Nesse capítulo, iremos verificar como a presença das cascas metálicas nas partículas espalhadoras interfere no fator de campo local e na seção de choque de espalhamento e como isso pode ser usado para a diminuição do limiar de operação de um laser aleatório.

3.2 Plasmons superficiais localizados

A proposta aqui é utilizar nanocascas como espalhadores. A vantagem em relação às nanoesferas metálicas está na possibilidade de sintonização da frequência da ressonância de plasmons excitados no metal, o que pode ser feito controlando a razão entre diâmetro do núcleo e espessura da nanocasca metálica, conforme veremos em maiores detalhes na seção 3.2.2.

O plasmon é o quantum da oscilação de plasma, tal como fótons e fônons são os quanta da luz e das vibrações mecânicas, respectivamente. No quadro clássico, os plasmons podem ser descritos como uma oscilação da densidade de elétrons livres contra os íons positivos fixos em um metal. Quando confinados a superfícies de nanopartículas metálicas essas oscilações são chamadas de plasmons superficiais localizados.

Dentre os efeitos dessa oscilação coletiva, destacamos a amplificação da seção de choque de espalhamento e do campo tanto dentro da partícula como na região de campo próximo fora da partícula. Esses efeitos podem ser utilizados para a otimização de lasers aleatórios. A idéia é substituir as partículas dielétricas utilizadas usualmente como centros espalhadores por partículas metálicas. Experimentos já foram realizados utilizando nanoesferas metálicas [17, 18] revelando uma diminuição do limiar de excitação do laser, como desejado.

3.2.1 Amplificação do campo local e da seção de choque de espalhamento

Iremos tratar inicialmente do problema dos plasmons superficiais gerados por uma onda plana incidente em uma esfera perfeitamente condutora, isotrópica, de raio a com $a \ll \lambda$.

Como a partícula é muito menor do que o comprimento de onda da luz, podemos considerar que a fase da onda é praticamente constante em todo o volume da partícula e calcular a distribuição espacial de campo como o problema de uma partícula metálica em um campo eletrostático. A dependência harmônica do campo com o tempo pode ser considerada posteriormente.

Tomando uma esfera perfeitamente condutora, na origem do sistema de coordenadas e submetida a um campo eletrostático $\mathbf{E}_0 = E_0 \hat{z}$ [Figura 3.1] temos, da Equação de Laplace, que $\nabla^2 \Phi = 0$ onde $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$.

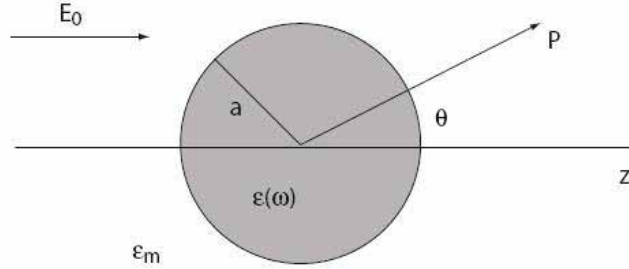


Figura 3.1 Esquema de uma esfera metálica homogênea em um campo eletromagnético uniforme.

Como tal problema apresenta simetria azimutal, a solução geral é dada por [19]:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta). \quad (3.1)$$

Essa solução pode ser dividida em

$$\Phi(r, \theta)_{in} = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad \text{para } r < a \quad (3.2)$$

e

$$\Phi(r, \theta)_{out} = \sum_{l=0}^{\infty} [C_l r^l + D_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad \text{para } r > a. \quad (3.3)$$

Para que $\Phi(r, \theta)$ seja finito na origem devemos tomar

$$B_l = 0, \quad \forall l, \quad (3.4)$$

e para $r \rightarrow \infty$ devemos ter

$$\mathbf{E} = E_0 \mathbf{z} \rightarrow \lim_{x \rightarrow 0} \Phi_{out} = -E_0 z, \quad (3.5)$$

logo $C_1 = -E_0$ e $C_l = 0, \forall l \neq 1$.

Impondo ainda a continuidade da componente paralela de $\mathbf{E}$ na superfície da esfera

$$\left. \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \right|_{r=a} = \left. \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \right|_{r=a}, \quad (3.6)$$

e da continuidade da componente ortogonal do deslocamento elétrico, $\mathbf{D}$, temos

$$\epsilon_0 \epsilon \left. \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \right|_{r=a} = \epsilon_0 \epsilon_m \left. \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \right|_{r=a}, \quad (3.7)$$

onde ϵ e ϵ_m são respectivamente as constantes dielétricas da esfera e do meio.

Aplicando 3.4-3.7 a 3.2 e 3.3 ficamos com

$$\Phi(r, \theta)_{in} = \frac{-3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad \text{para } r < a \quad (3.8)$$

e

$$\Phi(r, \theta)_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad \text{para } r > a. \quad (3.9)$$

A equação (3.9) pode ser reescrita como

$$\Phi(r, \theta)_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{\mathbf{p} \cdot \hat{\mathbf{r}}}{r^2}$$

,

onde $\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}$ é o momento de dipolo induzido na esfera.

Então, a polarizabilidade da esfera é dada por:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (3.10)$$

A distribuição do campo $\mathbf{E}$, obtida a partir de $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$, é dada por:

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (3.11)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 + \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{r^3}. \quad (3.12)$$

onde $\mathbf{n}$ é o versor normal à superfície da partícula.

A seção de choque de espalhamento, por sua vez, é dada por [20]:

$$\sigma_{esp} = \frac{\kappa^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} \kappa^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (3.13)$$

$$(3.14)$$

onde $\kappa = \frac{2\pi}{\lambda}$.

De posse da solução eletrostática, podemos agora introduzir a oscilação do campo $\mathbf{E}$. Considerando, como primeira aproximação, que os elétrons livres do metal não sofrem uma força restauradora da posição quando interagem com o campo eletromagnético, a equação de movimento para tais elétrons, quando submetidos a um campo oscilante $\mathbf{E}$, é dada por:

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} = -e\mathbf{E}(\mathbf{t}), \quad (3.15)$$

onde m é a massa do elétron e γ é a constante de amortecimento devido a colisões do elétron no meio. Estas são as hipóteses básicas do Modelo de Drude [21].

Uma força restauradora de $\mathbf{x}$ aparece quando consideramos as dimensões da partícula metálica, devido às cargas que se distribuem na sua superfície [20]. Este efeito nos permite entender a dependência dos plasmons com a forma da partícula metálica e será considerado implicitamente na seção 3.2.3.

Tomando $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ temos $\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$ e substituindo este resultado na equação (3.15) obtemos

$$\mathbf{x}(\mathbf{t}) = \frac{e\mathbf{E}}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}. \quad (3.16)$$

A polarização do gás de elétrons é dada por $\mathbf{P} = -Nex$ onde N é a densidade volumétrica de elétrons. Então,

$$\begin{aligned} \mathbf{D} &= \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \\ &= \epsilon_0 \left[1 + \underbrace{\frac{-Ne^2}{m(\omega^2 + i\omega\gamma)}}_{\epsilon(\omega)} \right] \mathbf{E}, \end{aligned} \quad (3.17)$$

onde $\epsilon(\omega)$ é a constante dielétrica do gás de elétrons submetido ao campo oscilante. Podemos ainda reescrever $\epsilon(\omega)$ como

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\gamma)}, \quad (3.18)$$

onde $\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \right)^{\frac{1}{2}}$ é a chamada frequência de plasma.

Para um sistema fracamente amortecido $\gamma \approx 0$, então podemos reescrever a constante dielétrica como

$$\epsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

,

obtendo-se então $\varepsilon > 0$ para $\omega > \omega_p$ e $\varepsilon < 0$ para $\omega < \omega_p$.

É fácil ver, da equação 3.10, que α sofre um engrandecimento ressonante para $\varepsilon = -2\varepsilon_m$ o que é chamado de Condição de Fröhlich. E, de posse das equações (3.14), (3.11) e (3.12) vemos que a ressonância em α implica em um engrandecimento ressonante tanto da seção de choque de espalhamento quanto dos campos interno e nas vizinhanças da partícula.

3.2.2 Nanocascas metálicas

O problema de uma esfera dielétrica recoberta por uma camada concêntrica metálica [Figura 3.2] pode ser tratado de modo análogo ao da esfera não recoberta. A solução geral permanece da mesma forma da equação (3.1) tal como as condições de contorno. A diferença é que as equações dos campos passam a ser descritas para três regiões diferentes ($r < a$, $a < r < b$ e $r > b$) e as condições de continuidade de $\mathbf{E}$ e $\mathbf{D}$ dadas pelas equações (3.6) e (3.7) devem ser aplicadas a cada uma das interfaces dielétrico-metal e metal-ar.

Por analogia com o problema anterior, podemos esperar que o potencial no exterior da partícula ($r > b$) possa ser escrito como uma soma do potencial gerado pelo campo aplicado e do potencial gerado por um dipolo induzido. A polarizabilidade dessa estrutura é dada por [22]:

$$\alpha = 4\pi b^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_3) + f(2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (3.19)$$

onde $f = \left(\frac{a}{b}\right)^3$ nos dá a fração do volume total ocupado pelo dielétrico.

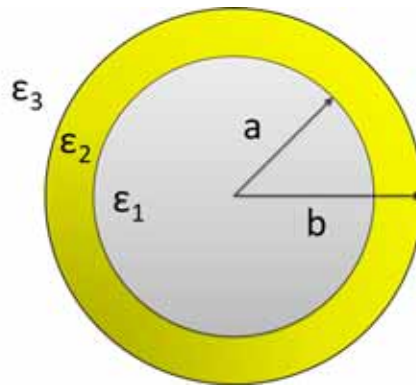


Figura 3.2 Esquema da geometria de uma nanocasca metálica. a e b são respectivamente os raios do núcleo e do conjunto núcleo+casca e ε_1 , ε_2 e ε_3 são respectivamente as constantes dielétricas do núcleo dielétrico, casca metálica e meio externo.

Voltando para o modelo de Drude, temos que $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ mas, conforme podemos ver na equação (3.17), a dependência da constante dielétrica com a frequência é dada pela polarização, $\mathbf{P}$, do gás de elétrons e como a polarizabilidade do dielétrico é bem menor do que a do metal podemos tomar ε_1 e ε_3 constantes. Então, a condição de ressonância de plasmon fica então dada por:

$$\frac{a}{b} = \left[\frac{(\varepsilon_2(\omega) + 2\varepsilon_3)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_3)}{(2\varepsilon_3 - 2\varepsilon_2(\omega))(\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega))} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (3.20)$$

Ou seja, a frequência de ressonância de plasmon é sintonizável em função do raio do núcleo dielétrico e espessura da casca metálica e o comprimento de onda correspondente à ressonância pode variar em centenas de nanômetros indo do visível ao infravermelho do espectro [Figura 3.3]. É essa possibilidade de sintonização que torna as nanocascas alvo de grande interesse nos mais diversos experimentos envolvendo plasmons superficiais localizados [23, 24, 25].

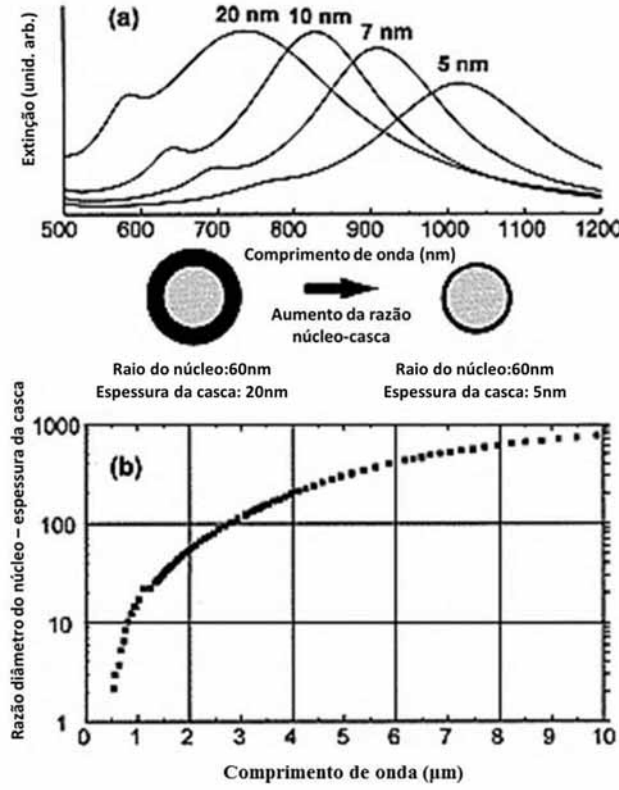


Figura 3.3 (a) Ressonâncias ópticas das nanocascas metálicas (núcleo de sílica com casca de ouro) calculadas teoricamente para diversas razões raio do núcleo/espessura da casca. Na imagem podemos visualizar dois picos em cada curva: o pico mais a direita é o de dipolo magnético, associado a equação (3.20); o segundo pico, mais a esquerda, está associado ao quadrupolo magnético e torna-se mais pronunciado a medida que a espessura da casca aumenta, conforme era de se esperar. (b) Cálculo da dependência da ressonância óptica com a razão raio do núcleo/espessura da casca para as nanocascas metálicas (núcleo de sílica com casca de ouro). [26]

3.2.3 Teoria de Mie - correção para partículas maiores

Para partículas da ordem do comprimento de onda da luz, a mudança de fase do campo no interior da partícula passa a ser significativa e a aproximação quase-estática deve ser substituída por um tratamento eletrodinâmico mais rigoroso.

Da teoria de Mie, temos que a polarizabilidade para esferas metálicas com dimensões da ordem do comprimento de onda da luz é dada por [20]:

$$\alpha = \frac{1 - \left(\frac{1}{10}\right) (\epsilon - \epsilon_m) x^2 + O(x^4)}{\left(\frac{1}{3} + \frac{\epsilon_m}{\epsilon - \epsilon_m}\right) - \frac{1}{30} (\epsilon + 10\epsilon_m) x^2 - i \frac{4\pi^2 \epsilon_m^{3/2}}{3} \frac{V}{\lambda_0^3} + O(x^4)} V, \quad (3.21)$$

onde $x = \frac{\pi a}{\lambda_0}$ e λ_0 é o comprimento de onda da luz no espaço livre, V é o volume da esfera, ϵ_m e ϵ são, respectivamente, a constante dielétrica do meio e a do metal.

O termo $\frac{1}{\left(\frac{1}{3} + \frac{\epsilon_m}{\epsilon - \epsilon_m}\right)} V$ corresponde à polarizabilidade no limite quase-estático (3.10).

O termo quadrático em x no numerador da equação (3.21) é a correção de 1ª ordem do limite quase-estático devido ao retardo do campo eletromagnético ao longo do volume da esfera e o termo quadrático no denominador corresponde à correção devido ao retardo na despolarização do campo. Esse retardo na despolarização do campo pode ser entendido intuitivamente reconhecendo que com o aumento no tamanho da partícula aumenta-se a distância entre as cargas nas interfaces opostas e conseqüentemente ocorre a diminuição da força restauradora.

Temos ainda um terceiro termo imaginário puro no denominador e que leva em conta o amortecimento da oscilação dos elétrons devido ao decaimento radiativo de oscilações coerentes dos elétrons. Esse decaimento ocasiona uma diminuição da banda de plasmon com o aumento do volume da partícula.

Em suma, podemos entender o surgimento das bandas de plasmon utilizando a simplificação do modelo quase-estático, tal como tratado nas seções 3.2.1 e 3.2.2 e a partir de então, aplicar as correções oriundas da teoria de Mie. Essas correções levam a um desvio para o vermelho da banda de plasmon além diminuição e alargamento da mesma [Figura 3.4].

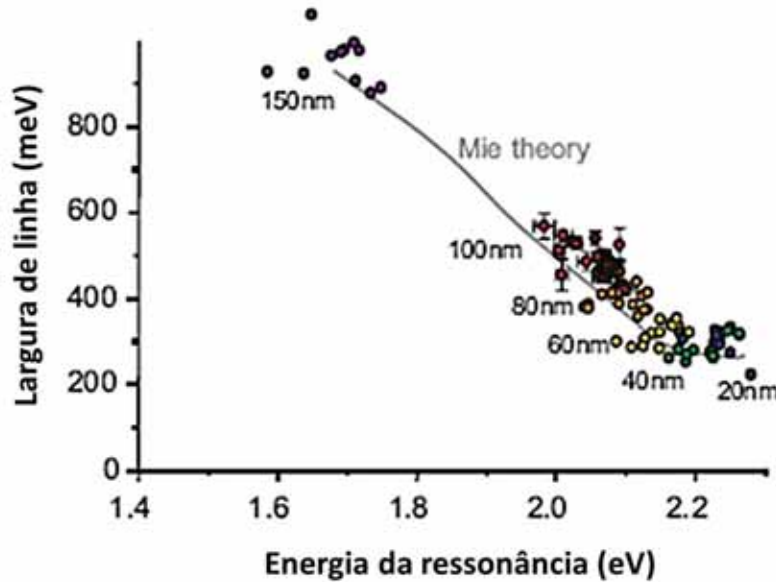


Figura 3.4 Posição do máximo e largura de linha da ressonância de plasmon de nanopartículas de ouro de diversos diâmetros, comparada com a predição da teoria de Mie [27]

A frequência de plasmon também é modificada pela forma da partícula [Figura 3.5] e do material que a constitui sendo, muitas vezes, difícil de ser prevista teoricamente. Experimentalmente, a banda de plasmon pode ser observada através de um espectro de extinção de um colóide contendo as estruturas metálicas.

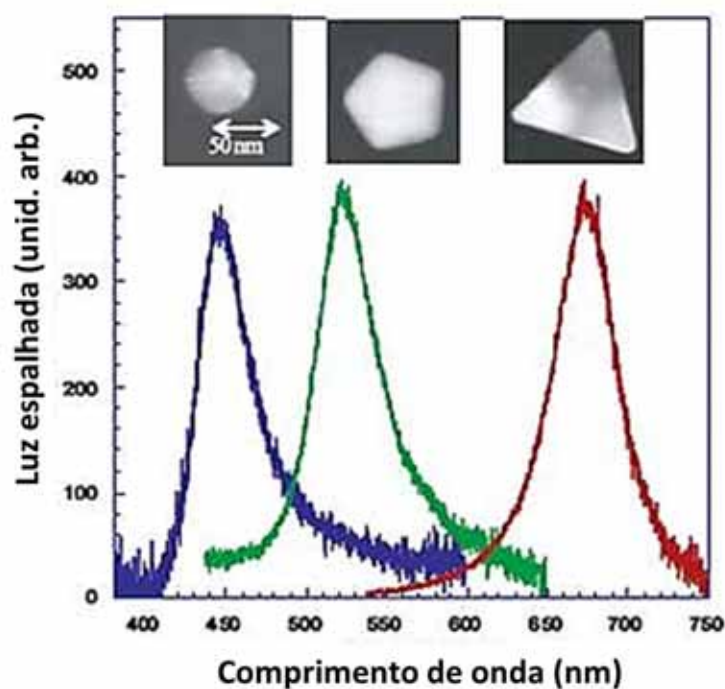


Figura 3.5 Espectro de espalhamento de partículas de prata de diferentes formas. Em azul, a banda de plasmon de nanoesferas, em verde a banda de plasmon de nanopentágonos e em vermelho a banda de plasmon de nanotriângulos [28]

3.3 Experimento

3.3.1 Preparação das nanocascas metálicas

As amostras foram preparadas pelo Renato Barbosa da Silva através de uma rota de síntese que o mesmo desenvolveu durante o seu mestrado [15]. O processo de preparação se inicia com a formação do núcleo de sílica usando o método de Stöber [29], que consiste na hidrólise e policondensação, em meio básico, de um metalorgânico. O metalorgânico aqui utilizado foi o alcóxido TEOS (tetraetilortossilicato - $Si(OC_2H_5)_4$) e a síntese da sílica se deu nas seguintes etapas:

1. Adiciona-se 50,00 mL de etanol a 4,00 mL de TEOS e, a seguir, 4,00 mL de hidróxido de amônio;
2. A solução é levada a um banho de ultra-som por duas horas e depois deixado descansar numa placa de Petri por doze horas para evaporar o excesso de amônia que se encontra no meio;
3. O colóide de sílica é levado a uma mufla a uma temperatura de 70 °C por 6 horas e em seguida a temperatura foi aumentada para 120 °C por mais 6 horas para evaporar todo o etanol.

Ao final desse processo, obtemos um pó de nanopartículas de sílica de ≈ 120 nm de diâmetro com baixa dispersão de tamanho [Figura 3.6.A]. A superfície dessas partículas passam então por um processo de funcionalização com moléculas com grupamentos amina. Esse grupamento é dotado de grande afinidade por superfícies metálicas permitindo posterior crescimento da nanocasca de ouro em torno da sílica. A funcionalização se dá utilizando o APTMS (aminopropiltrimetoxissilano).

Na sequência, pequenas nanopartículas de ouro de $\approx 2,40$ nm são sintetizadas [Figura 3.6.B], através de um método modificado de Henglein e Giersig [30] que é apresentado a seguir:

1. Adiciona-se 3,425g de PVP -55000 (polivinilpirrolidona) a 190,00 mL de água deionizada;
2. Adiciona-se 4,75 mL de uma solução 20,00 mM de ácido cloroáurico e, em seguida, 57,00 mL de uma solução de borohidreto de sódio ($NaBH_4$) (11,3 mg em 57,00 mL de água);
3. O sistema é agitado por 15 minutos seguido de 15 minutos de repouso.

De posse do colóide de nanopartículas de ouro, essas partículas são agregadas na sílica funcionalizada. Essas estruturas passam a ser chamadas de nanoilhas [Figura 3.6.C] e servem como sítios de crescimento para a nanocasca de ouro.

Por fim, ocorre a nucleação da casca em torno das ilhas que se dá nas seguintes etapas:

1. Dilui-se 50,00 mg de carbonato de potássio em 197,00 mL de água, e a solução é mantida sob agitação magnética por 15 minutos;

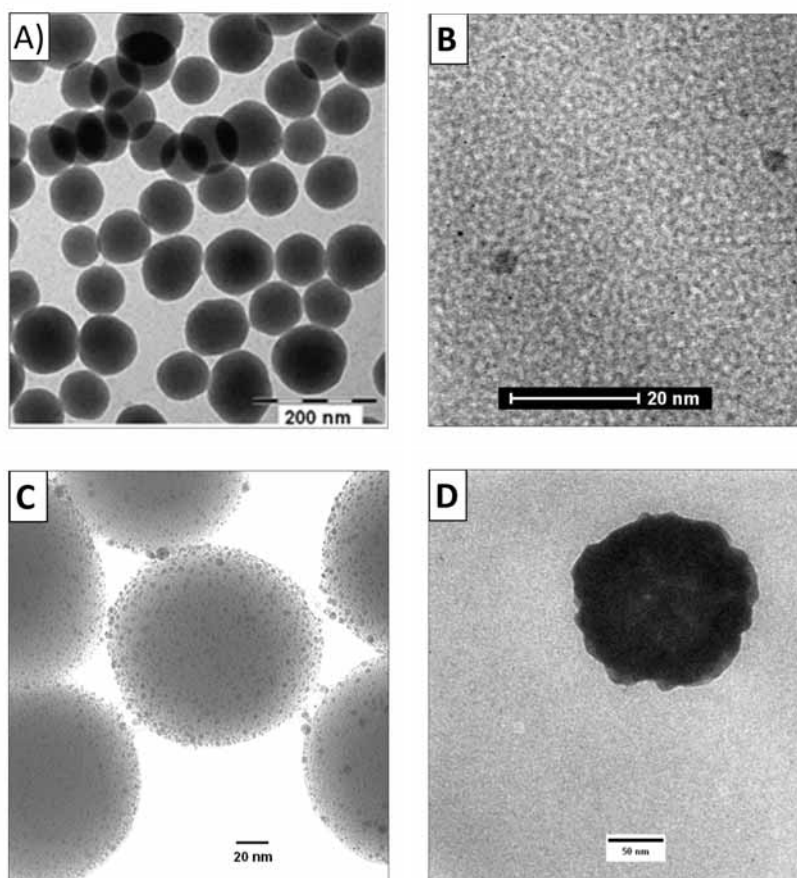


Figura 3.6 Micrografia eletrônica de transmissão apresentando as diversas etapas da formação das nanocascas de ouro. (A) Núcleo de sílica; (B) Nanopartículas de ouro; (C) Nanoilhas; (D) Nanocascas. As imagens A e B foram realizadas a partir de um FEI Morgagni 268D de 100 kV e as imagens C e D foram realizadas a partir de um FEI Tecnai20 de 200 kV [15]

2. Adiciona-se à solução 3.75 mL de ácido cloroáurico a uma concentração de 25,00 mM. A agitação é mantida por mais 30 minutos. A solução passa de uma coloração amarelada para transparente, indicando a formação de hidróxido de ouro. Essa solução é chamada de K-gold;
3. o K-gold é então envelhecido no escuro por 24 horas e então adiciona-se uma alíquota de 12,00 μL de nanoilhas a 28,00 mL de K-gold e o sistema volta a ser agitado magneticamente;
4. Adiciona-se 70 μL de formaldeído a 36% à solução, promovendo a redução do hidróxido de ouro e a formação da nanocasca;
5. O sistema é deixado em repouso por 2 horas e, em seguida centrifugado e ressuspendido

em etanol.

Como resultado, obtemos nanocascas de alta qualidade, com um núcleo de sílica de ≈ 120 nm de diâmetro e uma casca de ≈ 20 nm de espessura com baixa dispersividade nos tamanhos [Figura 3.6.D] e banda de plasmon bem definida [Figura 3.7].

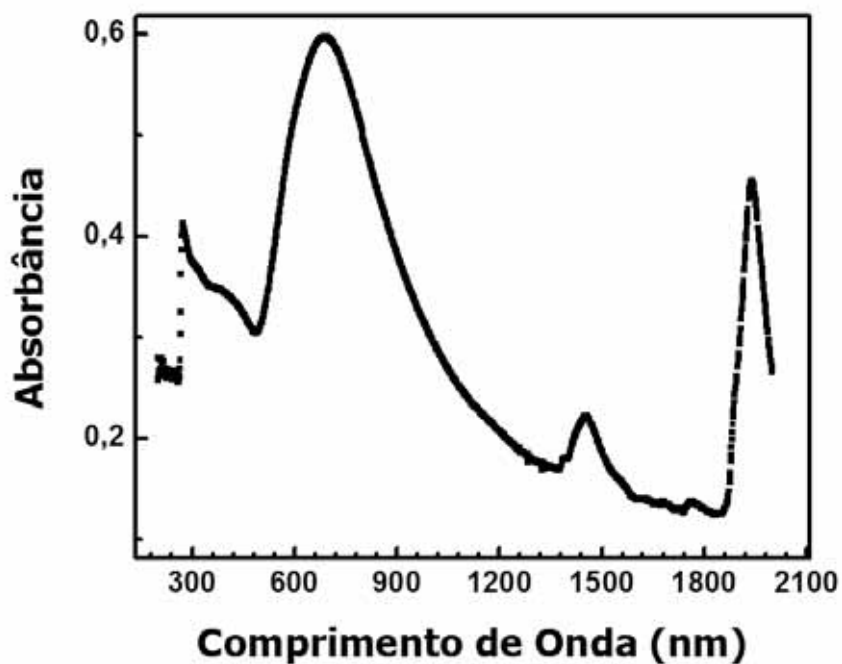


Figura 3.7 Espectro de extinção das nanocascas metálicas em etanol.

3.3.2 Aparato experimental

Após sintetizadas, as nanocascas foram colocadas em suspensão em uma solução de Rodamina 6G em Etanol ($10^{-4}M$). A concentração das nanocascas no colóide é de 10^9 partículas/ml. Em seguida, esse colóide é colocado em uma cubeta de quartzo de secção transversal quadrada de 1cm^2 e excitado pelo segundo harmônico do feixe de um laser de Nd:YAG (532nm, 5ns, 1Hz).

Para a excitação e detecção da emissão da rodamina em presença das nanocascas metálicas foi utilizado o aparato representado na figura 3.8:

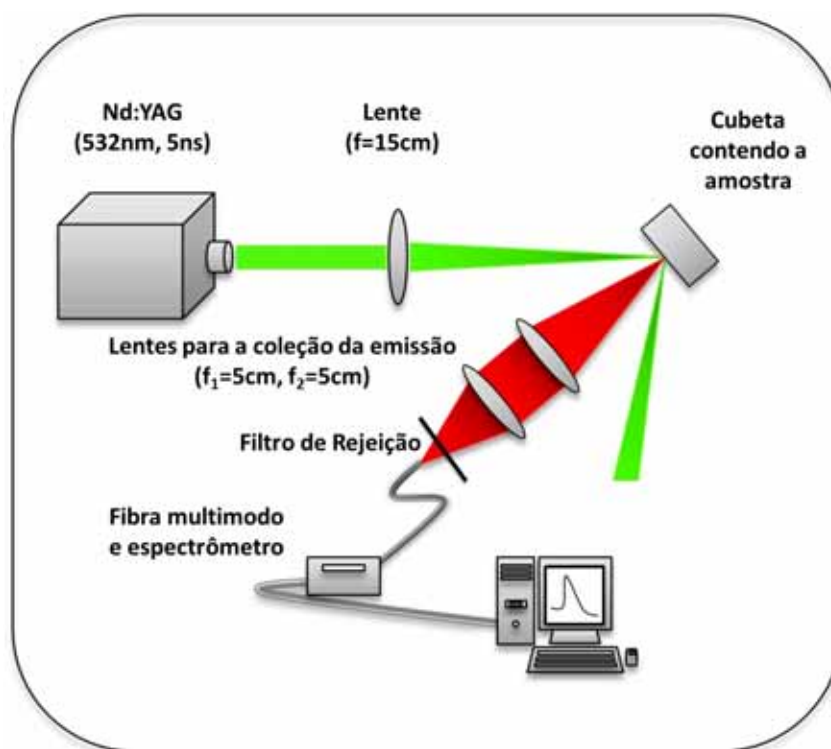


Figura 3.8 Aparato experimental utilizado para a operação da suspensão de nanocascas de ouro em rodamina como laser aleatório.

O laser de bombeamento é focalizado por uma lente com distância focal de 15cm sobre a amostra. A cintura do feixe sobre a amostra é de $\approx 70\mu\text{m}$.

A emissão da suspensão é então coletada por um par de lentes e focalizada sobre uma fibra multimodo acoplada ao espectrômetro Ocean Optics USB2000. Tal espectrômetro apresenta resolução de $\approx 0,27\text{nm}$.

A cubeta é colocada levemente inclinada em relação ao feixe incidente para que o feixe refletido na superfície não seja coletado pelo espectrômetro.

Utilizamos ainda um filtro de rejeição para 532nm em frente à fibra para cortar o sinal de bombeamento que venha a ser espalhado na suspensão ou nos demais componentes do aparato.

Os resultados obtidos com tal configuração são apresentados a seguir.

3.3.3 Resultados e conclusões

As curvas de intensidade de emissão e largura a meia altura ("*FWHM*") do espectro de emissão em função da energia de bombeamento são apresentadas na figura 3.9.

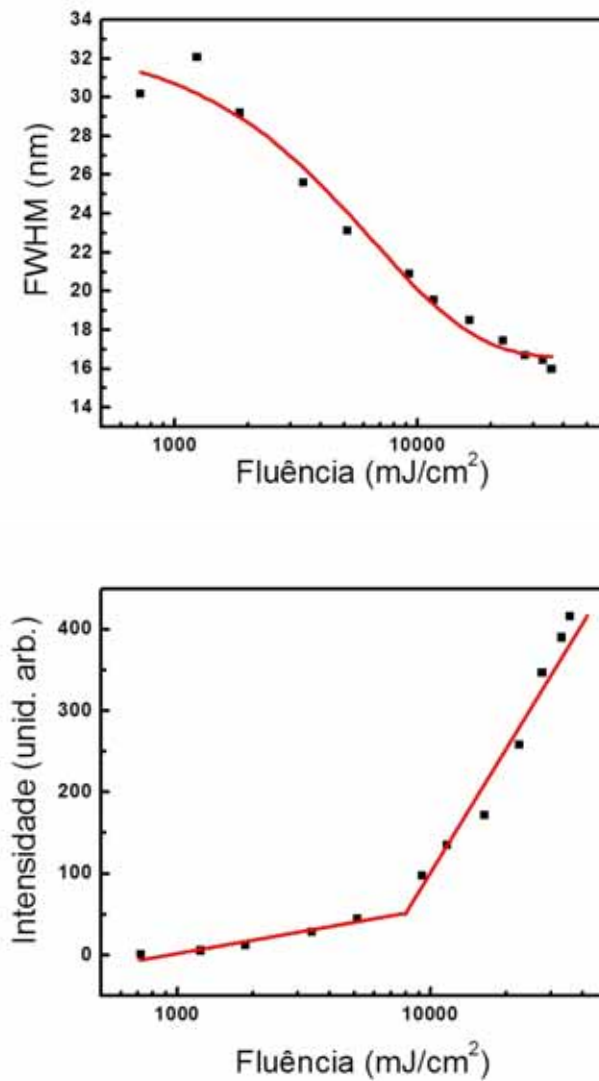


Figura 3.9 Curvas da largura a meia altura e de intensidade em função da energia de bombeamento. A mudança na inclinação da curva de intensidade indica uma emissão tipo laser.

Tal como discutimos na seção 1.1, a mudança na inclinação da curva de intensidade de emissão e na inflexão na curva de largura espectral de emissão nos indica uma emissão tipo laser, cujo limiar de operação seria de $\approx 8 \text{ J/cm}^2$. Em uma primeira impressão, esse limiar pode ser tomado como bastante elevado e poderíamos supor que o sistema é pouco eficiente, no entanto, a concentração de nanocascas utilizada para tais medidas foi de apenas 3×10^9

partículas/ mL , o que representa uma concentração de espalhadores de três a quatro ordens de grandeza menor do que se utiliza usualmente em experimentos de lasers aleatórios com espalhadores dielétricos.

Para compararmos de forma quantitativa a eficiência das nanocascas como espalhadores com experimentos utilizando dielétricos podemos utilizar o valor de mérito (VM) dado por:

$$VM = \frac{1}{F_{thr} \cdot \rho_{part} \cdot \rho_{corante}}, \quad (3.22)$$

onde F_{thr} é a fluência de bombeamento no limiar de operação, ρ_{part} e $\rho_{corante}$ são respectivamente as concentração de espalhadores e do corante na suspensão. Com isso, obtemos $VM \simeq \cdot 10^{-9} \text{ cm}^5 \cdot L / mJ \cdot Mol$. Esse valor é uma ordem de grandeza maior do que a FM obtida em lasers aleatórios utilizando esferas de sílica (sem a nanocasca) como espalhadores [31].

O valor absoluto do limiar de operação poderia ser reduzido consideravelmente aumentando-se a concentração de espalhadores no meio ou inserindo a suspensão de corantes com espalhadores no núcleo de uma fibra microestruturada, conforme veremos nas próximas seções.

3.4 Laser aleatório em fibra microestruturada

As fibras ópticas convencionais são, em grosso modo, constituídas de dois cilindros concêntricos de materiais com índices de refração diferentes. O cilindro interno, que é chamado de núcleo, tem um índice de refração maior do que o cilindro externo, que é chamado de casca. Essa diferença de índices de refração, da ordem de 0,5% em fibras monomodais e de 1% em fibras multimodais, permite o guiamento de luz por reflexão interna total.

Nas fibras microestruturadas, também chamadas de fibras esburacadas, núcleo e casca são constituídos de um mesmo material, mas a casca apresenta uma estrutura microscópica de buracos simétrica axialmente e ao longo de todo o comprimento da fibra. Essas fibras se classificam em fibras de núcleo oco ("*hollow-core*") [Figura 3.10.A] ou de núcleo sólido ("*solid-core*") [Figura 3.10.B] e de acordo com essa classificação e com a estrutura da casca as características da fibra são definidas como, por exemplo, os comprimentos de onda que ela é capaz de guiar.

O índice de refração da casca é dado pela média do índice de refração do ar com a do material da microestrutura e permite nas PCF de núcleo sólido o guiamento de luz pelo efeito idêntico ao da fibra convencional: reflexão interna total, pois a casca apresenta um índice de refração menor que o do núcleo. Já no caso das PCF de núcleo oco o processo de guiamento se dá por difração: as microestruturas são dimensionadas de modo que na casca tenhamos uma interferência destrutiva e no núcleo, uma interferência construtiva [32].

Além da diversidade de formas, essas fibras podem ainda ser dopadas ou preenchidas, dando origem a uma vasta gama de aplicações. Nesta etapa do trabalho, preenchemos o núcleo de uma fibra microestruturada do tipo HC 1550 com a suspensão de nanocascas em rodamina.

O índice de refração da casca é de $\approx 1,27$ [32] enquanto que a suspensão apresenta um índice de refração de $\approx 1,36$ e portanto o guiamento da fibra preenchida passa a se dar por reflexão interna total, tal como uma PCF de núcleo sólido. Assim o sendo, parte dos fótons

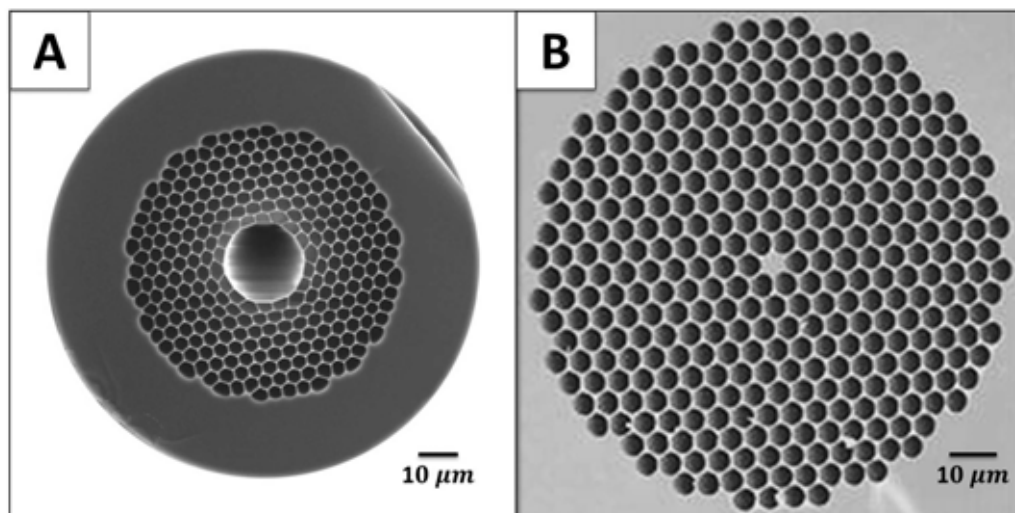


Figura 3.10 Seção transversal de fibras micro-estruturadas. Em (A) apresentamos uma fibra de núcleo oco e em (B) uma fibra de núcleo sólido. Imagens obtidas no catálogo da *Thorlabs*.

emitidos pela rodamina no núcleo são guiados ao longo da fibra. O primeiro efeito desse guiamento é que a reflexão na interface núcleo-casca nos fornece mais um mecanismo de *feedback*, além do provido pelo espalhamento das partículas, ocasionando uma redução do limiar de operação do laser aleatório.

Outro efeito notável é que, conforme já foi dito, no laser aleatório as nanopartículas encontram-se dispersas no meio de ganho então os fótons por elas espalhados também percorrerão trajetórias aleatórias e o laser resultante apresenta uma luz tipicamente omnidirecional. No entanto, ao confinar a suspensão ao núcleo da fibra, obtemos um laser aleatório quase-unidirecional.

O laser aleatório operando nesse regime é chamado de *Random Fiber Laser* e foi demonstrado em 2007 [32].

3.4.1 Preenchimento da fibra microestruturada

Para preencher o núcleo de uma fibra microestruturada, precisamos inicialmente fechar todos os canais secundários na ponta da fibra. Isso pode ser feito fundindo a microestrutura através da aplicação de um arco voltaico à PCF [33].

Para tal, utilizamos a máquina de emendas de fibras por arco voltaico FIBER V. 2000 (S175) e, controlando a potência e o tempo do arco aplicado, podemos fundir apenas a microestrutura, sem danificar o núcleo [Figura 3.11].

Após fechados os canais secundários, utilizamos uma seringa para preenchimento do núcleo. A fibra é colocada cerca de 0,5 cm dentro da agulha e é fixada a ela com o polímero NOA 73 (curado com UV - 340 nm). A inserção de aproximadamente 0,5 cm visa a garantir que o polímero não entrará em contato com a ponta da fibra, evitando o entupimento da mesma.

Na sequência, a suspensão de nanocascas no corante é inserida na seringa e aplicamos uma pressão até que se forme uma gota na ponta da fibra. Como o canal a ser preenchido é bastante

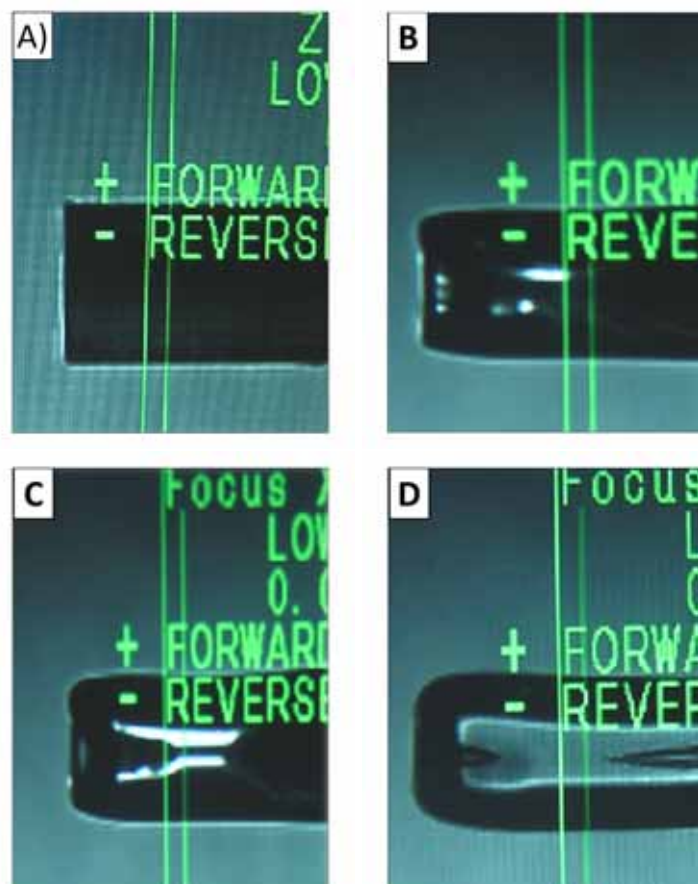


Figura 3.11 Processo de fusão das microestruturas da PCF utilizando a máquina de fusão de fibras por arco voltaico FITEC V. 2000 (S175): em (A), temos a fibra antes da aplicação do arco. No início da fusão (B), não distinguimos o núcleo mas ao final do processo de fusão (C), vemos nitidamente um canal preservado. Esse canal é o núcleo e nessa etapa, a fibra está pronta para ser preenchida. Se continuarmos aplicando o arco voltaico, o núcleo também se funde, o que fica nítido na figura (D).

estreito, a pressão aplicada é muito alta e então é válido utilizarmos um suporte, tal como apresentado na figura 3.12. Esse suporte nos garante ainda que a pressão vai se dar de forma contínua e com a seringa totalmente na vertical, evitando que bolhas de ar penetrem na fibra.

É importante salientar que a seringa utilizada deve ter um suporte de agulha do tipo rosqueada, pois, caso o contrário, a alta pressão aplicada no preenchimento da fibra pode causar vazamento ou até a ruptura da seringa.

A fibra é então cortada da seringa e direcionada para o aparato no qual será realizado o bombeamento e detecção da emissão da suspensão [seção 3.4.2].

Também é importante salientar que a microestrutura de ambas as pontas da fibra deve ser selada para que o líquido não seja absorvido por capilaridade pela microestrutura no momento em que separamos a PCF da seringa.

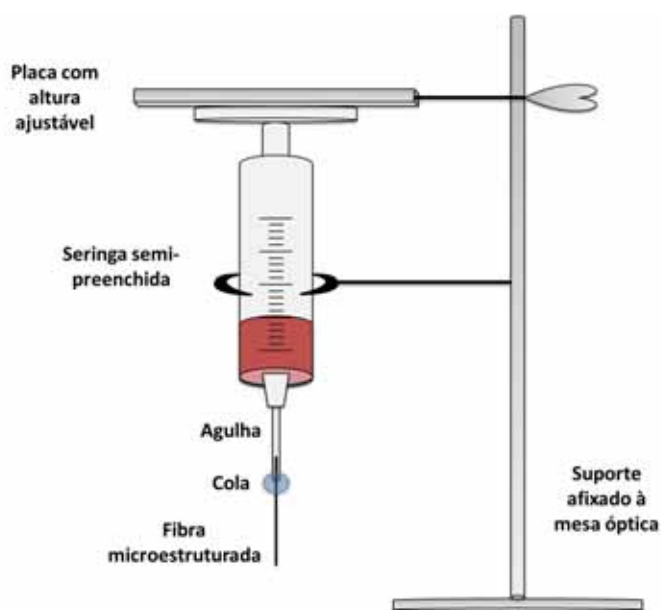


Figura 3.12 Esquema do suporte utilizado para o preenchimento da fibra microestruturada.

3.4.2 Aparato experimental

Para a excitação e detecção da emissão da rodamina em presença das nanocascas metálicas inseridas no núcleo da fibra microestruturada foi utilizado o aparato mostrado na Figura [3.13]. A ponta da fibra é bombeada lateralmente por um laser de Nd:YAG (532 nm, 5 ns, 5 Hz), focalizado por uma lente cilíndrica com distância focal de 5 cm. A lente cilíndrica focaliza o feixe em uma linha de dimensões estimadas em $\approx 75 \mu\text{m} \times 5 \text{ mm}$ e excita a rodamina presente no núcleo. A emissão radiativa da suspensão é então coletada por um par de lentes e focalizada sobre o espectrômetro Ocean Optics USB2000. Para evitar a degradação do corante, realizamos medidas em *single shot*.

O filtro de rejeição para 532 nm foi mais uma vez utilizado em frente ao espectrômetro para cortar o sinal de bombeamento que venha a ser espalhado na suspensão ou nos demais componentes do aparato.

Outro aspecto a ser levado em conta é o tempo para a realização das medidas, tendo em vista que a ponta da fibra não é fechada e portanto ocorrerá a evaporação do solvente.

Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

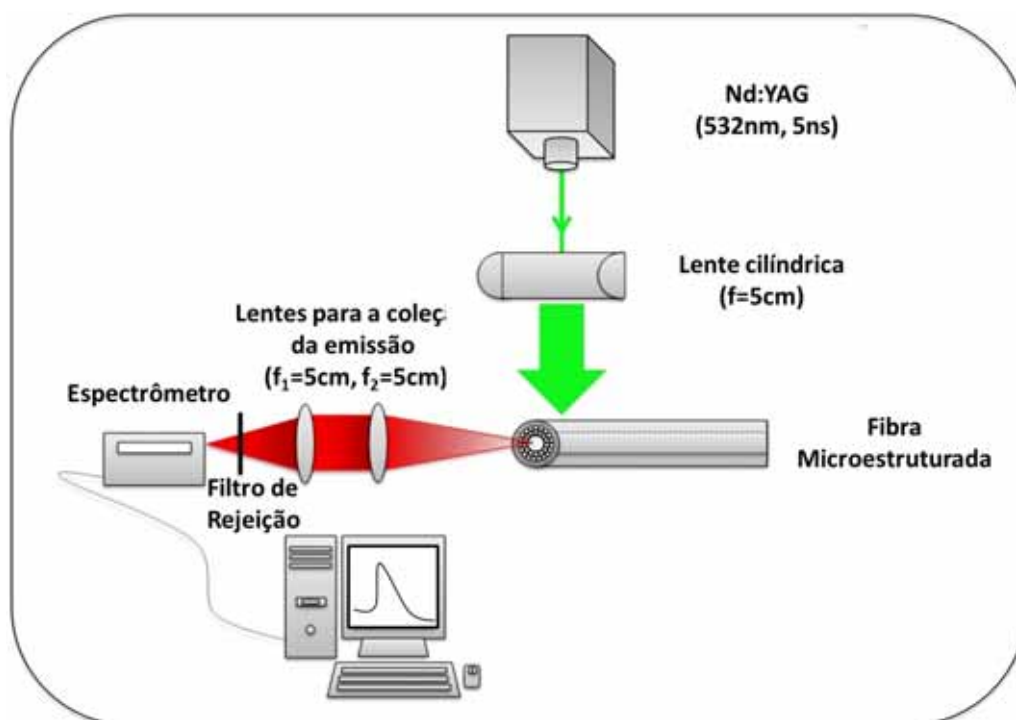


Figura 3.13 Esquema do aparato experimental utilizado para a operação da suspensão de nanocascas de ouro em rodamina como laser aleatório operando no núcleo de uma fibra microestruturada.

3.4.3 Resultados e conclusões

As curvas de intensidade de emissão e largura a meia altura ("*FWHM*") do espectro de emissão em função da energia de bombeamento para tal configuração são apresentadas na figura 3.14.

Comparando as figuras 3.9 e 3.14 vemos que o estreitamento da largura de linha do laser aleatório na fibra microestruturada é bem mais pronunciado, chegando até a 7 nm.

O limiar de operação nesse caso é de $\approx 250 \text{ mJ/cm}^2$. Limiar este duas ordens de grandeza menor do que o verificado para o laser aleatório operando na cubeta, o que está de acordo com o discutido anteriormente.

O VM nesse caso foi calculada em $\approx 4,0 \times 10^{-8} \text{ cm}^5 \cdot \text{L/mJ} \cdot \text{Mol}$. Esse valor é uma ordem de grandeza maior do que o valor medido para o laser aleatório na cubeta.

Comparando com um outro experimento de laser aleatório em fibra microestruturada [32], no qual partículas de TiO_2 de cerca de 250 nm a uma concentração de 10^8 partículas/mL em suspensão em rodamina em etilenoglicol foram utilizadas como espalhador no meio de ganho, vemos que o VM é uma ordem de grandeza maior do que o obtido com as nanocascas. No entanto, essa diferença diminui quando consideramos a fração volumar no VM no lugar da concentração, ou seja,

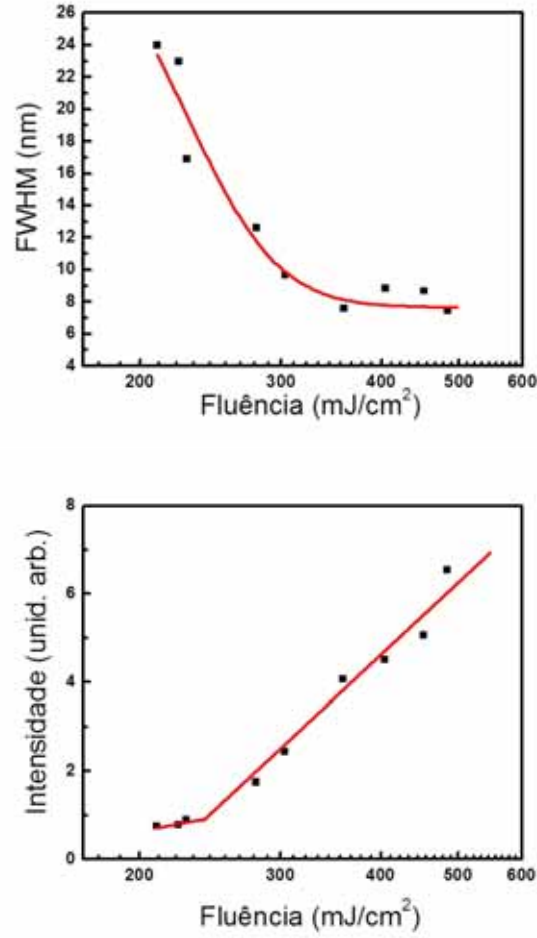


Figura 3.14 Curvas de emissão da suspensão de nanocascas em rodamina inserida no núcleo de uma fibra microestruturada. Vale destacar que a largura de fluorescência da rodamina é de 35nm. Limiar estimado em $\approx 250 \text{ mJ/cm}^2$.

$$VM = \frac{1}{F_{thr} \cdot FV \cdot \rho_{corante}}, \quad (3.23)$$

o que leva em conta a diferença entre os diâmetros das partículas de TiO_2 e das nanocascas. Nessa configuração, o VM do laser aleatório em fibra microestruturada para o TiO_2 e para as nanocascas são da mesma ordem de grandeza ($\approx 10^7 \text{ cm}^2 \cdot L/mJ \cdot Mol$), ou seja, o laser aleatório em fibra microestruturada operado com as nanocascas é tão eficiente quanto o operado com partículas de TiO_2 , embora o índice de refração do TiO_2 seja de $\approx 2,50$ e o da sílica seja de apenas $\approx 1,46$, indicando que, de fato, a presença da nanocasca metálica contribuiu para um engrandecimento da eficiência de espalhamento das partículas de sílica.

Para quantificar o engrandecimento da seção de choque de espalhamento, poderíamos re-

alizer medidas de livre caminho médio do fóton em um meio com as nanocascas em suspensão, lembrando que, como tais partículas absorvem na banda de plasmon, precisaríamos utilizar um aparato tal como tratado na seção 2.5. No entanto, antes que tais medidas pudessem ser feitas, observamos que, bombeando a suspensão de nanocascas em rodamina na fibra microestruturada com uma fluência acima do limiar de operação como laser, verificamos uma diminuição da intensidade de emissão e alargamento da largura espectral com o tempo.

Embora observássemos uma pequena evaporação do solvente, esse efeito foi atribuído à quebra das nanocascas, tendo em vista que o mesmo não era observado em uma solução de corante sem as partículas espalhadoras.

A quebra das nanocascas ficou evidenciada pela mudança na banda de plasmon das partículas [Figura 3.15], que foi obtida tomando-se o espectro de extinção da suspensão de nanocascas em etanol (na ausência do corante) em uma cubeta de quartzo de 2mm. A suspensão foi bombeada por um laser de Nd:YAG (532 nm, 5 ns, 5 Hz) com uma fluência de $\approx 240 \text{ mJ/cm}^2$. Espectros de extinção foram tomados após 0, 1, 2 e 5 minutos de bombeamento.

O deslocamento do máximo da banda de plasmon para o azul se deve à formação de nanoesferas de ouro, cuja banda de plasmon é centralizada em 400 nm.

A quebra das nanocascas representa diminuição da eficiência da realimentação no laser aleatório e compromete a operacionalidade do mesmo. Esse efeito seria minimizado utilizando um corante que pudesse ser bombeado em comprimentos de onda menores, distanciando-se da ressonância do plasmon, mas que emitisse em ressonância com a banda de plasmon. Ou ainda variando a razão entre o diâmetro do núcleo e espessura da casca de modo a deslocar a banda de plasmon para o vermelho.

No entanto, a ausência de um corante com tais características e a limitação no tempo impediram que testes mais cautelosos pudessem ser realizados para esse fim.

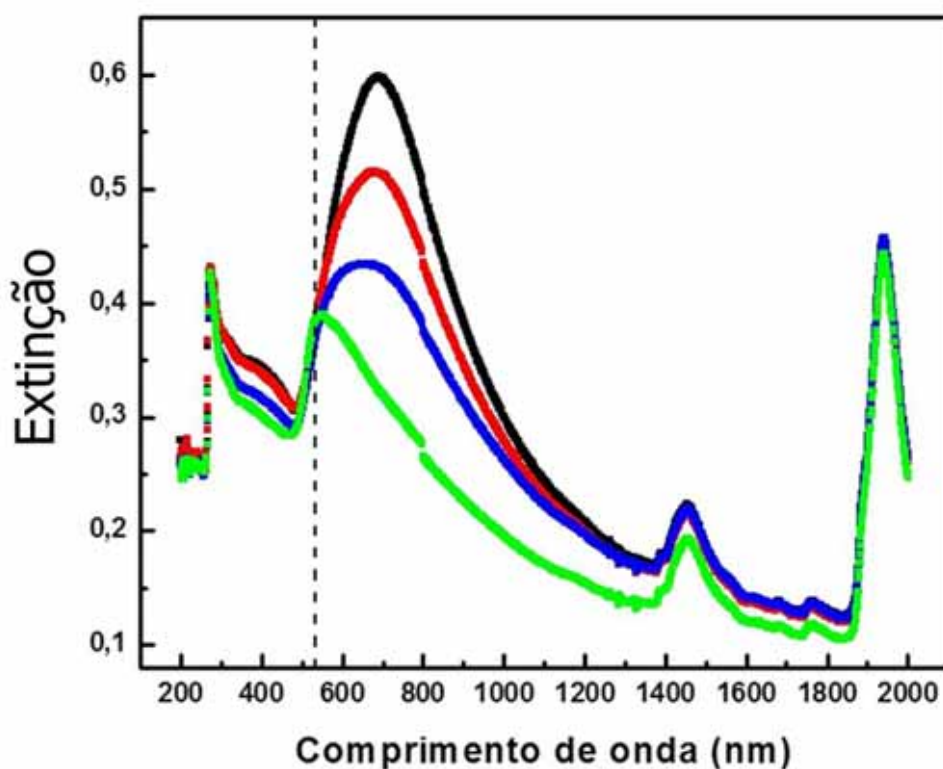


Figura 3.15 A excitação da amostra, com um laser em 532 nm (linha tracejada), é absorvida pelas nanocascas ocasionando aquecimento e quebra das mesmas, o que pode ser visto nitidamente pela mudança na curva de absorção das partículas. As linhas preta, vermelha, azul e verde representam os espectros de extinção das nanocascas em etanol, resultantes de tempos de exposição de 0, 1, 2 e 5 minutos, respectivamente

CAPÍTULO 4

Lasers de Mie

4.1 Introdução

Partículas dielétricas de dezenas de micrômetros estão acima do limite de difração da luz, sendo capazes de confinar o campo eletromagnético. Esse confinamento pode ser tratado de modo heurístico através da óptica geométrica considerando um feixe propagante dentro de uma partícula de índice de refração n_1 , envolta por um meio com índice de refração n_2 , com $n_1 > n_2$. Podemos então determinar, a partir da lei de Snell, um ângulo de incidência crítico a partir do qual o feixe sofre reflexão interna total

$$\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

Para determinadas geometrias, como cilindros, esferas ou elipsóides, conseguimos reflexão interna total sucessiva, aprisionando o feixe em trajetórias fechadas dentro da estrutura [Figura 4.1], ou seja, nessas partículas a interface com o meio atua como espelhos formando uma cavidade óptica. Quando em presença de um meio de ganho, esse confinamento pode ser utilizado como mecanismo de realimentação para a amplificação do campo e operação tipo laser.

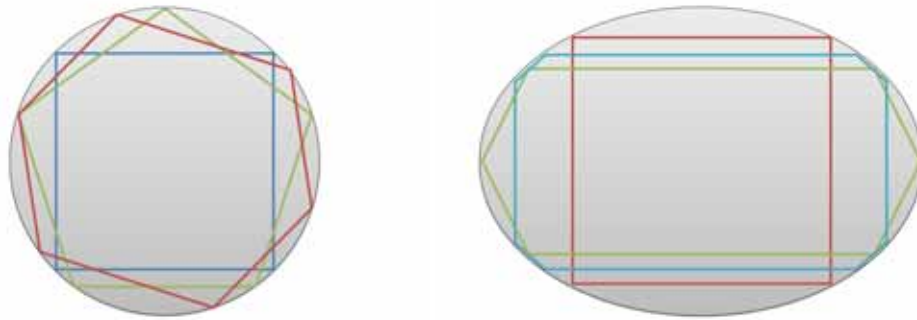


Figura 4.1 Representação esquemática dos modos dentro de microestruturas de seção transversal circular ou elíptica. A luz se propaga ao longo da superfície da partícula a partir de reflexões internas totais.

Microcavidades ópticas das mais diferentes composições e morfologias [Figura 4.2] têm sido estudadas extensivamente nos últimos anos, atraindo atenção tanto para a física fundamental [34, 35, 36, 37] quanto para a aplicada [38, 39, 40].

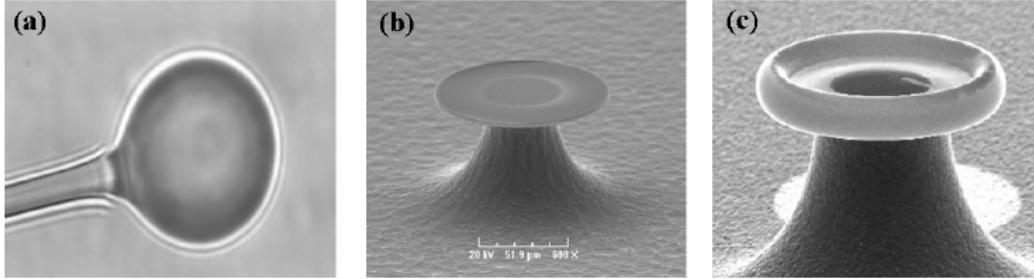


Figura 4.2 Três dos tipos mais comuns de microrressoadores (a) uma microesfera; (b) um microdisco; (c) um microtoróide. Os ressoadores mostrados na figura são de algumas dezenas de micrometros [41].

As microcavidades de geometria esférica, em particular, podem ser descritas analiticamente através da teoria de Mie, Debye e Lorentz [22], que trata o problema do espalhamento de uma onda plana após incidir em uma esfera dielétrica. Essa teoria ficou conhecida simplesmente como teoria de Mie e as micropartículas com essa geometria são chamadas de ressoadores de Mie.

Neste capítulo iremos investigar as principais características de um laser de Mie, estudando aspectos teóricos e experimentais, utilizando para isso, microesferas de sílica de $\approx 70 \mu m$, contendo rodamina 6G no seu interior. As partículas foram sintetizadas em nosso grupo utilizando a técnica de hidrólise ácida, que será descrita posteriormente com mais detalhes.

4.2 Efeito Purcell

Na presença de uma cavidade óptica, as propriedades radiativas de átomos ou moléculas são alteradas significativamente. Isso ocorre porque, após uma volta completa na cavidade, determinadas frequências de emissão sofrem interferência construtiva e outras sofrem interferência destrutiva e, como resultado, temos a amplificação das frequências ressonantes com a cavidade e inibição das não ressonantes. Esse efeito é conhecido como Efeito Purcell [42] e a seleção das frequências de emissão pode ser quantificada utilizando a regra de ouro de Fermi, que nos diz que a taxa de transição radiativa de um átomo ou molécula, de um estado i para um estado f , é dada por [43]:

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |M|^2 \rho(\omega), \quad (4.1)$$

onde

$$M = \langle f | H' | i \rangle = \langle f | (-\vec{p} \cdot \vec{E}) | i \rangle \quad (4.2)$$

é o elemento de matriz que descreve o efeito da perturbação causada pela onda eletromagnética nos elétrons e $\rho(\omega)$ é a densidade de estados conjunta, ou seja, o número de estados por unidade de volume disponíveis para a transição de um fóton com energia $\hbar\omega$.

A densidade de estados permitida no espaço livre (ρ_0) pode ser obtida através da quantização de Bohr-Sommerfeld [21] sendo escrita como

$$\rho_0(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega. \quad (4.3)$$

Ou seja, $\rho_0(\omega)$ é contínuo e cresce quadraticamente com a frequência e consequentemente, da equação (4.1), temos que no espaço livre $W_{i \rightarrow f} \propto \omega^2$.

Já para uma cavidade óptica do tipo Fabry-Perot [Figura 4.3], por exemplo, temos que a condição para interferência construtiva é dada por:

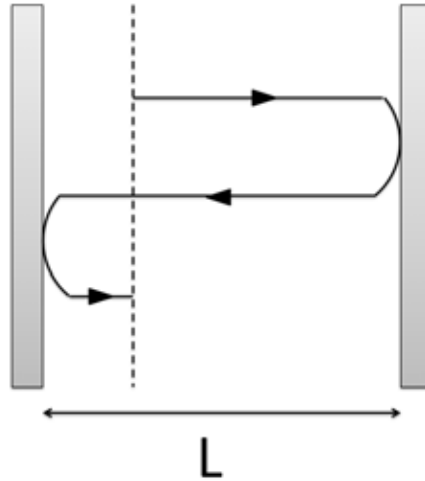


Figura 4.3 A cavidade tipo Fabry-Perot é o tipo mais comum de cavidade óptica e consiste de dois espelhos paralelos separados pela distância L . Uma volta completa nessa cavidade consiste em percorrer uma distância $2L$.

$$\omega = \frac{2\pi}{\lambda} c = x \frac{\pi c}{L}, \quad (4.4)$$

onde x é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da luz na cavidade e c é a velocidade da luz. Então, os estados permitidos na cavidade são discretos, dados por funções delta, e separados entre si por uma distância de $\Delta\omega_{x,x+1} = \frac{\pi c}{L}$.

Para as frequências não ressonantes, $\rho(\omega) = 0$ e portanto, aplicando na equação (4.1), temos que $W_{i \rightarrow f} = 0$, ou seja, a emissão espontânea de átomos ou moléculas em tais frequências é inibida pela cavidade óptica.

Além disso, supondo que os modos permitidos tenham uma degenerescência D e que as funções delta sejam espectralmente alargadas pela quantidade $\delta\omega \approx \frac{1}{\tau}$ onde τ é o tempo de decaimento característico da cavidade, então podemos esperar que:

$$\text{Número de estados com frequência } \omega = \rho(\omega)V \approx \frac{D}{\delta\omega} \quad (4.5)$$

onde V é o volume da cavidade.

Voltando para a equação (4.1), vemos que ao migrarmos do espaço livre para uma cavidade óptica a taxa de transição dos átomos ou moléculas para as frequências ressonantes ω_0 são engrandecidas por um fator K tal que

$$K = \frac{\rho(\omega_0)}{\rho_0(\omega_0)} \quad (4.6)$$

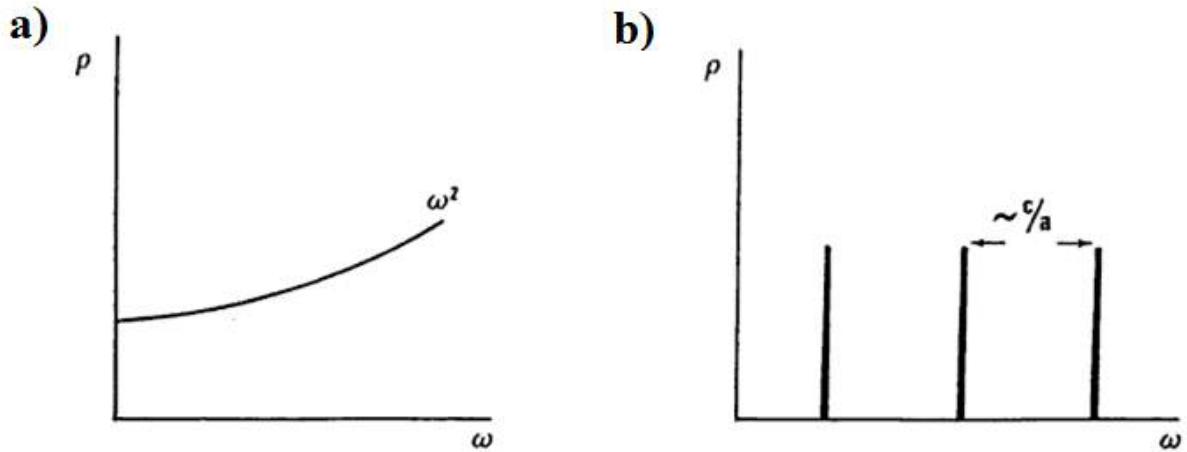


Figura 4.4 Densidade de estados para: a) um meio estendido; b) uma cavidade óptica de dimensão linear a [43].

Combinando as equações (4.3), (4.5) e (4.6) obtemos

$$K \approx \frac{D\lambda^3}{8\pi V} \frac{\omega_0}{\delta\omega}, \quad (4.7)$$

onde $\frac{\omega_0}{\delta\omega}$ é chamado fator de qualidade, Q , da cavidade. Esse fator é um parâmetro adimensional relacionado com as perdas no ressoador. Em outras palavras, Q é a razão entre a energia armazenada e a energia perdida em um ciclo do ressoador. Sistemas com alto Q são osciladores fracamente amortecidos.

As principais contribuições para a limitação do fator de qualidade são dadas por difração (Q_{dif}), rugosidades ou inomogeneidades na superfície (Q_{sup}) e perdas no interior da cavidade devido a espalhamento Rayleigh em nanoestruturas existentes no interior da esfera ou absorção (Q_{int}) [44].

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{dif}} + \frac{1}{Q_{sup}} + \frac{1}{Q_{int}}. \quad (4.8)$$

4.3 Modos de Galeria de Sussurros

No tópico anterior, tratamos do efeito Purcell aplicado ao caso de um interferômetro de Fabry-Perot. Esse efeito é intrinsecamente dependente da morfologia da cavidade e os modos ressonantes podem ser alterados significativamente com as dimensões, geometria ou índice de refração da cavidade.

Uma cavidade esférica ilustra o confinamento do campo eletromagnético em três dimensões. Os modos ressonantes são chamados Modos de Galeria de Sussurro ("*Whispering Gallery Modes*") em alusão à observação de Lord Rayleigh de que ondas acústicas (sussurros) emitidas em um ponto no domo da catedral de Saint Paul se propagavam ao longo das paredes e circulavam o domo muitas vezes, podendo ser ouvidas em qualquer outro ponto do perímetro [45].

A obtenção dos modos ressonantes consiste na solução da equação de onda de Helmholtz [equação (4.9)] com condições de contorno dadas pela superfície da esfera.

$$\{\nabla^2 + \mu\epsilon\omega^2\} \left\{ \begin{matrix} E \\ B \end{matrix} \right\} = 0. \quad (4.9)$$

Expandindo o campo em harmônicos esféricos e impondo a continuidade das componentes tangenciais dos campos elétrico e magnético na superfície, obtemos as seguintes equações características [46]:

- Para os modos transversais elétricos (TE):

$$\frac{[mj_n(mx)]'}{j_n(mx)} = \frac{[xh_n^{(1)}(x)]'}{h_n^{(1)}(x)}, \quad (4.10)$$

- Para os modos transversais magnéticos (TM):

$$\frac{[mj_n(mx)]'}{m^2 j_n(mx)} = \frac{[xh_n^{(1)}(x)]'}{h_n^{(1)}(x)}, \quad (4.11)$$

onde m é a razão entre os índices de refração da partícula e do meio, $j_n(x)$ são as funções de Bessel esféricas, $h_n^{(1)}(x)$ são as funções de Hankel esféricas de primeira ordem e x é o parâmetro de tamanho dado por:

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda}, \quad (4.12)$$

onde a é o raio da esfera e λ é o comprimento de onda do campo eletromagnético na cavidade.

Essa equação é equivalente à equação (4.4) para o interferômetro de Fabry-Perot, com o tamanho da cavidade dado por $2\pi a$ mas agora x não precisa assumir valores inteiros e apenas um conjunto discreto de valores de x , que satisfazem as equações (4.10) e (4.11), correspondem aos modos ressonantes. Esses valores são indexados por $x_{n,l}$, onde n e l são respectivamente o número do modo e o número de ordem.

O número do modo (n) está associado à ordem das funções esféricas de Bessel e Hankel nas equações características e indica o número de máximos da distribuição de energia do modo na direção polar. A cada número n corresponde uma equação característica particular da esfera e cada solução de uma dada equação está associada a uma ordem (l). Esse número de ordem nos dá o número de máximos dentro da esfera na direção radial. Os modos com $l = 1$ são localizados próximos à interface enquanto que modos de mais alta ordem ocupam regiões cada vez mais distantes da superfície [35], como representado na figura 4.5.

Existe ainda um outro índice associado à dependência dos modos na direção azimutal mas na simetria esférica esses modos são degenerados.

Após uma série de aproximações, obtém-se que a separação entre os modos, em parâmetros de tamanho, entre modos de mesma ordem e polarização é dada por [47, 48]:

$$x_{n+1,l} - x_{n,l} \sim \frac{\tan^{-1} \rho}{\rho}, \quad (4.13)$$

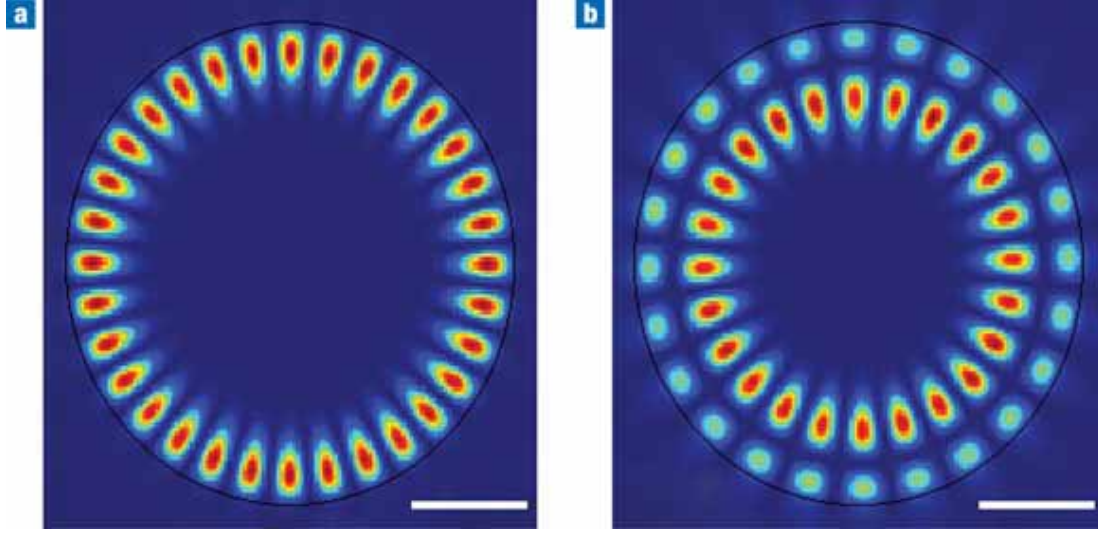


Figura 4.5 Distribuição de densidades de campo em um microdisco. a) Modo de galeria de sussuro de primeira ordem em 418 nm; b) Modo de galeria de sussuro de segunda ordem em 428 nm. Vermelho corresponde a maiores densidades de campo e azul a menores densidades. O círculo preto indica o limite do microdisco. [38]

e a separação entre ressonâncias de um mesmo número de modo e polarização mas ordens adjacentes é de

$$x_{n,l} - x_{n,l+1} \sim \frac{\pi}{\rho}, \quad (4.14)$$

onde $\rho = (m^2 - 1)^{1/2}$.

4.4 Experimento

4.4.1 Preparação de microesferas de sílica dopadas com rodamina 6G

Para o estudo dos lasers de Mie precisamos de esferas micrométricas, que apresentem ganho, e que sejam constituídas de um material transparente para o comprimento de onda com o qual iremos fazer a excitação. Foram escolhidas então microesferas de sílica dopadas com rodamina 6G (Rh6G). Os atrativos da rodamina como meio de ganho foram apresentados na seção 1.3.

Já a sílica foi escolhida como hospedeira por se tratar de um material transparente em todo o espectro de luz visível e com um grande gap óptico ($\approx 8eV$), o que reduz consideravelmente a fotodegradação do corante [31] tendo em vista que seria necessária a absorção de 4 fótons para a produção dos radicais livres que atacam o corante. Essa absorção multifotônica tem uma probabilidade de ocorrer bem menor do que no TiO_2 , por exemplo, cujo gap óptico é de apenas $\approx 3eV$.

O encapsulamento das moléculas de Rh6G dentro das partículas contribui ainda para a diminuição da degradação que ocorre quando o corante está exposto ao ar.

As partículas de sílica com rodamina foram sintetizadas por Antônio Marcos Brito-Silva e por Édwin R. C. Milet através de uma técnica conhecida como hidrólise ácida. A rota de síntese é apresentada a seguir:

1. Foi preparada uma solução aquosa de ácido acético adicionando 5,72 ml de ácido em 1,8 ml de água;
2. Sob agitação magnética foram adicionados 6,0 mg de rodamina 6G à solução aquosa de ácido acético;
3. São adicionados à mistura 5,58 ml de tetraetilortossilicato ($Si(OC_2H_5)_4$ - TEOS) e a solução é deixada sob agitação magnética (550 rpm) por 30 minutos;
4. Em seguida, as partículas de sílica formadas são imediatamente filtradas e lavadas com 20 mL de uma solução de etanol e acetona (50:50) por 5 (cinco) vezes e colocadas em uma estufa a 110 °C por 24 horas.

Como resultado, obtemos um pó seco de cor alaranjada sob luz visível. Esse pó é constituído de microesferas de sílica de $\approx 70 \mu m$ que luminescem na cor amarela quando submetidas a luz ultravioleta [Figura 4.6].

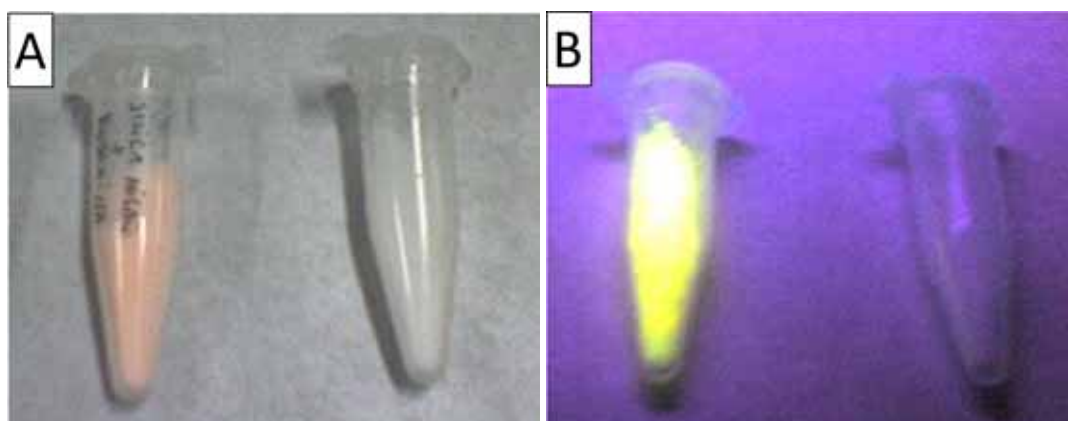


Figura 4.6 Nas imagens acima temos duas amostras preparadas através da técnica de hidrólise ácida. Ambas as amostras foram preparadas utilizando a rota de síntese apresentada acima mas no eppendorf da direita não foi adicionada a rodamina 6G à solução aquosa de ácido acético. A) Amostras iluminadas com luz branca; B) amostras iluminadas com luz UV. A amostra com corante apresenta grande luminescência no amarelo.

4.4.2 Manipulação das esferas

Nos experimentos descritos a seguir, precisamos excitar as esferas individualmente e coletar a emissão das mesmas e, para tal, é necessário isolar a micropartícula e imobilizá-la em uma estrutura que permita manuseá-la para a inserção nos aparatos experimentais.

A primeira abordagem utilizada com este fim foi a utilização de um filme fino de cianoacrilato (super cola) em uma lamínula de microscópio. O filme foi preparado por uma técnica conhecida como *Spin Coating* onde, em resumo, uma porção de cola é colocada sobre a lamínula e a mesma é rotacionada a uma alta velocidade expelindo o excesso do fluido. A micropartícula (já previamente separada) é imediatamente lançada sobre o filme, aderindo ao mesmo. Amostras com esferas de $\approx 400 \mu m$ foram preparadas de modo satisfatório com essa abordagem. No entanto, o baixo controle sobre o lançamento das partículas faz com que muitas delas sejam envoltas com a cola, comprometendo a amostra.

Uma nova técnica foi desenvolvida utilizando pontas de cobre ou tungstênio. Os fios metálicos são afinados em hidróxido de potássio através de uma reação eletrolítica formando pontas de poucas dezenas de micrômetros. Essas pontas são então presas ao cantiléver de um microscópio confocal, com posição controlada por software em XYZ. Utilizando o mesmo microscópio, selecionamos a microesfera a ser aprisionada e, após adicionar cimento de fosfato de zinco à ponta, aproximamos o cantiléver com os controladores até que o fio toque a esfera. Após cerca de 15 minutos a curagem do cimento já estava completa [Figura 4.7]. Este cimento é obtido misturando-se pós de óxidos de zinco e de magnésio com um líquido constituído basicamente de ácido fosfórico, água e tampões e pode ser obtido em lojas especializadas de produtos odontológicos.

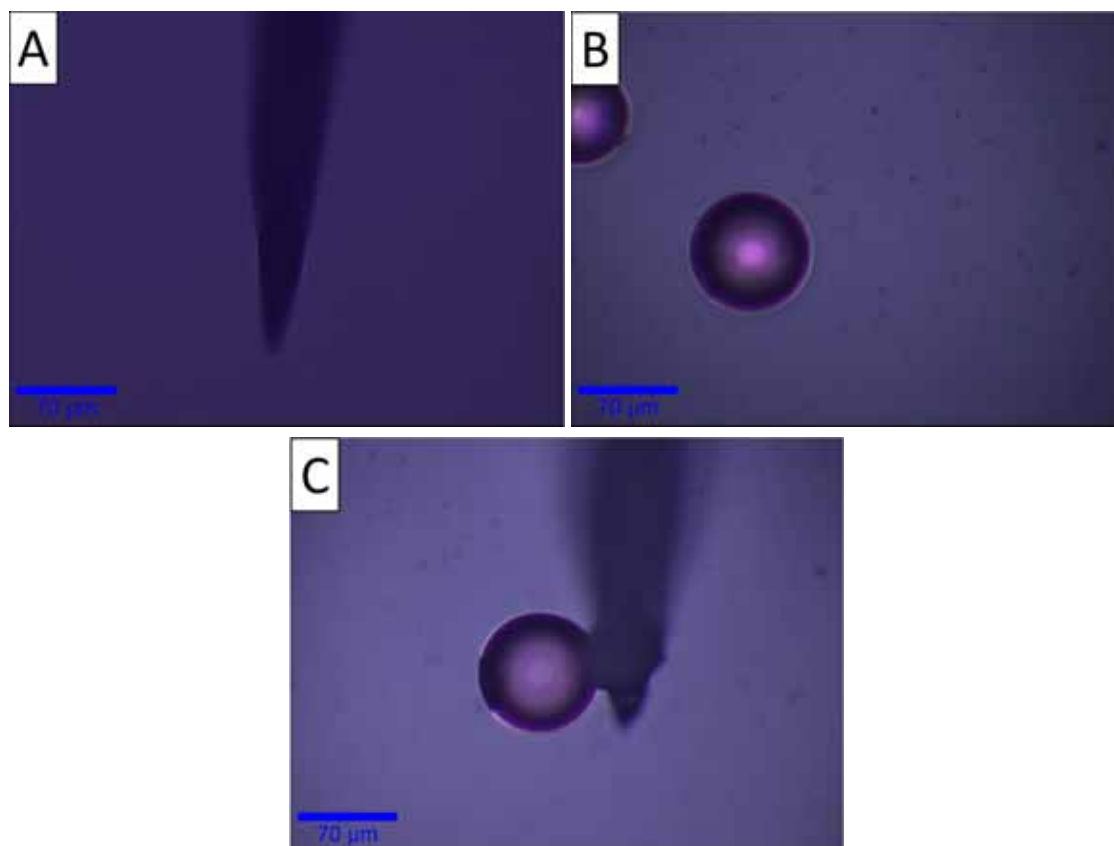


Figura 4.7 Técnica de aprisionamento das esferas de sílica. Após afinar a ponta de cobre por reação eletrolítica (A) e escolher a esfera a ser aprisionada (B), afixamos a esfera à ponta utilizando cimento de fosfato de zinco (C)

4.4.3 Aparato experimental

Para a excitação e detecção da emissão das micropartículas de sílica dopadas, utilizamos o seguinte aparato [Figura 4.8]:

O segundo harmônico do feixe de um laser de Nd:YAG (532 nm, 5 ns, 1 Hz) é focalizado por uma lente com distância focal de 1 cm sobre a amostra. A cintura do feixe sobre a amostra é de $\approx 4,6 \mu\text{m}$, medido através da técnica da ponta da faca [49]. A posição da esfera é controlada micrometricamente por transladores em XYZ e monitorada com uma câmera CCD acoplada a um telescópio.

A emissão da esfera é então coletada por um par de lentes e focalizada sobre o espectrômetro SpectraPro 300i. Tal espectrômetro apresenta resolução de $\approx 0,05 \text{ nm}$ e é sincronizado ao laser para a realização de medidas *single-shot*.

Um filtro de rejeição para 532 nm é utilizado na entrada do espectrômetro para cortar o sinal de bombeamento que venha a ser transmitido pela esfera ou espalhado nos demais componentes do aparato.

Os resultados obtidos com tal configuração são apresentados a seguir.

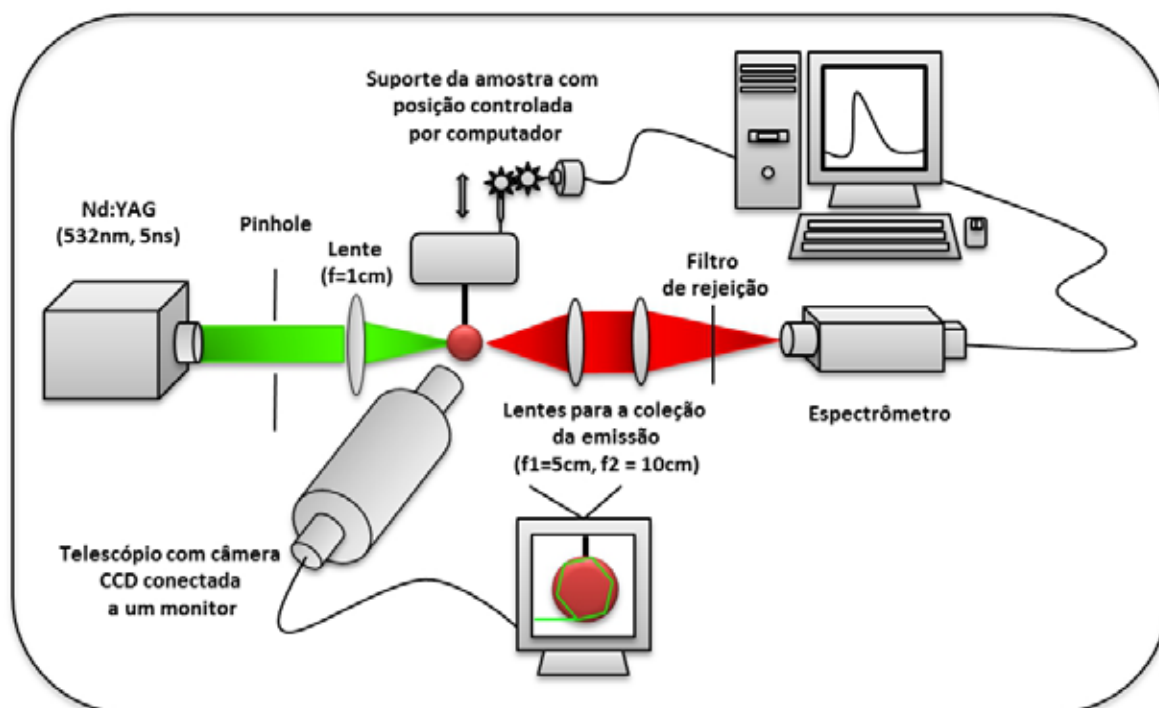


Figura 4.8 Aparato experimental utilizado para as medidas de emissão das microesferas de sílica.

4.4.4 Resultados e conclusões

Embora já tivéssemos verificado a luminescência do corante inserido nas partículas de sílica, era necessário verificar que tal microestrutura era capaz de operar como laser. Para tal, bombeamos uma partícula de sílica de $\sim 400 \mu m$ de diâmetro, fixada em uma lamínula de microscópio utilizando uma montagem idêntica à da figura 3.8. A esfera foi iluminada por completo por um laser de Nd:YAG (532 nm, 8 ns, 1 Hz) com cintura de $\approx 500 \mu m$. Como resultado, obtivemos as seguintes curvas de intensidade e largura a meia altura do espectro de emissão em função da fluência de bombeamento [Figura 4.9]:

A mudança na inclinação da curva de intensidade e a inflexão da curva de largura a meia altura são características de uma emissão tipo laser, à qual atribuímos como "*feedback*" as múltiplas reflexões do feixe na interface sílica-ar. O estreitamento do espectro de $\approx 44 \text{ nm}$ para $\approx 5 \text{ nm}$ é destacado na figura 4.9.C.

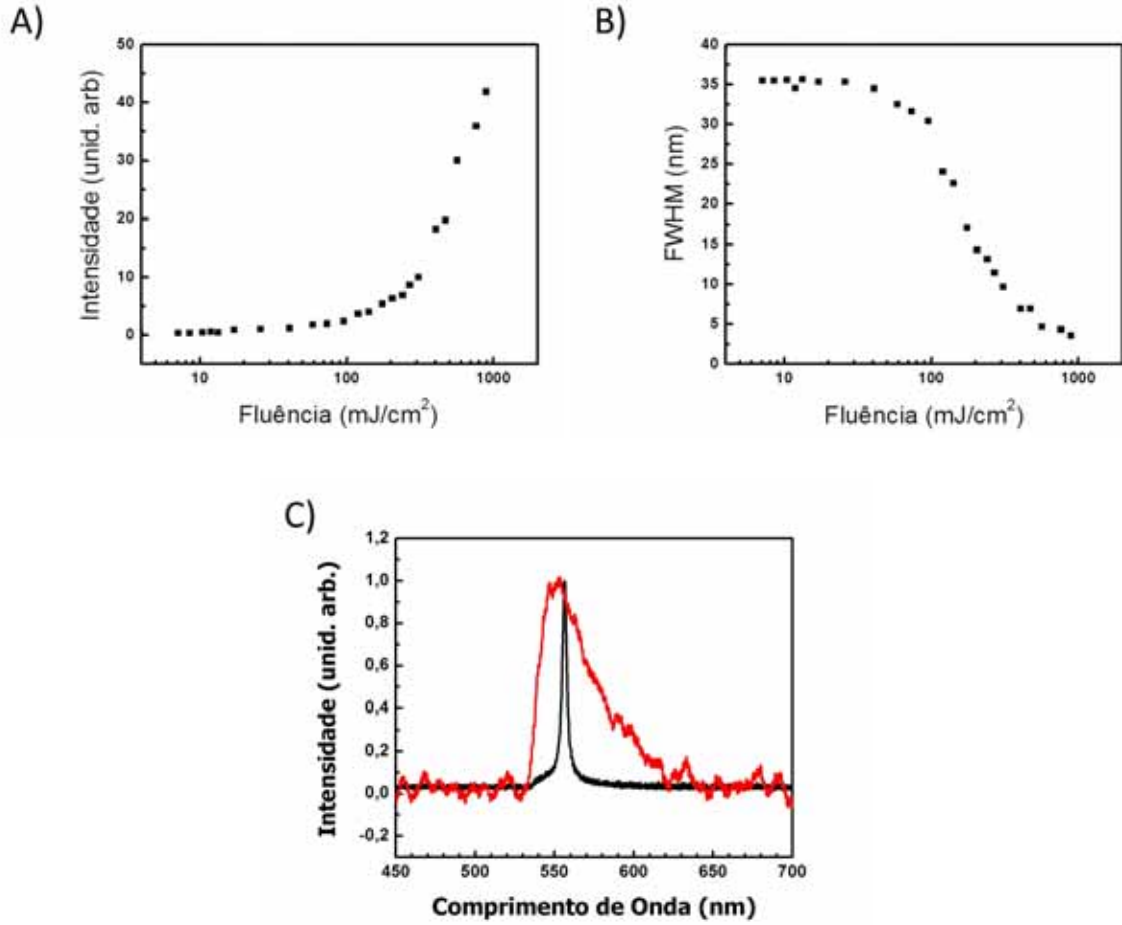


Figura 4.9 Curvas de (A) intensidade e (B) largura a meia altura do espectro de emissão de uma partícula de sílica com $\sim 400 \mu\text{m}$ em função da fluência de bombeamento; (C) Espectros de emissão abaixo (vermelho) e acima (preto) do limiar de operação tipo laser.

Medidas de intensidade de emissão em função da posição de bombeamento em tal partícula foram realizadas utilizando o aparato apresentado na seção 4.4.3. A esfera é bombeada no equador e sua posição em relação ao feixe é variada por um translador conectado a um motor de passo. Como resultado, vemos que a intensidade emitida é consideravelmente maior ao bombearmos a esfera com um feixe tangenciando-a, assim como o espectro de emissão também é mais estreito nessa configuração [Figura 4.10]. Isso se deve ao fato de que, ao nos afastarmos de uma posição de bombeamento frontal (aqui definida como a posição $0 \mu\text{m}$), aumentamos

o ângulo do feixe incidente sobre a esfera e consequentemente o ângulo do feixe transmitido [Figura 4.11] e, com isso, aumentamos a refletividade da interface sílica-ar, diminuindo as perdas na cavidade óptica. Essa mudança de ângulo ocasiona ainda um aumento na trajetória percorrida pelo feixe dentro da esfera e consequentemente no ganho.

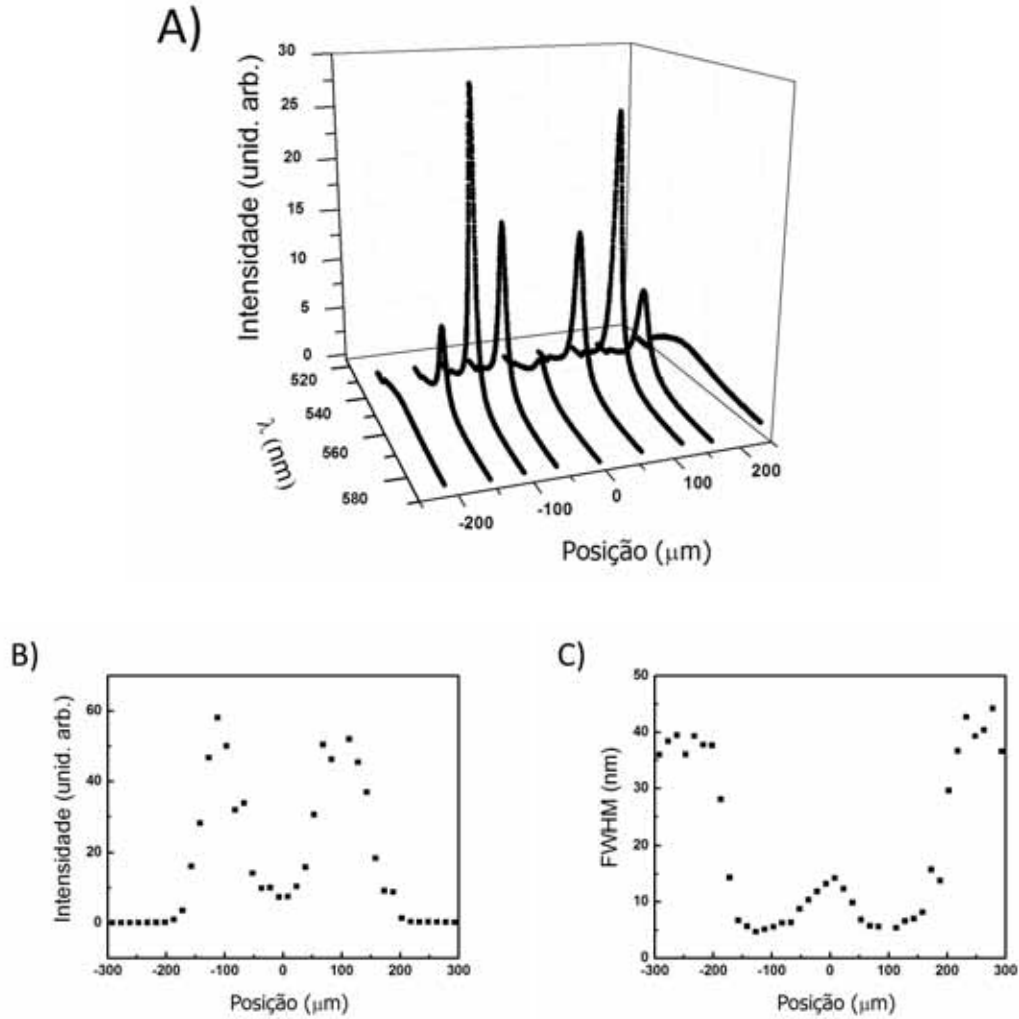


Figura 4.10 A maior contribuição para a emissão da microesfera ocorre para as moléculas situadas próximas à superfície. Em (A) vemos os espectros de emissão em função da posição de bombeamento. A posição $0 \mu\text{m}$ corresponde a um bombeamento frontal. Em (B) e (C) destacamos respectivamente as intensidades e larguras a meia altura desses espectros.

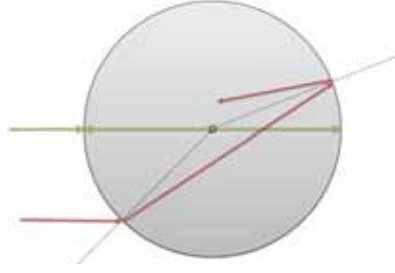


Figura 4.11 Representação do aumento do ângulo de reflexão em função do distanciamento da incidência normal.

Então, a maior contribuição para a obtenção do laser deve-se às moléculas situadas próximas à superfície da esfera. O confinamento da luz (tanto de bombeamento quanto de luminescência) pode ser observado na figura 4.12.

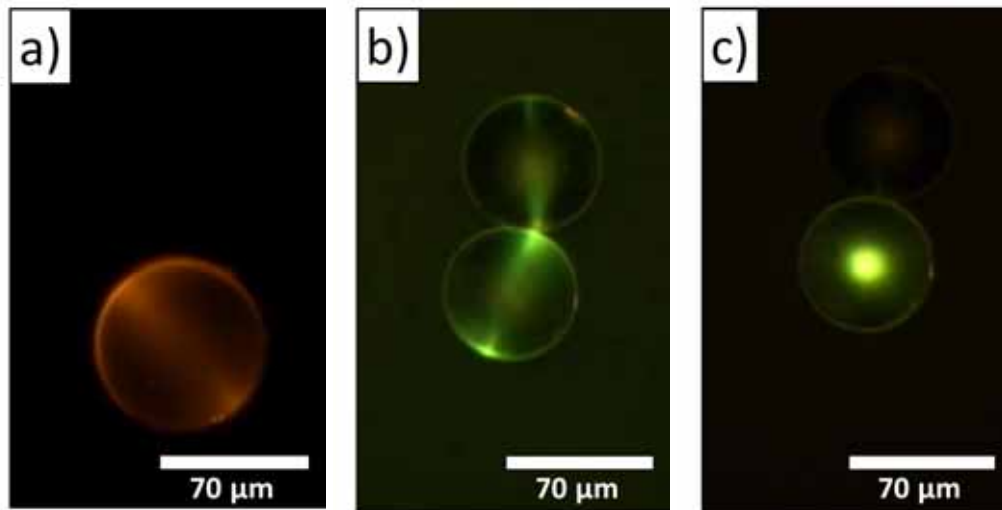


Figura 4.12 Vista superior das esferas bombeadas com um laser CW (520 nm). O feixe incide sobre as esferas com vetor de onda apontando de cima para baixo, perpendicularmente ao plano da foto. Em (A) e (B) as esferas são bombeadas tangencialmente e o feixe fica então confinado na partícula. Em (B) vemos ainda a onda evanescente da primeira esfera acoplando com uma segunda esfera vizinha a ela. Em (C) incidimos o feixe perpendicularmente à superfície e não pudemos ver o confinamento do campo.

Para uma esfera com $\approx 400 \mu m$, de acordo com as equações (4.12) e (4.13), a separação entre modos de mesma ordem e polarização seria de $\approx 11,5 \times 10^{11} Hz$ podendo ainda existir entre tais, outros modos de diferentes ordens. Como o espectrômetro utilizado neste trabalho tinha resolução de apenas $\approx 3 \times 10^{11} Hz$ não conseguimos distinguir as frequências ressonantes, e portanto observamos na figura 4.9 um espectro de emissão contínuo, equivalentemente à emissão do corante no espaço livre.

O efeito Purcell fica evidenciado quando diminuimos as dimensões da esfera. Utilizando

uma esfera de $\approx 85,3 \mu\text{m}$ de diâmetro, a separação entre os modos ressonantes cresce por um fator 5 e os modos podem ser identificados, conforme é apresentado na figura 4.13.

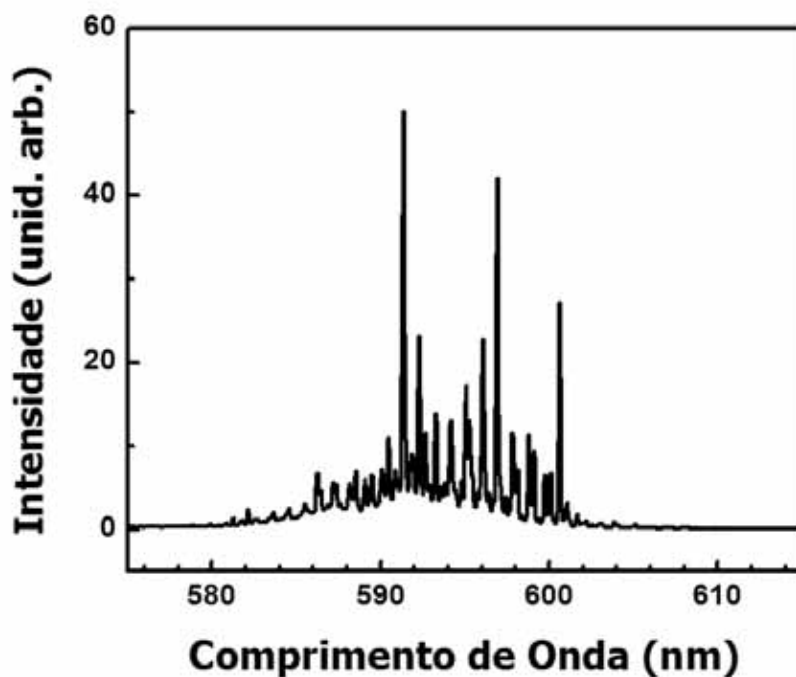


Figura 4.13 Observação dos modos de galeria no espectro de emissão da rodaminha confinada em uma esfera de sílica de $\approx 85,3 \mu\text{m}$ de diâmetro.

Comparando as figuras 4.9 e 4.13, verificamos uma diferença na região de emissão das partículas de $\approx 400 \mu\text{m}$ e $\approx 85,3 \mu\text{m}$, o que se deve, provavelmente, a uma diferença na concentração de rodaminha no interior das mesmas. Ambas as partículas foram obtidas em um mesmo processo de síntese, nos quais se formam esferas de diferentes diâmetros, mas as esferas menores apresentam modos de emissão em comprimentos de onda maiores, indicando que mais moléculas de rodaminha por unidade de volume foram agregadas a tais partículas.

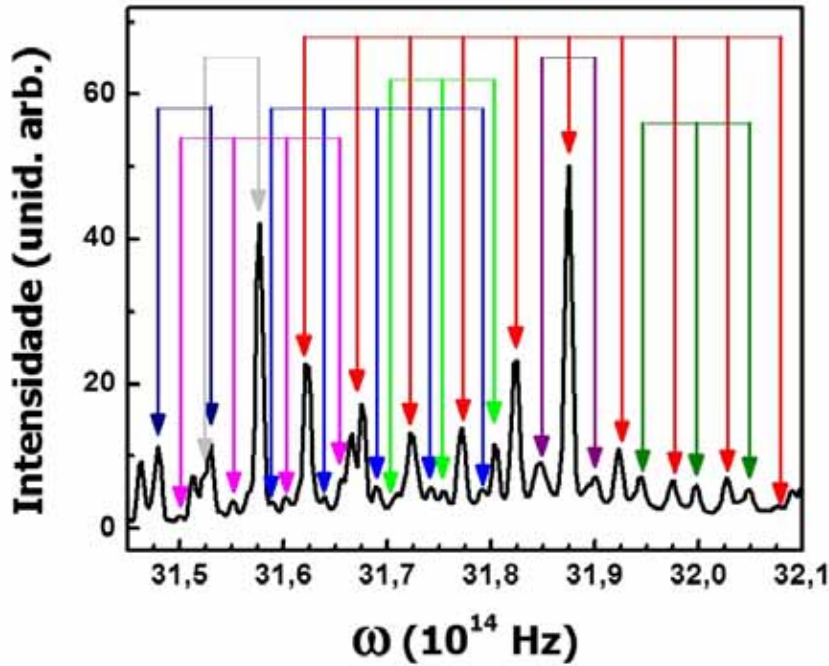


Figura 4.14 No domínio da frequência, os modos de galeria apresentam-se em grupos ("*clusters*") e dentro de um mesmo cluster os modos são equidistantes.

Analisando o espectro da figura 4.13 vemos que tais modos aparecem em conjuntos [Figura 4.14], que representam modos ressonantes de mesma ordem e polarização mas com diferentes números de modo. Dentro de um mesmo conjunto, modos consecutivos estão separados por $\approx 51 \times 10^{11} \text{ Hz}$ o que está em boa concordância com o valor esperado de $\approx 54 \times 10^{11} \text{ Hz}$ e, tendo em vista que as frequências ressonantes dependem da morfologia da cavidade, elas devem ser independentes do campo incidente. Excitando a esfera ora com um feixe tangencial e ora com um feixe normal à superfíciel, por exemplo, vemos que embora haja uma variação nas intensidades dos modos, não há uma alteração na posição espectral dos mesmos [Figura 4.15].

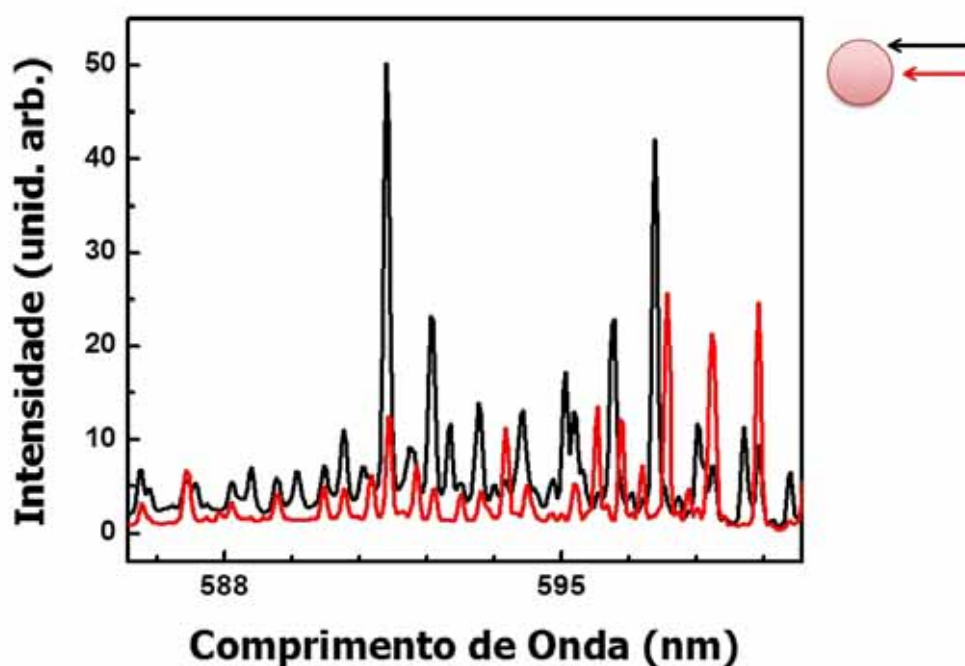


Figura 4.15 Espectros de emissão da rodamina na microesfera quando a partícula é bombeada frontalmente (vermelho) ou tangencialmente (preto).

O limiar de operação tipo laser pode ser obtido tomando a intensidade de cada pico de emissão nas diferentes fluências de bombeamento. Vemos que, embora os diferentes modos de emissão apresentem um comportamento diferente para o feixe bombeando a esfera tangencialmente ou normal à superfície, [Figura 4.16.a e 4.16.b], o comportamento predominante é de uma maior eficiência para o bombeamento tangencial, o que pode ser visto tanto na figura 4.15 quanto integrando-se a área sob os espectros para as diferentes fluências de bombeamento nas duas posições do feixe [[Figura 4.16.c], o que está de acordo com a análise feita na figura 4.10.

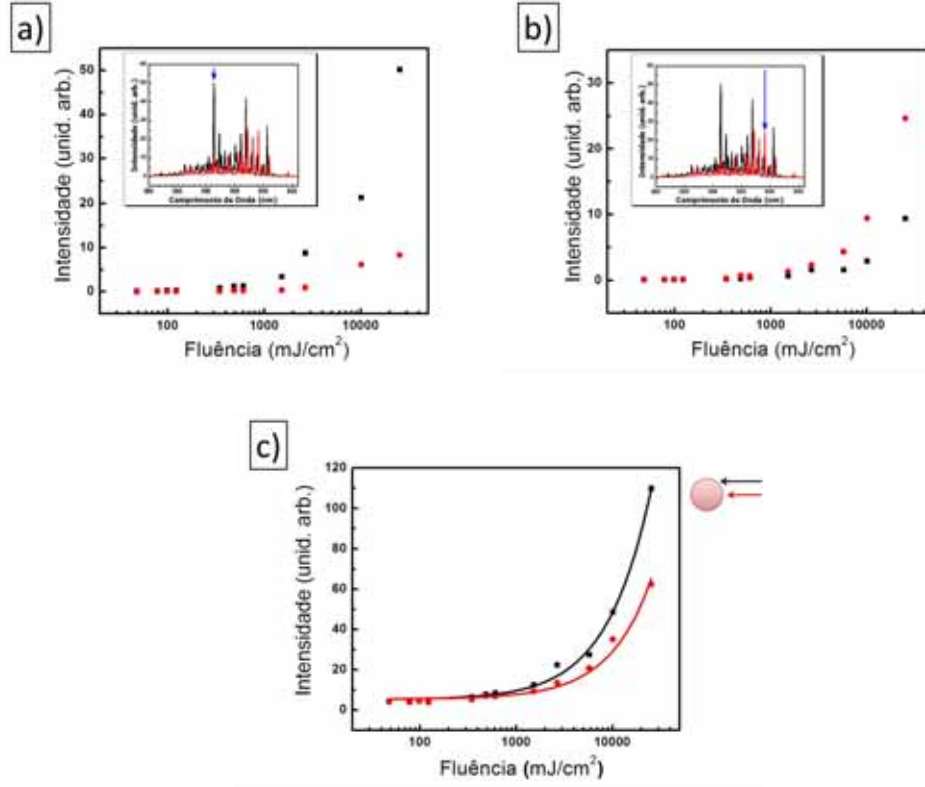


Figura 4.16 Limiar de operação para os modos em a) 591,356 nm e b) 599,097 nm e integração da área sob os espectros para o bombeamento tangencial (quadrados pretos) e com o bombeamento normal à superfície (círculos vermelhos). O bombeamento tangencial à partícula excita os modos da cavidade de modo mais eficiente resultando em um laser com limiar de operação mais baixo do que o obtido com um bombeamento normal à superfície.

Analisando agora o fator de qualidade dessa microcavidade, temos, da equação (4.8) que

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{dif}} + \frac{1}{Q_{sup}} + \frac{1}{Q_{int}}. \quad (4.15)$$

Para esferas suficientemente grandes, as perdas por difração são muito pequenas. Para esferas com $D/\lambda = 9$, onde D é o diâmetro da esfera e λ é o comprimento de onda da luz no meio, $Q_{dif}^{-1} \approx 10^{-5}$. Se $D/\lambda = 18$, essa perda já se reduz para $Q_{dif}^{-1} \approx 10^{-11}$ [44]. Para a nossa esfera $D/\lambda \approx 143$ e portanto as perdas por difração devem ser desprezíveis.

$$Q_{dif}^{-1} \approx 0. \quad (4.16)$$

A redução no fator de qualidade devido a espalhamentos ou inomogeneidades na superfície, por sua vez, é dada por:

$$Q_{sup}^{-1} \approx \frac{16\pi^5 \sigma^2 m^2 l^{5/2}}{3\lambda^2 n^{10/3}}, \quad (4.17)$$

onde σ é a rugosidade da superfície, m é o índice de refração da esfera e n e l são respectivamente o número do modo e o número de ordem do campo eletromagnético na esfera.

Considerando uma rugosidade variando entre 50 nm e 500 nm, e tomando $m = 1,46$ (índice de refração da sílica,) $l = 1$ e $n \approx \frac{2\pi a}{\lambda}$ ficamos com:

$$10^{-6} \leq Q_{sup}^{-1} \leq 10^{-8}. \quad (4.18)$$

Já as perdas internas na microesfera com o corante devem ser dominadas pela absorção então temos que:

$$Q_{int}^{-1} \approx \frac{\alpha \lambda}{2\pi m}, \quad (4.19)$$

onde α é a atenuação por unidade de comprimento (L) no meio e é dada por

$$\alpha = 10 \log_{10} \left(\frac{W_{out}}{W_{in}} \right) \frac{1}{L}. \quad (4.20)$$

A transmitância (T) da rodamina 6G cm a uma concentração de 5×10^{-3} M em uma cubeta com $L = 1 \text{ mm}$ é de $T \approx 70\%$ em torno de 590 nm, então:

$$Q_{int}^{-1} \approx 1 \times 10^{-9} \quad (4.21)$$

Então, aplicando (4.16), (4.18) e (4.21) a (4.8) estimamos que o fator de qualidade da microcavidade deve ser compreendido entre 10^6 e 10^8 .

No entanto pudemos verificar no espectro modos com fator de qualidade entre 10^3 e 10^4 [Figura 4.17]. Isso se deve, provavelmente, devido à baixa resolução do sistema de detecção que nos impede de visualizar modos mais estreitos.

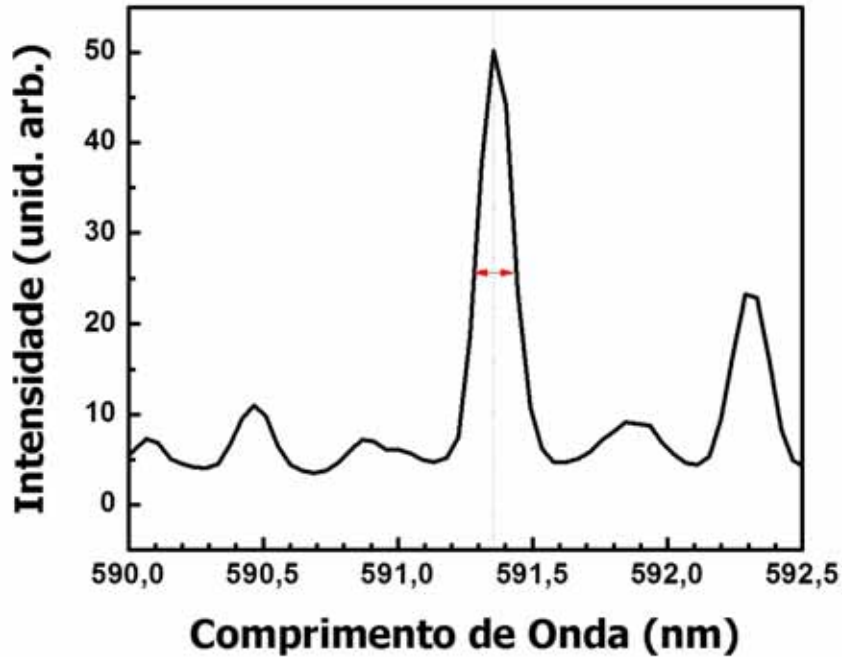


Figura 4.17 Fator de qualidade de um dos modos de emissão da micropartícula quando bombeado acima do limiar de operação tipo laser.

A partir da análise do fator de qualidade, Q , podemos retomar a análise da figura 4.14 e tratar do agrupamento dos modos de mesma ordem em determinada região do espectro, o que pode ser entendido analisando a eficiência da cavidade para os diferentes valores de l .

Analisando inicialmente os grupos individualmente, temos que como o principal mecanismo de perda em microestruturas como essa é o espalhamento e, de acordo com a equação 4.17, vemos que o mesmo escala com o quadrado do comprimento de onda. Então, quanto maior o comprimento de onda, para um mesmo l , maior o fator de qualidade da cavidade [Figura 4.18].

Experimentalmente, essa dependência de Q como o comprimento de onda nos dá que, para cada ordem existe um intervalo de frequências no qual os modos desta ordem são observados. Acima desse intervalo, a largura de linha do modo é muito grande e as perdas na cavidade tornam tais modos não eficientes. Abaixo desse intervalo, os modos tornam-se muito estreitos e uma limitação na resolução do sistema torna improvável a detecção de tais modos.

Além disso, esperamos que a dependência de Q_{sup} com o inverso de $l^{5/2}$ nos dê que quanto menor a ordem, l , do modo, maior será o espalhamento e, conseqüentemente, os modos de mais baixa ordem são os primeiros a serem observados no espectro.

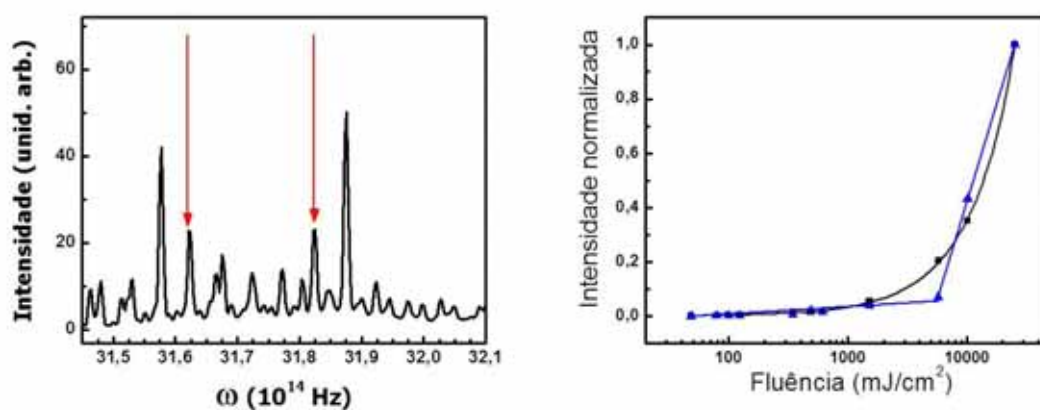


Figura 4.18 No gráfico a esquerda temos (em azul) a curva do limiar de operação para o pico de emissão em $\approx 31,62 \times 10^{14} \text{Hz}$ e em preto a curva para $\approx 31,82 \times 10^{14} \text{Hz}$ indicando que, para dois picos de emissão quaisquer de mesma ordem verificamos que aquele com maior comprimento de onda apresenta um limiar de operação mais íngreme, o que indica um maior fator de qualidade na cavidade, tal como esperado.

Considerações Finais

Nesse trabalho, visamos estudar lasers cuja realimentação é provida pelo espalhamento da luz no meio.

Na primeira etapa, estudamos a medida do livre caminho médio dos fótons em um meio espalhador não absorvedor utilizando a técnica do espalhamento retroativo coerente. Essa medida nos permite determinar a seção de choque de espalhamento das partículas no meio, o que, em muitos casos, não pode ser obtido analiticamente dado ao grande número de variáveis envolvidas no problema como: concentração das partículas no meio, tamanho e forma das partículas espalhadoras, contraste entre índices de refração entre as partículas e o meio etc. Os resultados obtidos apresentaram boa concordância com o esperado teoricamente.

Na segunda etapa, estudamos os lasers aleatórios e suas principais propriedades. Verificamos que a presença de uma nanocasca metálica nos centros espalhadores diminuem o limiar de operação do laser, o que é atribuído ao engrandecimento do fator de campo local e da seção de choque de espalhamento. Foi possível observar lasers operando com uma concentração de espalhadores até três ordens de grandeza menor do que normalmente é utilizado em lasers de corantes com espalhadores dielétricos.

A presença das nanocascas no *random fiber laser* também revelou uma diminuição no limiar de operação mas esse efeito foi bem menos pronunciado do que o verificado no laser aleatório convencional.

Embora os resultados preliminares fossem promissores, verificou-se a quebra das nanocascas ao bombear a amostra com fluências da ordem do limiar. Essa quebra compromete a operacionalidade dos lasers aleatórios e deve ser minimizada. Uma proposta inicial para contornar tal problema é a adoção de corantes com absorção em torno de 400 nm e emissão em torno de 700 nm. Dessa forma, diminuiríamos a absorção dos fótons de bombeamento, reduzindo a quebra das nanocascas e a emissão ressonante com a banda de plasmon aumentaria a seção de choque de espalhamento da mesma, diminuindo o limiar de operação do laser.

Outra possibilidade considerada foi a utilização de nanoprismas como centros espalhadores. Embora esses nanoprismas também sejam suscetíveis à quebra, espera-se que a amplificação do campo seja bem mais intensa do que nas nanocascas devido ao poder das pontas. Isso reduziria ainda mais o limiar de operação e nos permitiria trabalhar com fluências mais baixas. Esses prismas, tal como as nanocascas, apresentam sintonização da banda de plasmon.

Os nanoprismas já vêm sendo sintetizados pelo Jamil Saade, estudante de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Ciencia de Materiais da UFPE, mas uma incompatibilidade entre os solventes utilizados usualmente nos corantes e os estabilizantes dos nanoprismas levou à desagregação dos mesmos. Alguns testes entre diversos corantes e estabilizantes chegaram a ser realizados, sem sucesso. Como o tempo para a conclusão do trabalho não era suficiente,

esse projeto foi postergado.

Na etapa final, estudamos os lasers de Mie. Para tal, utilizamos esferas micrométricas de sílica com rodamina em seu interior. Verificamos que as moléculas situadas próximas à superfície contribuem de forma mais efetiva para a operação como laser e identificamos os modos ressonantes com a microcavidade, chamados de modos de galeria de sussurro.

Os lasers de Mie apresentam uma vasta gama de aplicações. Podemos pensar, por exemplo, na utilização dos mesmos como dispositivos ópticos na microeletrônica ou até mesmo como codificadores de informação, tendo em vista que os modos ressonantes são sensivelmente relacionados com a cavidade óptica e portanto assumem padrões únicos de uma esfera para outra.

Referências Bibliográficas

- [1] T. H. Maiman. Stimulated optical radiation in ruby. *Nature*, 187:493, (1960).
- [2] A. Yariv. *Quantum Electronics*. Wiley, tird edition edition, (1989).
- [3] F. J. Duarte and L. W. Hillman. *Dye Laser Principles*. (Academic Press, New York, 1990).
- [4] F. P Schafer. *Dye Lasers*. (Springer, Berlin, 1990).
- [5] H. Du, R. A. Fuh, J. Li, A. Corkan, and J. S. Lindsey. Photochemcad: A computer-aided design and research tool in photochemistry. *Photochemistry and Photobiology*, 68:141, (1998).
- [6] V. S. Letokhov. Generation of light by a scattering medium with negative resonance absorption. *Soviet Physics JETP*, 26:835, (1968).
- [7] M. A. Noginov. *Solid-state random lasers*. Springer, Norfolk, (2005).
- [8] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes, and E. Sauvain. Laser action in strongly scattering media. *Nature*, 368:436, (1994).
- [9] G. van Soest. *Experiments on random lasers*. Universiteit van Amsterdam, (2001).
- [10] Kerker. *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. (Academic Press, New York, 1969).
- [11] H. Cao. Lasing in random media. *Waves in Random Media*, 13:R1, (2003).
- [12] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang, and R. P. H. Chang. Random laser action in semiconductor powder. *Physical Review Letters*, 82:2278, (1999).
- [13] R. Corey, M. Kissner, and P. Saulnier. Coherent backscattering of light. *American Journal of physics*, 63:560, (1995).
- [14] E. Akkermans, P. E. Wolf, R. Maynard, and G. Maret. Theoretical study of the coherent backscattering of light by disordered media. *Journal de Physique. France*, 49:77, (1988).
- [15] R. B. da Silva. *Sintese, caracterizacao e propriedades opticas lineares e nao lineares de nanocascas de ouro*. Universidade Federal de Pernambuco, (2010).

- [16] P. C. de Oliveira, A. E. Perkins, and N. M. Lawandy. Coherent backscattering from high-gain scattering media. *Optics Letters*, 21:1685, (1996).
- [17] G. D. Dice, S. Mujumdar, and A. Y. Elezzabi. Plasmonically enhanced diffusive and subdiffusive metal nanoparticle-dye random laser. *Applied Physics Letters*, 86:131105, (2005).
- [18] O. Popov, A. Zilbershtein, and D. Davidov. Random lasing from dye-gold nanoparticles in polymer films: Enhanced gain at the surface-plasmon-resonance wavelength. *Applied Physics Letters*, 89:191116, (2006).
- [19] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. (Wiley, Berkeley, third edition edition, 1999).
- [20] S. A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. (Springer, Bath, United Kingdom, 2007).
- [21] M. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics. (Oxford University Press, New York, 2001).
- [22] C. F. Bohren and D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. (Wiley, New York, 1983).
- [23] S. J. Oldenburg, G. D. Hale, J. B. Jackson, and N. J. Halas. Light scattering from dipole and quadrupole nanoshell antennas. *Applied Physics Letters*, 75:1063, (1999).
- [24] C. Loo, L. Hirsch, M-H Lee, E. Chang, J. West, N. Halas, and R. Drezek. Gold nanoshell bioconjugates for molecular imaging in living cells. *Optics Letters*, 30:1012, (2005).
- [25] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, and J. L. West. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100:13549, (2003).
- [26] S. J. Oldenburg, R. D. Averitt, S. L. Westcott, and N. J. Halas. Nanoengineering of optical resonances. *Chemical Physics Letters*, 288:243, (1998).
- [27] Franzl T. Wilk T. von Plessen G. Sonnichsen, C. and J. Feldmann. Plasmon resonances in large noble-metal clusters. *New Journal of Physics*, 4:93.1, (2002).
- [28] J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, and S. Schultz. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *Journal of Chemical Physics*, 116:6755, (2002).
- [29] W. Stober, A. Fink, and E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26:62, (1968).
- [30] A. Henglein and M. Giersig. Formation of colloidal silver nanoparticles: capping action of citrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103:9533, (1999).

- [31] A. M. Brito-Silva, A. Galembeck, A. S. L. Gomes, A. J. Jesus-Silva, and C. B. de Araujo. Random laser action in dye solutions containing stober silica nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 108:033508, (2010).
- [32] C. J. S. de Matos, L. de S. Menezes, A. M. Brito-Silva, G. M. A. Martinez, A. S. L. Gomes, and C. B. de, Araujo. Random fiber laser. *Physical Review Letters*, 99:153903, (2007).
- [33] J. S. K. Ong. *Analise de perda e fluorescencia em fibras de cristal fotonico com liquidos e polimeros*. Universidade Presbiteriana Mackenzie, (2007).
- [34] A. Ashkin and J. M. Dziedzic. Observation of resonances in the radiation pressure on dielectric spheres. *Physical Review Letters*, 38:1351, (1977).
- [35] S. C. Hill and R. E. Benner. Morphology-dependent resonances associated with stimulated processes in microspheres. *Journal of the Optical Society of America - B*, 3:1509, (1986).
- [36] A. J. Campillo, J. D. Eversole, and H. B. Lin. Cavity quantum electrodynamic enhancement of stimulated emission in microdroplets. *Physical Review Letters*, 67:437, (1991).
- [37] A. Mazzei, L. de S. Menezes, S. Gotzinger, V. Sandoghdar, and O. Benson. Cavity (q)ed with microsphere resonators. volume 6872, pages 68720R–12, (2008).
- [38] A. C. Tamboli, E. D. Haberer, R. Sharma, K. H. Lee, S. Nakamura, and E. L. Hu. Room-temperature continuous-wave lasing in gan/ingan microdisks. *Nature Photonics*, 1:61, (2007).
- [39] P. Zijlstra, K. L. van der Molen, and A. P. Mosk. Spatial refractive index sensor using whispering gallery modes in an optically trapped microsphere. *Applied Physics Letters*, 90:161101, (2007).
- [40] A. Francois and M. Himmelhaus. Whispering gallery mode biosensor operated in the stimulated emission regime. *Applied Physics Letters*, 94:031101, (2009).
- [41] J. Ward and O. Benson. Wgm microresonators: sensing, lasing and fundamental optics with microspheres. *Laser and Photonics Reviews*, 5:553–570, (2011).
- [42] E. M. Purcell. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 69, (1946).
- [43] R. K.Chang and A. J. Campillo. *Optical Processes in Microcavities*. World Scientific, 1996.
- [44] V.B. Braginsky, M.L. Gorodetsky, and V.S. Ilchenko. Quality-factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes. *Physics Letters A*, 137:393, (1989).
- [45] Lord Rayleigh. The problem of the whispering gallery. *Philos. Mag.*, 20:1001, (1910).

- [46] R. E. Benner, P. W. Barber, J. F. Owen, and R. K. Chang. Observation of structure resonances in the fluorescence spectra from microspheres. *Physical Review Letters*, 44:475, (1980).
- [47] P. Chylek. Partial-wave resonances and the ripple structure in the mie normalized extinction cross section. *Journal of the Optical Society of America*, 66:285, (1976).
- [48] J. R. Probert-Jones. Resonance component of backscattering by large dielectric spheres. *Journal of the Optical Society of America A*, 1:822, (1984).
- [49] M. A. de Araujo, R. Silva, E. de Lima, D. P. Pereira, and P. C. de Oliveira. Measurement of gaussian laser beam radius using the knife-edge technique: improvement on data analysis. *Applied Optics*, 48, 2009.

