

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Laseres aleatórios: fundamentos, aplicações e preparação de amostras opticamente ativas

Roberta Rodrigues Souza Berdu

Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka

Rio Claro (SP)  
2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Roberta Rodrigues Souza Berdu

Lasers aleatórios: fundamentos, aplicações e preparação de amostras  
opticamente ativas

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel e Licenciada em Física.

Orientador (a): Adriano José Galvani Otuka

Rio Claro - SP

2024

B486l Berdu, Roberta Rodrigues Souza  
Laseres aleatórios: fundamentos, aplicações e preparação de amostras opticamente  
ativas / Roberta Rodrigues Souza Berdu. -- Rio Claro, 2024  
31 p.  
  
Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura - Física) - Universidade  
Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro  
Orientador: Adriano José Galvani Otuka  
  
1. Física. 2. Fundamentos de laser. 3. Laser aleatório. I. Título.

ROBERTA RODRIGUES SOUZA BERDU

Lasers aleatórios: fundamentos, aplicações e preparação de amostras  
ópticamente ativas.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus  
de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista  
Júlio de Mesquita Filho, como requisito parcial para  
obtenção do grau de Bacharel e Licenciada em  
Física.

Comissão Examinadora

Professor Doutor Adriano José Galvani Otuka (orientador)

Professor Doutor Makoto Yoshida

Professor Doutor Rafael Jesus Gonçalves Rubira

Aprovado em: 22 de Novembro de 2024.

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

*Dedico este trabalho à minha mãe, Edina Rodrigues Souza Berdu e ao meu falecido pai, José Henrique Berdu. Espero que estejam orgulhosos.*

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer a minha mãe, Edina, por todo suporte e incentivo para chegar até aqui, sem ela nada disso seria possível. Agradeço ao meu irmão, Allison, aos meus primos, Wendrel, Thais, Mayara, Talita e Júlio, e a minha tia Sandra, que sempre me incentivaram a continuar nessa jornada.

Agradeço a minha amiga de infância, Angélica, aos amigos que fiz durante todo o período que morei na moradia estudantil da Unesp, especialmente Carol e Diego que moraram comigo e se tornaram amigos para a vida. Agradeço também aos amigos que fiz durante a graduação dentro e fora da Física, em especial Yngrid, Lou, Juliana, Pelúcia, Talita e Franca, e ao meu namorado, Leonardo, sem eles eu não chegaria tão longe.

Agradecimento especial ao meu orientador Prof. Dr. Adriano José Galvani Otuka, que me apoiou e me auxiliou em toda trajetória deste trabalho, trouxe novas perspectivas para o futuro e me proporcionou um amadurecimento acadêmico enorme. Obrigada pela paciência e por confiar em meu potencial.

Agradeço aos professores que fazem parte do Laboratório de Materiais Multifuncionais e Aplicações (MMA), Alexandre Mesquita e Fábio Simões de Vicente, que também me auxiliaram e apoiaram durante este trabalho. Agradeço também aos meus colegas de laboratório, em especial, a Miriã Naomi Yamauti, Sophia Zambello Mendes, Paulo Henrique Colli Marques e Thiago Ardana Chaim, pela amizade e apoio durante este processo.

Agradeço as agências de fomento à pesquisa: FAPESP, CAPES, CNPq e Pró-Reitoria de Pesquisa da Unesp, pelo fomento a pesquisa.

Por fim, agradeço a infraestrutura oferecida pelo Departamento de Física da Unesp Rio Claro.

## RESUMO

Os lasers aleatórios têm sido o objeto de estudo de diversas áreas pois possuem características peculiares que permitem sua utilização em inúmeras aplicações, que vão desde dispositivos fotônicos até fontes para bioimageamento. Esses sistemas não necessitam de uma cavidade óptica tradicional como nos lasers convencionais. Em vez disso, a emissão de um laser aleatório pode ser observada quando uma fonte de luz externa é incidida sobre um material opticamente ativo contendo partículas espalhadoras que estão distribuídas de maneira desordenada em seu interior. O espalhamento de luz nestes meios é fundamental para o sucesso dos lasers aleatórios devido ao aumento do caminho óptico e do tempo de interação com o meio ativo. Uma ampla variedade de materiais pode ser utilizada em sistemas de lasers aleatórios. Por isso, nesse trabalho foi proposta a preparação de diferentes matrizes poliméricas, funcionalizadas com um composto opticamente ativo, a Rodamina B, e nanoesferas de dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) incorporadas em diferentes concentrações, as quais atuam como centros espalhadores, fundamentais para o funcionamento do sistema. Os resultados mostram que as estruturas poliméricas funcionalizadas produzidas podem ser empregadas em experimentos de lasers aleatórios e exibem um perfil de intensidade ressonante (ou coerente) quando excitadas por um laser pulsado ( $\lambda=532\text{nm}$ , 12 ns e energia variável de 0,6 até 3,25  $\mu\text{J}$ ). Observou-se também a existência de um limiar para incorporação de nanoesferas nas matrizes poliméricas. Acima desse limiar, a intensidade emitida pela amostra diminui drasticamente, diminuindo a eficiência do sistema.

**Palavras-chave:** Matrizes poliméricas; Rodamina B; Nanoesferas de  $\text{SiO}_2$ ; Lasers aleatórios, Perfil de intensidade ressonante.

## ABSTRACT

Random lasers have been evaluated in several studies, allowing their use in many applications, ranging from photonic devices to sources for bioimaging. These systems do not require a customary optical cavity as in conventional lasers. Instead, the intensity profile of a random laser can be observed when an external light source is focused into an optically active material, containing scattering particles that are disorderly distributed in the volume. Light scattering inside the sample is essential to the achievement of random lasers, due to the increase in the optical path and interaction time with the active medium. A wide variety of materials can be used in random laser systems. Therefore, in this work, we proposed the preparation of different polymeric matrices, functionalized with an optically active compound, Rhodamine B, and silica ( $\text{SiO}_2$ ) nanospheres, which are added in different concentrations into the polymer, acting as scattering centers, essential for the operation system. The results show that the functionalized polymeric structures can be employed in random laser experiments, exhibiting a resonant (or coherent) feedback, when excited by a pulsed laser ( $\lambda=532\text{nm}$ , 12 ns, ranging the energy from 0.6 to 3.25  $\mu\text{J}$ ). It was also observed a threshold for incorporation of nanospheres into polymeric matrices. Above this value, the intensity emitted by the sample drastically decreases, reducing the system's efficiency.

**Keywords:** Polymeric matrices; Rhodamine B;  $\text{SiO}_2$  nanospheres; Random Lasers, Resonant feedback.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Interação entre radiação e matéria nos processos de (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada. Os átomos (matéria) são representados por pontos vermelhos. O átomo pode estar no estado fundamental, com energia  $E_0$ , ou em um estado excitado, com energia  $E_x$ . No processo (a), o átomo absorve um fóton de energia  $hf$ . No processo (b), o átomo emite espontaneamente um fóton de energia  $hf$ . Já no processo (c), um fóton de energia  $hf$  estimula o átomo a emitir um fóton com a mesma energia, o que resulta em um aumento da energia da onda luminosa [5]. 16
- Figura 2 (a) Distribuição de equilíbrio de átomos entre o estado fundamental  $E_0$  e o estado excitado  $E_x$ , estabelecida por agitação térmica. (b) Inversão de população, estabelecida por métodos experimentais. A inversão de população é essencial para que a maioria dos lasers funcione [5]. 16
- Figura 3 Emissão de fóton acompanhando uma transição quântica do nível 2 (estado excitado) para o nível 1 (estado fundamental) [4]. 17
- Figura 4 Dois conjuntos de espelhos formando cavidades de laser, mostrando configurações de onda estacionária à esquerda e de onda viajante (anel) à direita [4]. 18
- Figura 5 (a) Cavidade óptica de um laser convencional. (b) Cavidade óptica de um laser aleatório. (c) Modos ressonantes da cavidade do laser convencional e os dois possíveis tipos de emissão do laser aleatório, incoerente e coerente. Adaptado da Ref [1]. 23
- Figura 6 Estrutura química do monômero triacrilato tris (2-hidroxietil) isocianurato, também conhecido como SR368. 27
- Figura 7 Estrutura química do monômero triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (6), também conhecido como SR499. 28
- Figura 8 Estrutura química do fotoiniciador Lucirin TPO-L. 28
- Figura 9 Espectro de absorção (curva preta) e espectro de emissão (curva vermelha) do corante xanteno Rodamina B. No detalhe, a estrutura química do corante. 29
- Figura 10 Estrutura química das nanoesferas de  $\text{SiO}_2$ . 29
- Figura 11 Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanoesferas de  $\text{SiO}_2$  (a esquerda) e histograma da distribuição de tamanhos das partículas (a direita). O tamanho médio dessas nanoesferas é de aproximadamente 120 nm. 30
- Figura 12 Aparato experimental utilizado para o experimento de laser aleatório. 31

- Figura 13 Amostras compostas por uma matriz polimérica funcionalizada com Rodamina B e SiO<sub>2</sub>. Possuem diferentes concentrações de SiO<sub>2</sub> levando em consideração os percentuais em peso: a) sem SiO<sub>2</sub>; b) 0,1%; c) 0,5%; d) 1%. O detalhe à direita da imagem mostra a diferença de coloração das amostras preparadas. 32
- Figura 14 Espectros de emissão das amostras poliméricas fotopolimerizadas, com excitação em  $\lambda=532$  nm. As linhas tracejadas indicam a comparação dos picos de cada espectro. Amostra sem SiO<sub>2</sub> (linha preta), amostra funcionalizada com 0,1 % de SiO<sub>2</sub> (linha vermelha), com 0,5 % de SiO<sub>2</sub> (linha azul), com 1,0 % de SiO<sub>2</sub> (linha verde). 33
- Figura 15 Monitoramento da intensidade de emissão de uma: a) Solução de Rodamina B em etanol, sem adição de SiO<sub>2</sub>. b) Solução de Rodamina B em etanol, com adição de 0,1 % em peso de SiO<sub>2</sub>. Excitação das amostras com  $\lambda=365$  nm,. A escolha desse comprimento de onda se dá devido ao melhor controle da intensidade de excitação. 34
- Figura 16 Espectro do laser aleatório gerado a partir das amostras funcionalizadas, utilizando um laser pulsado,  $\lambda=532$  nm, 12 ns, utilizando uma energia de aproximadamente 3,25  $\mu$ J. 35
- Figura 17 Espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para uma amostra funcionalizada com 0,5 % de SiO<sub>2</sub> (em peso), gerado a partir das amostras funcionalizadas, utilizando um laser pulsado,  $\lambda=532$  nm, 12 ns, utilizando energia variável de 0,6 até 3,25  $\mu$ J. Observa-se um perfil de intensidade coerente para todas as situações. 36
- Figura 18 Intensidade de emissão em função da energia de bombeio. A mudança no coeficiente angular (em torno de 1,2  $\mu$ J) indica a energia mínima necessária para se obter o laser aleatório característica coerente. 36

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	11
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	13
	2.1 - Laseres .....	13
	2.1.1 Fundamentos de laser.....	13
	2.1.2 Meios de ganho e tipos de cavidade.....	17
	2.1.3 Níveis de energia.....	18
	2.1.4 Tipos de laser (CW/pulsado/aleatório).....	19
	2.2 - Laseres aleatórios ( <i>random laser</i> ) .....	21
	2.2.1 Amplificação e <i>feedback</i> .....	22
	2.2.2 Tipos de <i>feedback</i> : coerente e incoerente.....	22
	2.2.3 Interação com o meio de ganho e materiais de dispersão .....	23
	2.2.4 Modos de emissão e coerência nos lasers aleatórios .....	24
	2.2.5 Aplicações práticas .....	24
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	26
	3.1 – Materiais .....	26
	3.1.1 - Monômeros acrílicos e o Fotoiniciador Lucirin TPO-L .....	27
	3.1.2 – Rodamina B .....	28
	3.1.3 - Nanoesferas de sílica .....	29
	3.2 – Preparação das amostras utilizadas nos experimentos de lasers aleatórios .....	30
	3.3 – Aparato experimental desenvolvido para os experimentos de lasers aleatórios.....	30
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	32
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	38
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA</b> .....	39
	<b>APÊNDICE I: TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS E MENÇÃO HONROSA</b> .....	41

# 1 INTRODUÇÃO

Sistemas lasers, sejam eles contínuos ou pulsados, são importantes ferramentas que auxiliam na condução de inúmeras pesquisas tecnológicas [1,2]. Tais sistemas são arquitetados com a finalidade de se minimizar as perdas devido, principalmente, ao espalhamento da luz. Contudo, em ambientes nanoestruturados com uma significativa distribuição aleatória de centros espalhadores, a luz pode ser espalhada e amplificada diversas vezes antes de emergir do meio de ganho, o que favorece uma emissão estimulada e um sinal similar ao de um laser [1]. Esse tipo de sistema é conhecido como laser aleatório, e foi proposto por Ambartsumyan e colaboradores em 1966, onde um espelho de cavidade Fabry-Perot foi substituído por uma superfície dispersiva [1,2]. Mais adiante, em 1968, Letokhov propôs teoricamente que os dispersores poderiam fornecer um *feedback* para a emissão estimulada e eliminar totalmente a necessidade de componentes de reflexão (por exemplo, espelhos) em um sistema de laser [1]. Já em 1995, uma fonte de emissão estimulada baseada em espalhamento foi denominada como laser aleatório [1,2].

Em razão às características peculiares e simplicidade de construção, os lasers aleatórios atraíram e ainda atraem um grande interesse dos pesquisadores. Nos sistemas de lasers aleatórios, conforme a luz espalhada retorna ou não à sua posição original, obtemos um *feedback* de amplitude ou intensidade que nos permite classificar tais sistemas como *lasers aleatórios coerentes* ou *lasers aleatórios incoerentes* [1,3].

Nos últimos anos, diversas estruturas desordenadas foram desenvolvidas para favorecer o espalhamento e o ganho de intensidade em lasers aleatórios. Diferentes tipos de materiais demonstraram interessantes aplicabilidades em lasers aleatório, como cristais fotônicos, pós em escala nanométrica dopados com terras raras, sistemas coloidais à base de corantes a laser, e até mesmo tecidos biológicos [1]. Apesar do caminho da luz espalhada ser aleatório em nanoestruturas desordenadas, a preparação adequada dessas amostras é essencial para o controle de características importantes, como a direção, polarização e comprimento de onda da emissão estimulada [1].

Este trabalho tem como objetivo, além de uma detalhada discussão sobre a fundamentação teórica de lasers aleatórios, explorar os métodos de preparação de amostras opticamente ativas para aplicação em tais sistemas, utilizando matrizes poliméricas dopadas com o corante xanteno Rodamina B, de modo que iremos variar

a concentração dos nossos meios espalhadores, que serão as nanoesferas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). Iremos discutir sobre as características acerca dessa variação na quantidade dos meios espalhadores nas amostras e relacioná-los aos resultados obtidos.

Desta forma, o presente trabalho é dividido em 5 seções, organizadas da seguinte forma: na Seção 2, Fundamentação Teórica, iremos discorrer a respeito dos fundamentos de laser abordando sistemas convencionais, contínuos e pulsados, e por fim, discutindo mais profundamente sobre os lasers aleatórios. Na Seção 3, Materiais e Métodos, são descritos os materiais utilizados na preparação das amostras poliméricas funcionalizadas com Rodamina B e diferentes concentrações de  $\text{SiO}_2$ , acerca dos materiais utilizados na preparação dessas amostras, como os monômeros triacrilatos SR368, SR499 e o fotoiniciador Lucirin TPO-L. Em Resultados e Discussão, na Seção 4, são apresentados os resultados obtidos durante o desenvolvimento do trabalho, evidenciando o avanço de cada etapa realizada, que vão desde até a incorporação dos centros espalhadores nas amostras, até a obtenção de um perfil de intensidade ressonante verificado para todas as amostras preparadas. Por fim, Na Seção 5, Conclusões e Perspectivas, temos um compilado dos resultados obtidos neste trabalho e um breve apontamento das perspectivas para continuidade desse trabalho, em que pretende-se realizar o preparo de outras amostras funcionalizadas com outros compostos de interesse, além do interesse em lasers sintonizáveis que podem ser utilizados em dispositivos ópticos.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 - Laseres

Um laser, ou *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation* (Luz por Emissão Estimulada de Radiação, em português), é um dispositivo que emite luz altamente coerente através de um processo de amplificação da luz por emissão estimulada de radiação eletromagnética. O princípio de emissão estimulada foi descoberto por Albert Einstein em 1916, que descreve o princípio físico responsável pela amplificação da radiação, ou seja, o ganho de energia da radiação ao passar pelo meio de ganho (um composto opticamente ativo) do laser [4,5].

Desde antes da criação do primeiro laser em 1960, por T. H. Maiman, esse sistema foi reconhecido como um avanço tanto para a ciência quanto para a tecnologia. O impacto científico do laser foi reconhecido com o Prêmio Nobel de Física de 1964, concedido a C. H. Townes, N. G. Basov e A. M. Prokhorov “*por trabalhos fundamentais no campo da eletrônica quântica, que levaram à construção de osciladores e amplificadores baseados no princípio maser-laser*” [4]. Tais osciladores e amplificadores desde então motivaram e ajudaram o trabalho de diversos cientistas e engenheiros, possuindo uma vasta gama de aplicações em diferentes áreas, como a medicina, comunicações, indústria, pesquisa científica, entre outras, graças a sua capacidade de fornecer luz com alta intensidade e focalizada em um feixe estreito [4].

Nessa seção iremos introduzir os fundamentos de um laser, de modo que haja uma visão geral de suas propriedades, com objetivo de entender seu funcionamento. Iremos discutir alguns tipos de cavidade, os níveis de energia necessários para o funcionamento de um laser e, por fim, conhecer três tipos de laser: o laser contínuo (do inglês, *continuous laser*: CW), o laser pulsado e o laser aleatório (do inglês, *random laser*: RL), de modo que iremos dar maior enfoque neste último, de interesse do presente trabalho.

#### 2.1.1 Fundamentos de laser

A luz de um laser, bem como a de uma lâmpada comum, é emitida quando os átomos de um elemento realizam uma transição de um estado quântico de maior

energia para um de menor energia. Entretanto, no laser, ao contrário de outras fontes de luz, os átomos trabalham em conjunto para gerar uma luz com características específicas [5]:

**Monocromática:** a luz de um laser é monocromática, portanto, é formada por um único comprimento de onda e apresenta apenas uma cor. Isso significa que possui um intervalo estreito de comprimentos de onda.

Enquanto a luz de uma lâmpada incandescente se distribui por uma ampla faixa de comprimento de onda, a luz emitida por uma lâmpada fluorescente ou por um LED é concentrada em alguns comprimentos de onda, mas com linhas espectrais relativamente largas, com valores de  $\Delta f/f$  na ordem de  $10^{-6}$ . Já um laser gera linhas espectrais mais estreitas, com valores de  $\Delta f/f$  que podem chegar a  $10^{-15}$  [5].

**Coerente:** a luz de um laser é coerente. Quando dois feixes de luz provenientes do mesmo laser são separados e depois recombinados, mesmo após percorrerem centenas de quilômetros, ainda mantêm uma relação definida entre duas fases, possibilitando a formação de uma figura de interferência. Essa característica é conhecida como coerência. Em contraste, para uma lâmpada comum, a distância de coerência é inferior a um metro [5].

**Direcional:** a luz de um laser é altamente direcional. A divergência do feixe de luz gerado por um laser é extremamente pequena, de modo que, os raios não são perfeitamente paralelos devido à difração que ocorre na saída do laser. Embora a luz de uma lâmpada comum possa ser transformada em um feixe aproximadamente paralelo com o uso de uma lente, a divergência desse feixe é muito maior do que a de um laser, já que cada ponto do filamento de uma lâmpada emite luz de forma independente, e a divergência angular do feixe é proporcional ao tamanho do filamento [5].

**Focalizada em uma região muito pequena:** a luz de um laser pode ser focalizada em uma área extremamente pequena. Se dois feixes de luz possuem a mesma energia total, o feixe que pode ser concentrado em uma região menor produzirá uma intensidade luminosa, ou seja, potência por unidade de área, maior

nessa região. Para um laser, o tamanho da área pode ser tão reduzido que uma intensidade de  $10^{17}$  W/cm<sup>2</sup> é facilmente alcançada [5].

Agora, vamos considerar um átomo isolado que pode existir no estado de menor energia, conhecido como estado fundamental, com energia  $E_0$ , ou em um estado de maior energia, conhecido como estado excitado, com energia  $E_x$ . Há três processos pelos quais o átomo pode transitar entre esses dois estados:

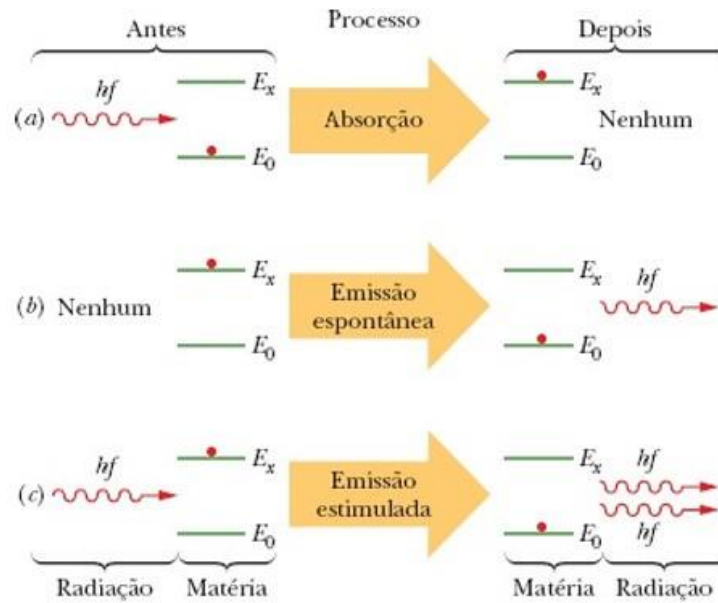
**Absorção:** observa-se na Fig. 1(a) que o átomo inicialmente no estado fundamental, quando exposto a uma radiação eletromagnética de frequência  $f$ , o átomo pode absorver um fóton com energia  $hf$  e passar para um estado excitado. De acordo com a lei de conservação da energia, temos que:

$$hf = E_x - E_0. \quad (1)$$

Este processo é chamado de **absorção** [5].

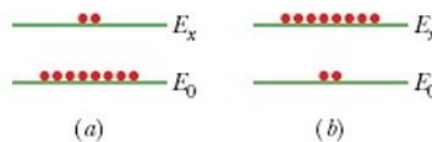
**Emissão espontânea:** observa-se na Fig. 1(b), um átomo que está inicialmente no estado excitado e não é submetido a nenhuma radiação. Em seguida, este átomo passa para o estado fundamental, em que irá emitir um fóton de energia  $hf$ . Tal processo é chamado de **emissão espontânea**. No geral, o tempo que os átomos permanecem em estados excitados, chamado *tempo de vida*, é da ordem de  $10^{-8}$  s. Alguns estados excitados possuem um tempo de vida bem mais longo, podendo atingir até  $10^{-3}$  s, esses estados são chamados **metaestáveis**, essenciais no funcionamento dos lasers [5].

**Emissão estimulada:** observa-se na Fig. 1(c), que o átomo também está no estado excitado, mas agora é exposto a uma radiação cuja frequência é determinada pela Eq. 1. Um fóton com energia  $hf$  pode estimular o átomo a retornar ao estado fundamental, emitindo outro fóton com a mesma energia  $hf$ , tal processo é chamado de **emissão estimulada**. O fóton emitido é idêntico ao fóton que provocou a emissão em todos os aspectos, ou seja, as ondas associadas a ambos possuem a mesma frequência, energia, fase, polarização e direção de propagação [5].



**Figura 1.** Interação entre radiação e matéria nos processos de (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada. Os átomos (matéria) são representados por pontos vermelhos. O átomo pode estar no estado fundamental, com energia  $E_0$ , ou em um estado excitado, com energia  $E_x$ . No processo (a), o átomo absorve um fóton de energia  $hf$ . No processo (b), o átomo emite espontaneamente um fóton de energia  $hf$ . Já no processo (c), um fóton de energia  $hf$  estimula o átomo a emitir um fóton com a mesma energia, o que resulta em um aumento da energia da onda luminosa [5].

A Fig. 1 mostra três formas de interação da radiação (luz) com a matéria. De modo que, os lasers funcionam por meio do processo de emissão estimulada, então, precisamos que o número de fótons emitidos seja maior que o número de fótons absorvidos, ou seja, deve ocorrer uma situação cujo a emissão estimulada seja dominante. Para que isso aconteça, deve acontecer o que chamamos de **inversão de população**, em que existem mais átomos no estado excitado do que no estado fundamental, como vemos na Fig. 2 [5].



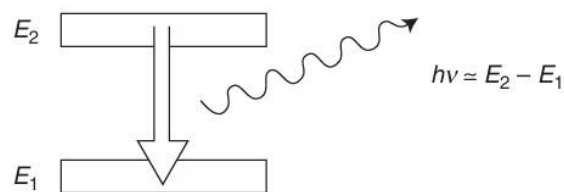
**Figura 2.** (a) Distribuição de equilíbrio de átomos entre o estado fundamental  $E_0$  e o estado excitado  $E_x$ , estabelecida por agitação térmica. (b) Inversão de população, estabelecida por métodos experimentais. A inversão de população é essencial para que a maioria dos lasers funcione [5].

Assim, necessitamos de um meio ativo, podendo ser um sólido (cristal), gás ( $\text{CO}_2$ ) ou líquido (solução de corante) que, por conseguinte, é excitado através de uma

fonte de energia externa. Neste momento ocorre a inversão de população. Quando os átomos ou moléculas do meio ativo estão em um estado excitado, são estimulados a emitir fótons de luz. Assim, esses fótons são amplificados e refletidos entre dois espelhos paralelos dentro de uma cavidade óptica, em que alguns fótons serão absorvidos pelos átomos que se encontram no estado fundamental, mas também teremos novos fótons produzidos com essa mesma energia, através da emissão estimulada pelos átomos que se encontram no estado excitado. Desta forma, teremos um feixe de luz coerente e direcional.

### 2.1.2 Meios de ganho e tipos de cavidade

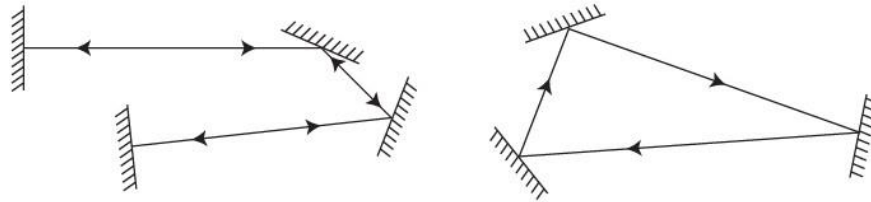
Os mais diferentes materiais podem ser utilizados como meio ativo de um laser. Podemos ver na Fig. 3 que a origem dos fótons do laser está, na maioria das vezes, em uma transição entre estados de energia discretos superiores e inferiores no meio, não depende do seu estado físico [4]. Alguns exemplos familiares são os lasers de He-Ne, rubi, CO<sub>2</sub> e corantes, como de Rodamina 640 [6], mas variações são facilmente encontradas: o laser *excimer* [7,8] (que possui um estado inferior não ligado), o laser diodo semiconductor (que depende de transições entre bandas de elétrons em vez de estados discretos), e laser de elétrons livres (os quais não requer estados quânticos) [4].



**Figura 3.** Emissão de fóton acompanhando uma transição quântica do nível 2 (estado excitado) para o nível 1 (estado fundamental) [4].

Dois características complementares são compartilhadas por todos os tipos de cavidades de laser, sendo elas: (I) elas são basicamente dispositivos lineares com um eixo óptico relativamente longo e (II) as laterais paralelas a esse eixo podem ser abertas, não sendo fechadas por material refletor como em uma cavidade de micro-ondas. Não há uma única forma ideal que seja sugerida por esses critérios, e no caso dos lasers em anel, o eixo longo realmente se curva e se fecha sobre si mesmo. Apesar do que pode parecer óbvio, nem sempre é melhor projetar uma cavidade com a

menor perda. No caso de um laser *Q switching* (que discutiremos na Seção 2.1.4), uma perda extra é temporariamente introduzida na cavidade para que o laser a supere, e lasers de alta potência às vezes usam espelhos que são deliberadamente projetados para desviar a luz para fora da cavidade, em vez de contê-la [4].



**Figura 4.** Dois conjuntos de espelhos formando cavidades de laser, mostrando configurações de onda estacionária à esquerda e de onda viajante (anel) à direita [4].

### 2.1.3 Níveis de energia

Os níveis de energia nas moléculas são essenciais para compreender sua interação com a luz. Em sistemas quânticos, como poços quânticos, os níveis de energia são quantizados, o que significa que os elétrons só podem ocupar estados de energia específicos, ao invés de uma faixa contínua [4].

Quando os elétrons fazem a transição entre esses níveis discretos de energia, eles podem emitir ou absorver fótons. Por exemplo, uma transição de recombinação radiativa ocorre quando um elétron se move de um nível de energia mais alto na banda de condução para um nível de energia mais baixo na banda de valência, resultando na emissão de um fóton. A frequência desse fóton é determinada pela diferença de energia entre os dois níveis, dada pela Eq. 1 [4,5].

Agora, iremos abordar sobre os níveis de energia focado em lasers aleatórios, que são importantes para a amplificação e controle de características desse tipo de laser. Com relação ao mecanismo de ganho óptico, a emissão estimulada acontece com base nas propriedades do meio ativo e do material espalhador. Para nanocompósitos, o meio ativo pode absorver e reemitir luz em níveis específicos de energia, o que é essencial para o funcionamento e o comportamento do laser aleatório [1].

Neste contexto, os níveis de energia desempenham um papel essencial na excitação do meio laser, por exemplo, em lasers aleatórios de conversão ascendente, ou seja, quando ocorre a excitação através de comprimentos de onda longos, como a

luz infravermelha próxima, e emissão de luz de comprimento de onda mais curto (luz visível ou ultravioleta) do que a luz de excitação. O processo nesse tipo de laser começa com a absorção dos fótons do bombeio, em que esses fótons excitam os íons até um nível de energia metaestável. Essa absorção inicial é fundamental, pois prepara-os para novas transições de energia que levam ao laser. Após atingir o nível metaestável, os íons excitados podem absorver fótons adicionais, o que pode levá-los a estados de energia ainda mais elevados. Essa absorção sequencial é vital para alcançar as condições necessárias para o laser [1].

A eficiência do laser aleatório também depende de como o meio ativo interage com a luz nas diferentes configurações, como em nanopartículas que funcionam tanto como meio espalhador quanto como meio de ganho. Em sistemas como esses, as propriedades de espalhamento e os processos de emissão são ajustados para equilibrar os níveis de energia, proporcionando controle sobre a direção, coerência e polarização do laser [1].

Compreender os níveis de energia não é apenas um exercício teórico; possui implicações práticas. Por exemplo, a capacidade de manipular esses níveis pode levar a avanços em várias áreas, incluindo diagnósticos médicos e identificação de materiais. Resumidamente, o papel dos níveis de energia na operação de lasers aleatórios é de extrema importância, pois facilitam os processos de excitação e emissão, que são fundamentais para o laser em questão.

#### **2.1.4 Tipos de laser (CW/pulsado/aleatório)**

Existem diferentes tipos de laser que são utilizados para as mais variadas aplicações tecnológicas. No presente trabalho, iremos abordar um pouco sobre três tipos de laser: o laser contínuo (em inglês, *continuous wave* – CW), o laser pulsado e o laser aleatório (em inglês, *random laser* – RL).

##### **Laser contínuo (*continuous wave*)**

O laser contínuo tem uma intensidade de luz emitida constante ao longo do tempo. Eles funcionam com base no princípio da emissão estimulada, em que o meio de ganho é um componente essencial dos lasers CW e sua escolha irá influenciar no comprimento de onda e na eficiência do laser [10].

O limite do laser é a taxa mínima de bombeamento necessária para manter a inversão de população. Para o laser CW, essa condição é atendida quando o fator de ganho é igual às perdas no sistema, indicando que a inversão mínima necessária para o laser depende do meio de ganho e da taxa de bombeamento. Os lasers CW são conhecidos por sua banda estreita de comprimento de onda e alta resolução espectral, o que os torna adequados, por exemplo, para aplicações em espectroscopia. Eles podem fornecer potência de saída estável e são frequentemente usados em diversas aplicações científicas, industriais e biomédicas [11].

Diferentes tipos de laser podem operar no modo CW, incluindo lasers semicondutores, lasers de corantes e lasers de estado sólido, como Nd:YAG. Cada tipo tem suas características e aplicações específicas, como servir de bombeio para outros lasers ou como fonte de luz para análises espectroscópicas [11].

No geral, os lasers CW são ferramentas importantes para a óptica e fotônica modernas, pois fornecem luz contínua e estável para uma ampla gama de aplicações. Sua operação depende do equilíbrio cuidadoso das taxas de bombeamento, propriedades médias de ganho e condições limite para obter um laser eficiente [10,11].

### **Laser pulsado**

Outro tipo de laser bem conhecido é o laser pulsado, que o próprio nome nos diz, é um tipo de laser que opera emitindo pulsos curtos (ns e ps), ou ultracurtos (fs), ao invés de um feixe contínuo. Em um laser pulsado, o meio de ganho geralmente é excitado por uma fonte de energia externa (como por exemplo, um laser CW) para que enfim se inicie a inversão de população. Uma vez que o meio de ganho esteja suficientemente energizado, um mecanismo é acionado para liberar a energia armazenada na forma de um pulso de laser, e isso pode ser obtido por meio de alguns métodos, entre eles, o *Q-switching* e o método de Modos Travados (*mode locking*) [12]:

- *Q-Switching*: essa técnica envolve o uso de uma chave óptica para controlar o fator de qualidade ( $Q$ ) da cavidade do laser. Por exemplo, utilizando uma célula Pockels, enquanto ela está fechada, é possível acumular a energia no meio de ganho. Quando se abre, toda a energia armazenada é liberada em um único pulso intenso [12].

- Modos travados (*mode locking*): esse método envolve a criação de uma relação de fase fixa entre os diferentes modos longitudinais do laser, o que resulta na emissão de um trem de pulsos muito curtos, geralmente na faixa de femtossegundos. Maiores detalhes sobre esse tipo de laser podem ser encontrados na Ref. [12].

Os pulsos emitidos podem variar em duração, energia e taxa de repetição. Por exemplo, os lasers de femtossegundos produzem pulsos que duram na ordem de  $10^{-15}$ , enquanto os lasers de nanossegundos produzem pulsos mais longos, da ordem de  $10^{-9}$ . A energia por pulso também pode ser ajustada com base na aplicação, os lasers pulsados são amplamente utilizados em vários campos, como no processamento de materiais, aplicações médicas e síntese de materiais, já que a taxa de repetição dos pulsos pode afetar o acúmulo de calor no material alvo [12].

Em resumo, a capacidade do laser pulsado de fornecer alta potência de pico em curtos períodos de tempo, os torna ideais para aplicações como corte a laser, gravação e micro usinagem de precisão.

### **Laser aleatório**

Por fim, temos o laser aleatório (do inglês, *random laser* - RL), é o tema principal desse trabalho e será abordado detalhadamente na próxima subseção.

## **2.2 - Lasers aleatórios (*random laser*)**

O laser aleatório é um dispositivo fotônico definido em uma classe específica de lasers, pois utiliza meios ativos desordenados ou meios de espalhamento para fornecer um *feedback* óptico em vez de cavidades ópticas tradicionais com espelhos. Funciona como uma fonte de emissão estimulada, ou seja, se a luz espalhada pode voltar à posição original, então a dispersão pode fornecer o perfil de intensidade do material. Desta forma, existem dois tipos de emissão, os lasers aleatórios incoerentes, em que a luz é espalhada rapidamente pelos centros espalhadores até emergir rapidamente para fora da amostra e, os lasers aleatórios coerentes, em que a luz pode retornar para o mesmo centro espalhador [1,3], formando um trajeto semelhante à de um microressonador.

Os lasers aleatórios têm despertado grande interesse na comunidade científica devido à sua versatilidade e potencial aplicabilidade em diversas áreas da ciência e tecnologia, como sensores ópticos, microeletrônica, dentre vários outros.

### 2.2.1 Amplificação e *feedback*

A principal característica do laser aleatório é que o diferencia dos lasers convencionais está em seu método de *feedback* óptico. Para os lasers convencionais, temos uma luz que é amplificada em uma cavidade óptica com espelhos que refletem a luz, aumentando sua intensidade até alcançar o ponto de emissão [2,13].

No caso dos lasers aleatórios, o *feedback* ocorre por meio de espalhamento múltiplo, sem a necessidade de uma cavidade física. Ao invés de refletir em uma cavidade, a luz passa por inúmeros espalhamentos no meio de dispersão, como partículas em suspensão ou estruturas desordenadas; tal mecanismo prolonga o caminho da luz, amplificando-a gradualmente até que o ganho óptico supere as perdas, o que irá gerar a emissão de laser. Esse método resulta em uma estrutura de laser mais simples e flexível, pois dispensa a necessidade de alinhamento e de componentes ópticos sofisticados [2,13].

### 2.2.2 Tipos de *feedback*: coerente e incoerente

Os lasers aleatórios podem operar em dois regimes de *feedback*:

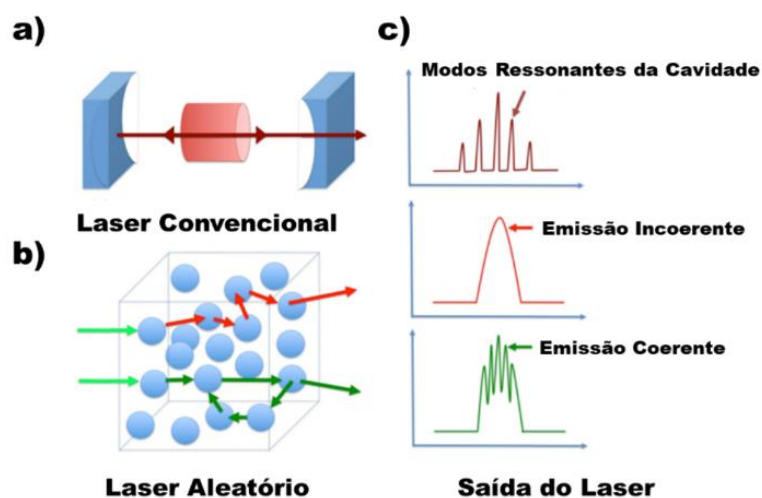
- ***Feedback* coerente:** ocorre em condições de espalhamento mais intensa, em que a luz forma caminhos fechados por meio de espalhamento repetitivo. Esses caminhos permitem que a luz mantenha sua fase ao longo do percurso, o que gera picos espectrais estreitos e modos discretos no espectro. Essa coerência permite utilizar os lasers aleatórios em aplicações que demandam maior precisão na emissão, como bioimagem e espectroscopia resolvida no tempo [2,3].
- ***Feedback* incoerente:** a luz retorna ao meio de ganho após se espalhar aleatoriamente, sem seguir uma trajetória fixa. Esse tipo de *feedback* gera uma emissão laser com um espectro amplo e contínuo, sem modos discretos. Essa configuração é útil em

aplicações no qual se deseja uma emissão de espectro largo, como em sensores de temperatura ou de pH [2,3].

Na Fig. 5, podemos observar mais claramente a diferença do funcionamento de um laser convencional e de um laser aleatório. Nota-se ainda que os modos ressonantes estão relacionados às radiações eletromagnéticas, ou seja, as frequências resultantes, de modo que, a frequência é a quantidade de ondas que passam por um determinado ponto durante o tempo de um segundo e é dada pela equação:

$$f = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

onde  $f$  é a frequência,  $c$  é a velocidade da luz e  $\lambda$  é o comprimento de onda.



**Figura 5.** (a) Cavidade óptica de um laser convencional. (b) Cavidade óptica de um laser aleatório. (c) Modos ressonantes da cavidade do laser convencional e os dois possíveis tipos de emissão do laser aleatório, incoerente e coerente. Adaptado da Ref [1].

### 2.2.3 Interação com o meio de ganho e materiais de dispersão

Uma parte importante para o funcionamento do laser aleatório é o meio em que a luz será amplificada, conhecido como meio de ganho. Esse meio pode conter materiais como corantes fluorescentes, nanopartículas ou semicondutores, que ao serem excitados por uma fonte de energia, emitem luz amplificada [2].

Além disso, a dispersão da luz depende de partículas espalhadoras, que podem ser nanopartículas ou até estruturas biológicas complexas. Tais partículas aumentam a eficiência da dispersão múltipla, criando condições ideais para o laser aleatório. Em

alguns casos, materiais biológicos (como pele, ossos ou tecidos) são utilizados como espalhadores naturais, o que possibilita a criação de lasers aleatórios biocompatíveis, ideais para aplicações médicas ou de sensoriamento [2].

#### **2.2.4 Modos de emissão e coerência nos lasers aleatórios**

A luz emitida por lasers aleatórios pode ter diferentes modos de coerência, que impactam diretamente em suas aplicações. A coerência espacial refere-se à capacidade da luz em manter uma relação de fase constante entre pontos diferentes, o que permite o foco em uma área pequena, enquanto a coerência temporal diz respeito à relação de fase em momentos distintos, resultando em um espectro de emissão estreito [2,13]. No caso de lasers aleatórios com feedback incoerente, o espectro é contínuo e a luz é menos coerente, o que é ideal para reduzir o *speckle* (interferência granular indesejada) em imagens. Já nos lasers com feedback coerente, a emissão exhibe picos discretos e grande coerência, características importantes em sistemas de detecção e análise espectral [2,13].

#### **2.2.5 Aplicações práticas**

Os lasers aleatórios apresentam uma ampla gama de aplicações devido à sua simplicidade, flexibilidade e baixo custo em comparação aos lasers convencionais. Algumas das principais aplicações são:

- **Bioimagem e sensoriamento:** lasers aleatórios são utilizados em técnicas de imagem que exigem luz com baixo *speckle*, como a imagem médica de alta resolução e a bioimagem. O uso de tecidos biológicos ou outros materiais biocompatíveis como espalhadores permite que esses lasers sejam incorporados em procedimentos médicos para a detecção de alterações teciduais ou células cancerígenas [2,3].
- **Sensores ópticos e bioquímicos:** devido à sensibilidade dos lasers aleatórios às mudanças no meio de espalhamento, eles são ideais para sensores. Variações na concentração de partículas dispersoras, índice de refração ou presença de biomoléculas, podem ser detectadas por alterações nas

propriedades de emissão do laser aleatório, facilitando aplicações em monitoramento ambiental, análise química e sensores bioquímicos [3].

- **Dispositivos fotônicos e fontes de luz:** os lasers aleatórios são explorados como fontes de luz inovadoras em dispositivos fotônicos, sendo utilizados em bioimagens, diagnósticos médicos e até em tecnologias de exibição, como lasers para holografia e fontes de iluminação [2,3].

Os avanços anteriormente destacados ampliam o potencial dos lasers aleatórios como fontes de luz versáteis para várias aplicações tecnológicas, médicas e industriais. Na seção a seguir, descreveremos sobre os materiais e metodologias empregadas nesse trabalho visando a obtenção de materiais opticamente ativos para aplicação em sistemas de lasers aleatórios.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O termo "polímero" foi criado por Berzelius em 1832 para diferenciar moléculas orgânicas com os mesmos elementos químicos, mas propriedades químicas diferentes. No entanto, o conceito atual de polímeros só foi estabelecido em 1922 por Staudinger, que propôs a teoria das macromoléculas, compostas por grandes cadeias moleculares chamada *high molecular compounds*. A macromolécula é uma molécula que possui massa molar elevada, entretanto, não tem necessariamente uma unidade repetitiva em sua estrutura [14].

O termo "*poli*" vem do grego, significando "muitos", e "*meros*" significa "partes". Esses meros são obtidos a partir da reação química entre os monômeros, que são moléculas simples com, no mínimo, dois sítios ativos. A reação química que une os monômeros para formar polímeros é chamada de reação de polimerização, ou síntese dos polímeros [14,15].

Para a elaboração das amostras, foi necessário utilizar o método de preparação de materiais via fotopolimerização, um processo de polimerização que se inicia a partir da absorção de luz por parte de um fotoiniciador. Esse processo envolve a utilização de uma molécula, que ao absorver a luz irradiada, começa a formação de espécies reativas que levam à polimerização, resultando na solidificação de uma resina ou outro material polimérico [15,16,17].

Nesta seção, serão abordados os materiais e técnicas utilizadas para o desenvolvimento desse trabalho. Como foi exposto anteriormente, foi empregado o método de preparação de materiais via fotopolimerização com quantidades variadas de nanoesferas de sílica, de modo que, sempre que nos referirmos aos percentuais dos compostos, será levado em consideração os percentuais em peso.

#### 3.1 – Materiais

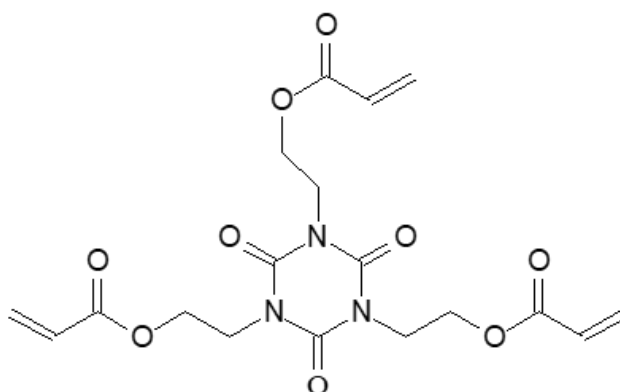
Abaixo estão descritos os materiais utilizados para preparação das amostras desenvolvidas nesse trabalho.

### 3.1.1 - Monômeros acrílicos e o Fotoiniciador Lucirin TPO-L

A definição de um monômero é dada por pequenas moléculas que são compostas por um mero, que pode fazer ligação com outros meros, formando um polímero [15]. O fotoiniciador é uma substância química que, no nosso caso, quando expomos à luz UV, realiza o processo de polimerização, que é o nome dado à reação de formação dos polímeros. Os fotoiniciadores funcionam absorvendo a luz e, por conseguinte, clivam e geram radicais livres ou outros intermediários reativos que iniciam o processo de polimerização de monômeros ou oligômeros, transforma-os em um polímero sólido. Tais materiais são utilizados em vários tipos de aplicações industriais e científicas devido à sua capacidade de cura rápida e a formação de estruturas com propriedades específicas [18].

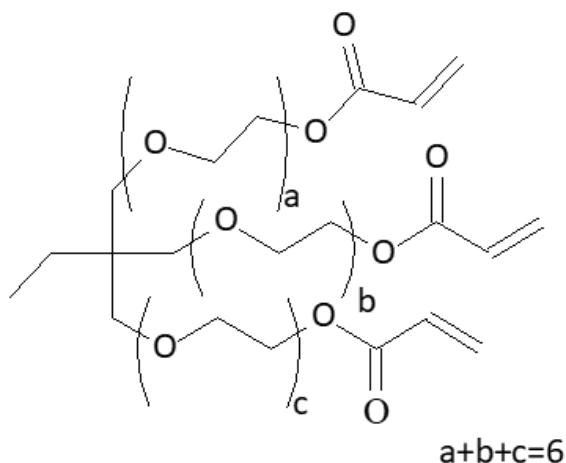
Nesse trabalho utilizamos dois monômeros acrílicos da empresa Sartomer, misturados juntamente com um fotoiniciador amplamente conhecido na literatura, da empresa Irgacure.

O triacrilato tris (2-hidroxietil) isocianurato, também conhecido como SR368, é um composto de triazina sólido, cristalino e branco, com um ponto de fusão de 52-54° C. Tal monômero é comumente utilizado na polimerização de radicais livres [19] devido à resistência mecânica oferecida ao polímero final.



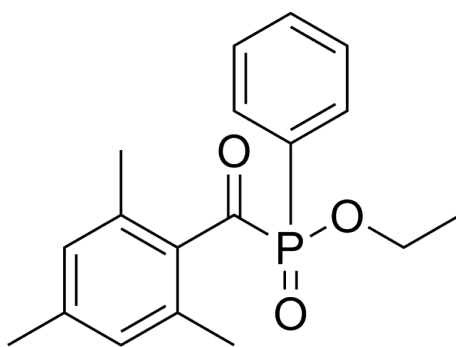
**Figura 6.** Estrutura química do monômero triacrilato tris (2-hidroxietil) isocianurato, também conhecido como SR368.

O outro monômero, conhecido por triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (6), ou SR499, também é um monômero de cura rápida, que devido suas longas cadeias, evita a contração ou encolhimento do polímero fotopolimerizado. [20].



**Figura 7.** Estrutura química do monômero triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (6), também conhecido como SR499.

Nesse trabalho foi utilizado o fotoiniciador etil-2,4,6-trimetilbenzol fenilfosfinato, mais conhecido como Lucirin TPO-L, que tem uma geometria molecular assimétrica [18]. O Lucirin TPO-L é geralmente utilizado em sistemas de microfabricação a laser, onde a precisão e a definição das estruturas são fundamentais. A capacidade de gerar radicais livres de forma eficiente permite a criação de microestruturas com alta integridade e definição, mesmo com potências de lasers moderadas [18].



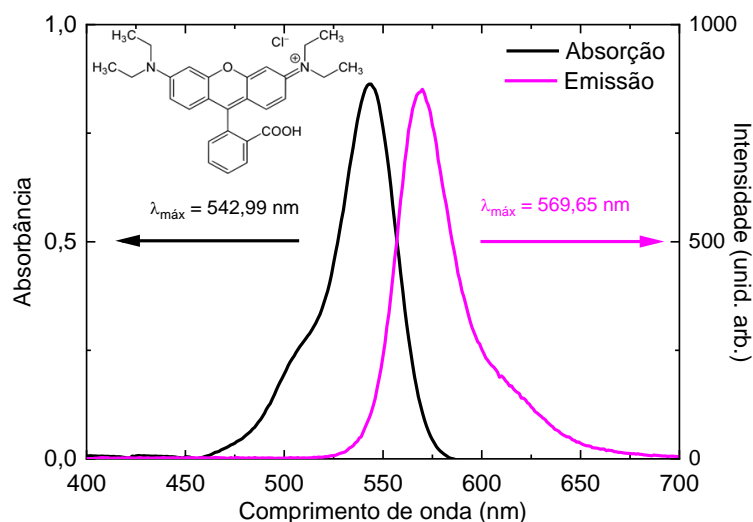
**Figura 8.** Estrutura química do fotoiniciador Lucirin TPO-L.

### 3.1.2 – Rodamina B

A Rodamina B é derivada dos xantenos, que são um grupo de moléculas orgânicas, em que as moléculas pertencentes a esse grupo são conhecidas por conta de suas propriedades luminescentes emitindo na faixa de 500~700 nm [21]. Ademais, a Rodamina-B é usada como um corante laser em função das suas propriedades ópticas,

por exemplo, por possuir um comprimento de onda de emissão bem conhecido e também devido ao seu alto rendimento quântico [21].

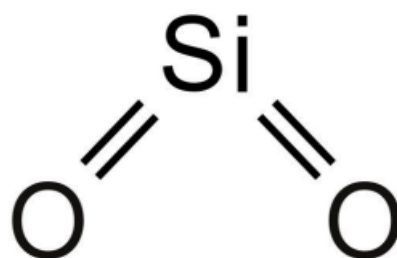
A Fig. 9 mostra o espectro de absorção e emissão para uma solução de Rodamina B dissolvida em etanol P.A. No detalhe da figura, está uma representação da estrutura química do corante.



**Figura 9.** Espectro de absorção (curva preta) e emissão (curva vermelha) do corante xanteno Rodamina B. No detalhe, a estrutura química do corante.

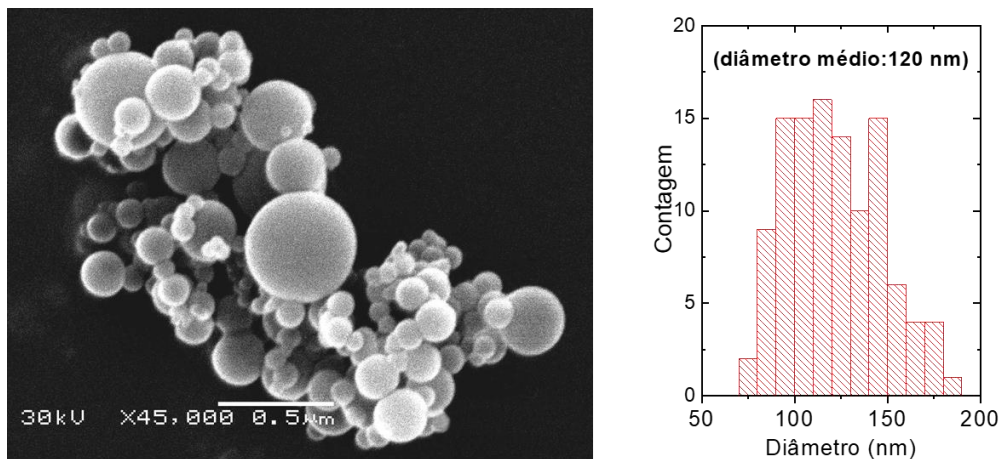
### 3.1.3 - Nanoesferas de sílica

Neste trabalho, utilizaremos nanoesferas de dióxido de silício, cuja estrutura química é  $\text{SiO}_2$ , como mostra a Fig. 10. Essas partículas serão adicionadas em diferentes proporções às matrizes poliméricas dopadas com Rodamina B, de modo que atuem como centros espalhadores de nossas amostras quando aplicadas nos experimentos de lasers aleatórios.



**Figura 10.** Estrutura química das nanoesferas de  $\text{SiO}_2$ .

A Fig. 11 (a esquerda) mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanoesferas de SiO<sub>2</sub>. O histograma apresentado (Fig. 11, a direita), mostra o tamanho médio das nanoesferas de aproximadamente 120 nm.



**Figura 11.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das nanoesferas de SiO<sub>2</sub> (a esquerda) e histograma da distribuição de tamanhos das partículas (a direita). O tamanho médio dessas nanoesferas é de aproximadamente 120 nm.

### 3.2 – Preparação das amostras utilizadas nos experimentos de lasers aleatórios

Na preparação das amostras foi utilizada uma resina composta de proporções iguais dos monômeros triacrilatos SR368 e SR499, funcionalizada com 0,001% em peso) de Rodamina B, misturada juntamente com 3% (também em peso) de fotoiniciador Lucirin TPO-L. Ademais, foram agregadas diferentes quantidades de nanoesferas de sílica (SiO<sub>2</sub>) junto a resina, variando de 0,1% a 1,0% (em peso).

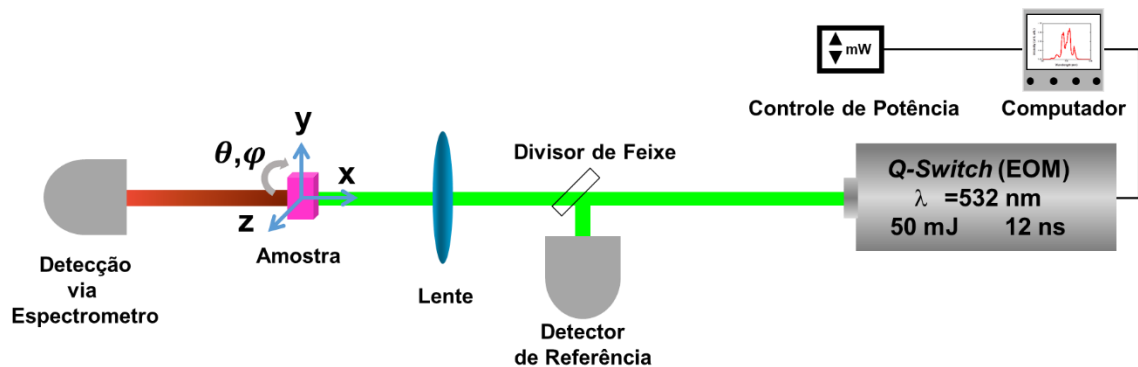
Produzimos diversos *bulks* no formato quadrado (com lado de ~10 mm), que chamaremos de estruturas poliméricas funcionalizadas, as quais foram fotopolimerizadas utilizando uma lâmpada UV (com  $\lambda_{central} = 365$  nm) durante uma hora.

### 3.3 – Aparato experimental desenvolvido para os experimentos de lasers aleatórios

Para a realização dos experimentos de lasers aleatórios foi necessária a implementação de um sistema dedicado para tal propósito. Fez parte desse trabalho a

elaboração e montagem do sistema aqui utilizado. O Laboratório de Materiais Multifuncionais e Aplicações (MMA) possui em sua infraestrutura um laser pulsado, modelo LPS-532-A/50mJ – CNI laser), *Q-Switched* EOM (modulador eletro-óptico), centralizado em 532 nm, operando com uma taxa de repetição inferior à 10 Hz, entregando pulsos com duração temporal da ordem de 12 ns e energia de aproximadamente 50 mJ. Essa será a fonte de bombeio empregada nos estudos propostos.

Para avaliar o comportamento aleatório da emissão laser nas diferentes amostras preparadas, o feixe pulsado é incidido sobre as amostras, que serão fixas em um suporte que permite a movimentação das mesmas em direções cartesianas e angulares. A fluorescência e os espectros de laser aleatório, em função da energia do laser de bombeio, são adquiridos usando um espectrofotômetro de alta resolução (*Ocean Optics*). Durante todo o experimento, o espectro do laser de bombeio será mantido como referência. Além disso, através de um *software* dedicado, é possível controlar as intensidades do feixe que são aplicadas nas amostras. A Fig. 12 mostra um esquema do aparato experimental utilizado.

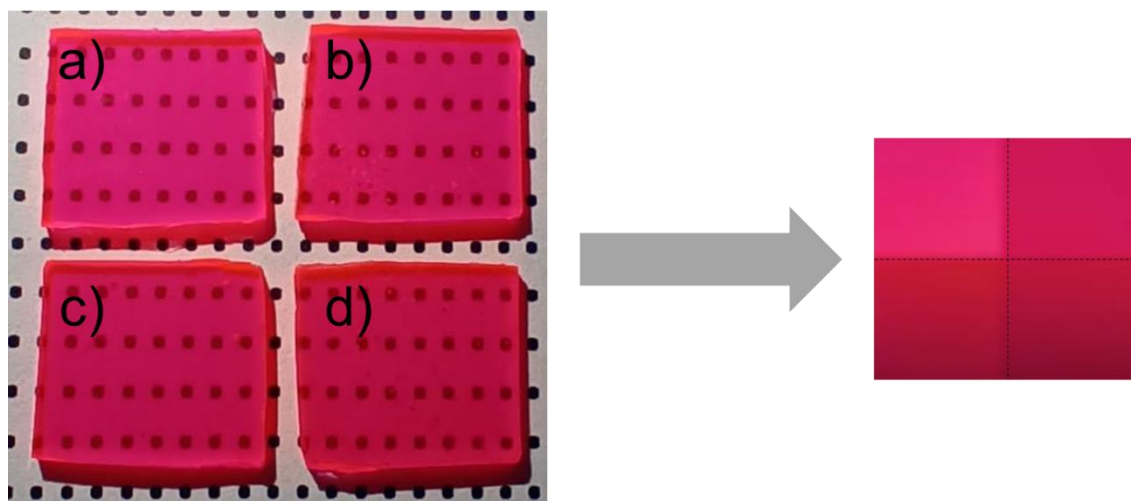


**Figura 12.** Aparato experimental utilizado para o experimento de laser aleatório.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

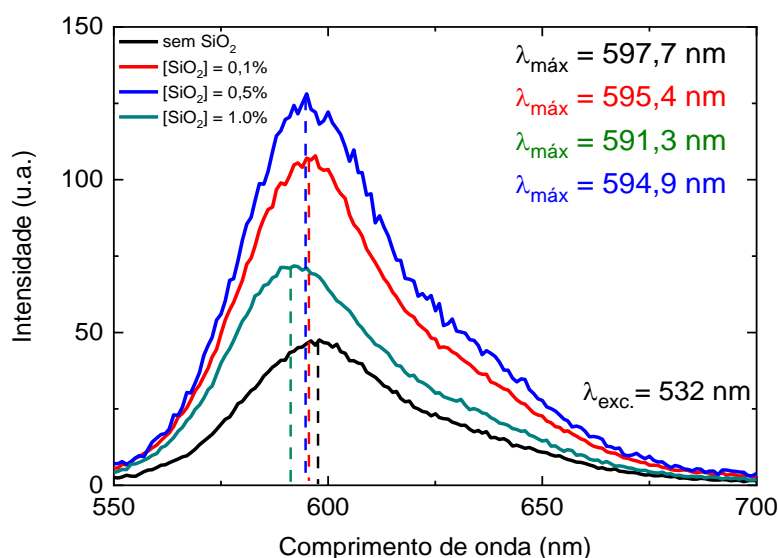
Iniciamos agora, a apresentação dos resultados obtidos durante desenvolvimento do trabalho.

A Fig. 13 mostra as amostras poliméricas fotopolimerizadas que foram utilizadas em experimentos de lasers aleatórios. Tais amostras possuem aproximadamente 8,5 mm de comprimento; 9,5 mm de largura e 1,0 mm de espessura.



**Figura 13.** Amostras compostas por uma matriz polimérica funcionalizada com Rodamina B e SiO<sub>2</sub>. Possuem diferentes concentrações de SiO<sub>2</sub> levando em consideração os percentuais em peso: a) sem SiO<sub>2</sub>; b) 0,1%; c) 0,5%; d) 1%. O detalhe à direita da imagem mostra a diferença de coloração das amostras preparadas.

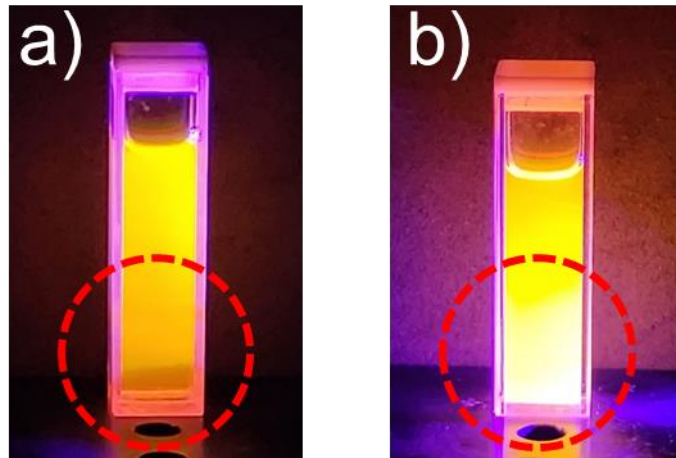
É possível observar no detalhe da Fig. 13 (à direita) que conforme a concentração de SiO<sub>2</sub> aumenta, a amostra vai ficando com uma coloração mais escura, indicando uma alteração de suas propriedades ópticas originais. Para investigar tal observação, avaliou-se a emissão de cada uma dessas amostra utilizando um espectrofluorímetro USB 2000+ da empresa *Ocean Optics*, que possui um detector Sony ILX511B, com faixa de medição de 200-1100 nm, 2048 pixels, resolução óptica de ~ 0,1-10,0 nm FWHM (depende da configuração), tempo de integração de 1ms-65segundo. Tal análise foi conduzida excitando as amostras com um  $\lambda=532$  nm, mesmo comprimento de onda utilizado nos experimentos de laser aleatório. A Fig. 14 mostra os resultados dessa análise.



**Figura 14.** Espectros de emissão das amostras poliméricas fotopolimerizadas, com excitação em  $\lambda=532$  nm. As linhas tracejadas indicam a comparação dos picos de cada espectro. Amostra sem SiO<sub>2</sub> (linha preta), amostra funcionalizada com 0,1 % de SiO<sub>2</sub> (linha vermelha), com 0,5 % de SiO<sub>2</sub> (linha azul), com 1,0 % de SiO<sub>2</sub> (linha verde).

É possível observar que conforme a concentração de SiO<sub>2</sub> aumenta, ocorre um deslocamento relativamente pequeno do pico central para o azul, o deslocamento total foi de aproximadamente 3,0 nm. É notável também que existe um significativo aumento da intensidade quando se adiciona as nanoesferas junto a matriz opticamente ativa. No entanto, também foi observado que existe uma concentração máxima para esse aumento de intensidade, que pelos resultados obtidos, foi de 0,5% de SiO<sub>2</sub> (em peso). No caso da amostra funcionalizada com 1,0% de SiO<sub>2</sub> a intensidade após excitação foi drasticamente reduzida.

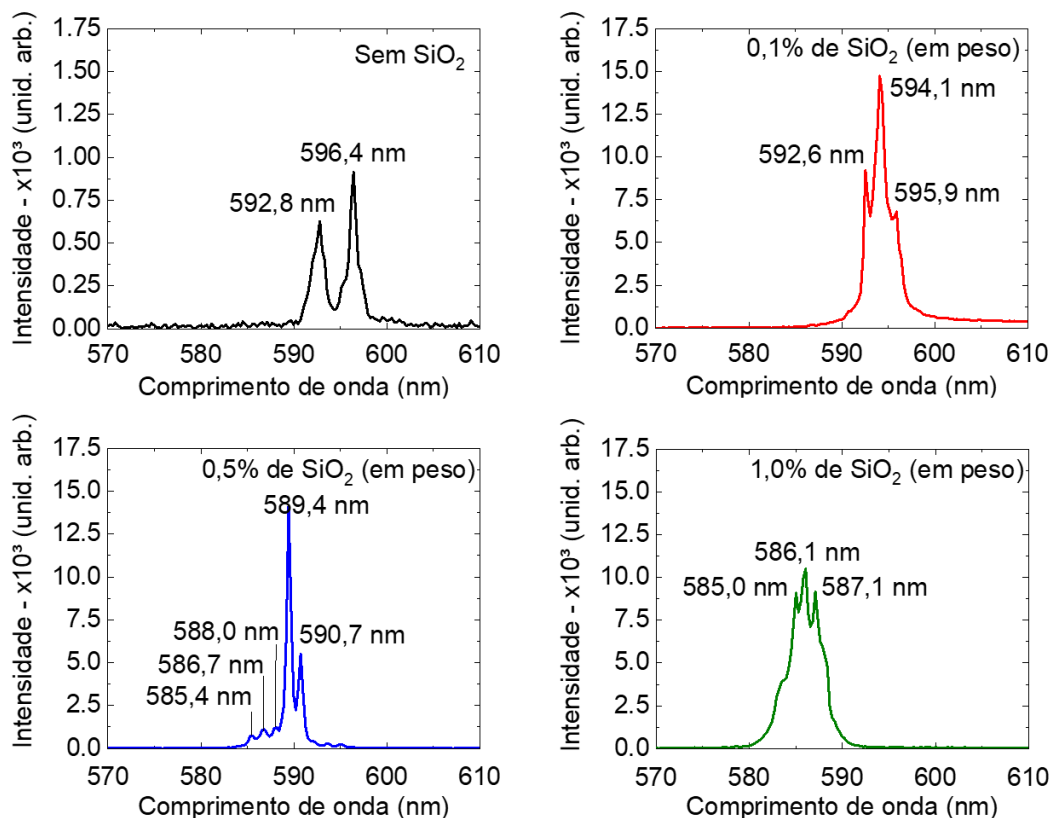
A título de curiosidade, a Fig. 15 mostra a diferença da intensidade de emissão de uma solução de Rodamina B sem (Fig. 15a) e com nanoesferas de SiO<sub>2</sub> (Fig. 15b).



**Figura 15.** Monitoramento da intensidade de emissão de uma: a) Solução de Rodamina B em etanol, sem adição de  $\text{SiO}_2$ . b) Solução de Rodamina B em etanol, com adição de 0,1 % em peso de  $\text{SiO}_2$ . Excitação das amostras com  $\lambda=365$  nm. A escolha desse comprimento de onda se dá devido ao melhor controle da intensidade de excitação.

Na Fig. 15 nota-se claramente a influência dos centros espalhadores na emissão característica das amostras. Em especial na Fig. 15 b), observa-se que a intensidade de emissão aumenta significativamente. Além disso, na região inferior da cubeta, nota-se uma intensidade maior, devido a decantação das nanoesferas durante a realização do experimento.

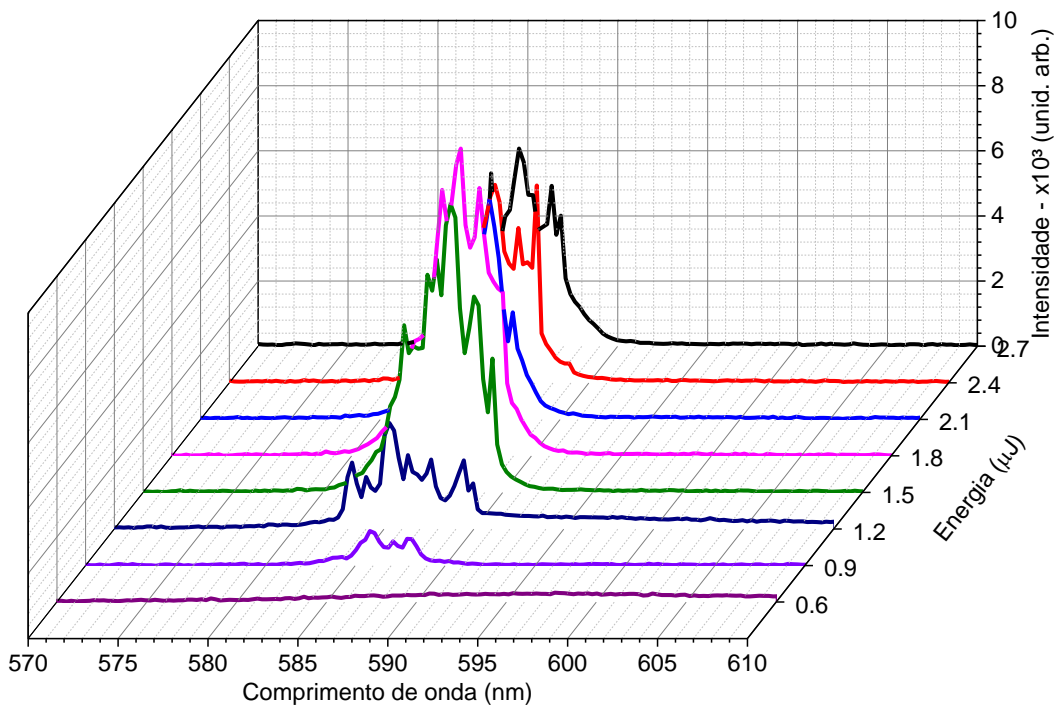
A Fig. 16 mostra o espectro característico do laser aleatório obtido quando as amostras poliméricas fotopolimerizadas foram excitadas no aparato experimental, utilizando um  $\lambda=532$  nm uma energia de aproximadamente  $3,25 \mu\text{J}$ .



**Figura 16.** Espectro do laser aleatório gerado a partir das amostras funcionalizadas, utilizando um laser pulsado,  $\lambda=532$  nm, 12 ns, utilizando uma energia de aproximadamente 3,25  $\mu$ J.

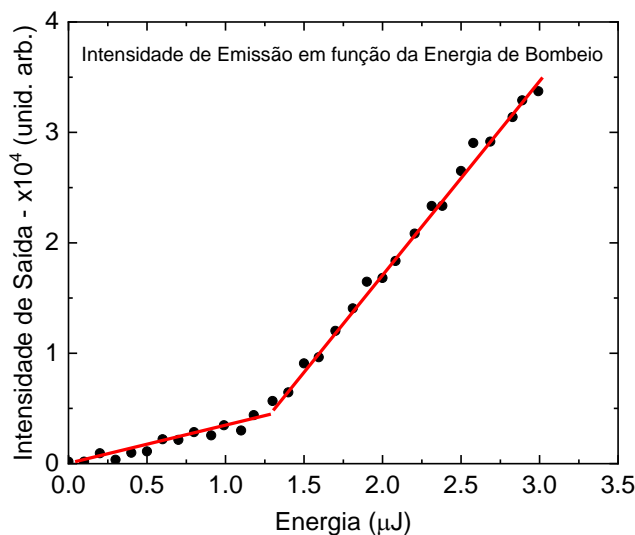
Na Fig. 16 é possível observar que todas as amostras funcionalizadas com  $\text{SiO}_2$  apresentaram uma curva de emissão composta por diversos picos estreitos, indicando um perfil de intensidade ressonante (coerente) associados aos lasers aleatórios obtidos. Além disso, mais uma vez foi observado um pequeno deslocamento para o azul em virtude do aumento da concentração das nanoesferas. Ao todo, o valor total do deslocamento foi de aproximadamente 8,0 nm. Ainda na Fig. 16, para a amostra sem  $\text{SiO}_2$ , foi obtido um espectro característico de laser aleatório, mesmo sem a existência de centros espalhadores adicionados. Tal fato se justifica pela mistura dos dois monômeros juntamente com o fotoiniciador, a qual não resulta em uma solução completamente miscível e, por isso, cria pequenos domínios micrométricos no interior das amostras fotopolimerizadas com esses materiais [16]. É possível observar que para a amostra sem  $\text{SiO}_2$ , existem no espectro dois picos bem definidos (Fig. 16a), mas com baixa intensidade de emissão. Contudo, não é claro se o perfil de intensidade resultante pode ser caracterizado como coerente ou incoerente.

A Fig. 17 mostra os perfis de intensidade para a amostra funcionalizada com 0,5% de  $\text{SiO}_2$  (em peso), a qual exibiu maior intensidade de emissão entre todas as amostras preparadas.



**Figura 17.** Espectro de emissão de um laser aleatório em função da energia de bombeio para uma amostra funcionalizada com 0,5 % de SiO<sub>2</sub> (em peso), gerado a partir das amostras funcionalizadas, utilizando um laser pulsado,  $\lambda=532$  nm, 12 ns, utilizando energia variável de 0,6 até 3,25  $\mu$ J. Observa-se um perfil de intensidade coerente para todas as situações.

Pode-se notar pela Fig. 17 que o perfil de intensidade do laser aleatório se modifica a medida que a energia de bombeio aumenta, parecendo ser cada vez mais largo e intenso. A Fig. 18 mostra um gráfico da intensidade de emissão em função da energia de bombeio.



**Figura 18.** Intensidade de emissão em função da energia de bombeio. A mudança no coeficiente angular (em torno de 1,2  $\mu$ J) indica a energia mínima necessária para se obter o laser aleatório característica coerente.

A curva apresentada na Fig. 18 foi feita a partir dos gráficos de emissão individuais, coletados para cada energia utilizada. A intensidade de saída é obtida quando se calcula a área abaixo da curva. É possível observar pelo gráfico da Fig. 18 que a intensidade de saída vai aumentando linearmente até o ponto em que muda seu coeficiente angular abruptamente (energia de aproximadamente 1,2  $\mu\text{J}$ ). Tal mudança é associada a energia mínima necessária para se obter uma emissão característica de um laser aleatório. Na reta com menor coeficiente angular, o que se observa é apenas um aumento da emissão característica do material opticamente ativo, que nesse trabalho, foi a Rodamina B.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho foi apresentada uma breve revisão sobre lasers, dando uma maior ênfase aos lasers aleatórios. Do ponto de vista experimental, foi realizada a implementação de um sistema que permitisse a coleta dos perfis de intensidade dos lasers aleatórios que se desejava produzir.

Matrizes acrílicas foram funcionalizadas com Rodamina B e nanoesferas de SiO<sub>2</sub>, polimerizadas a partir de uma lâmpada UV e empregadas em estudos de lasers aleatórios, onde apresentaram potencial aplicabilidade nesses sistemas. Em todas as amostras analisadas, observou-se o comportamento do lasers aleatórios com perfil de intensidade coerente (com múltiplos picos e larga banda de emissão).

Em continuação a este trabalho, pretende-se realizar o preparo de outras amostras, agora funcionalizadas com outros compostos de interesse, como por exemplo, materiais a base de íons terras raras. Como o tempo de vida desses materiais é relativamente longo (da ordem de *ms*), talvez seja possível investir em um sistema bombeado por um laser CW simples, não necessitando de um bombeio pulsado. Além disso, lasers sintonizáveis também são objeto de interesse para futuros trabalhos. Eles poderão ser facilmente empregados em dispositivos ópticos, abrindo novas oportunidades para a fotônica integrada.

## 6 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Luan, F. et al. **Nano Today**, 10, 168-192, (2015) - doi: 10.1016/j.nantod.2015.02.006.
- [2] Ni, D., Späth, M., Klämpfl, F., & Hohmann, M. *Properties and Applications of Random Lasers as Emerging Light Sources and Optical Sensors: A Review*. **Sensors**, 23(1), 247, (2023) - <https://doi.org/10.3390/s23010247>.
- [3] Padiyakkuth, N., Thomas, S., Antoine, R., & Kalarikkal, N. *Recent Progress and Prospects of Random Lasers Using Advanced Materials*. **Materials Advances**, 3, 6687–6706, (2022) - <https://doi.org/10.1039/d2ma00221c>.
- [4] Milonni, P. W.; Eberly, J. H. *Laser Physics*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [5] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J. *Fundamentos de física: óptica e física moderna*. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. Volume 4. Tradução de Ronaldo Sérgio de Biasi.
- [6] Araújo, F.S. **Laser de corante sintonizável excitado em rodamina 640**. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Física) – Universidade Federal de Alagoas, Campus de Arapiraca, 2018.
- [7] Ewing, J.J. LASERS | Excimer Lasers. In: GUENTHER, Robert D. (Ed.). **Encyclopedia of Modern Optics**. Elsevier, 2005. p. 421-431. ISBN 9780123693952. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B0-12-369395-0/00846-0>. Acesso em: 4 dez. 2024.
- [8] Elliott, D.J. The Excimer Laser. In: ELLIOTT, David J. (Ed.). **Ultraviolet Laser Technology and Applications**. Academic Press, 1995. p. 67-93. ISBN 9780122370700. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-237070-0.50007-8>. Acesso em: 4 dez. 2024.
- [9] Barboza, P.M.T.; Oliveira, A. de B. Sobre lasers semicondutores. **Revista Acta Scientia**, v. 2, n. 2, p. 87-96, jul./dez. 2020. ISSN 2596-2078.
- [10] Fatima, A. et al. *Review of cost reduction methods in photoacoustic computed tomography*. **Photoacoustics**, v. 15, 100137, set. (2019).
- [11] Tkachenko, N. V. *Lasers for Spectroscopy Applications*. **Optical Spectroscopy: Methods and Instrumentations**, 39-59, (2006).
- [12] Avila, O. I. et al. *Femtosecond-laser direct writing for spatially localized synthesis of PPV*. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 5, n. 14, 14 abr. (2017).

- [13] Muhamad Kamil, N. A. I. et al. *Principles and Characteristics of Random Lasers and Their Applications in Medical, Bioimaging and Biosensing*. **AIP Conference Proceedings**, 2203, 020017, (2020) - <https://doi.org/10.1063/1.5142109>.
- [14] Nunes, E. de C. D.; Lopes, F. R. S. *Polímeros - Conceitos, Estrutura Molecular, Classificação e Propriedades*. Rio de Janeiro: Érica, 2014. *E-book*. p.57. ISBN 9788536520506. Disponível em: <https://app.minhabiblioteca.com.br/reader/books/9788536520506/>. Acesso em: 07 out. 2024.
- [15] Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego: Academic Press, 1990.
- [16] Otuka, A. J. G. *Estruturas poliméricas com nanotubos de carbono: processamento a laser, caracterização e aplicações*. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- [17] Silva, K. C. A. da. *Caracterização de compósitos de matriz polimérica com ligas com memória de forma para aplicação em microatuadores*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.
- [18] Mendonça, C. R. et al. *Two-photon absorption spectrum of the photoinitiator Lucirin TPO-L*, **Applied Physics A**, 90, 633–636, (2008) - doi: 10.1007/s00339-007-4367-0.
- [19] SR368. Disponível em: SR368 | Arkema Sartomer EMEA. Acesso em: 16 set. 2024.
- [20] SR499. Disponível em: SR499 | Arkema Sartomer Asia. Acesso em: 16 set. 2024.
- [21] Manoel, D. da S. *Materiais Híbridos de Sílica/orgânico dopados com Rodamina-B: Estudo da Luminescência e Preparação de Filmes finos para aplicações em Fotônica*, em "Instituto de Geociências e Ciências Exatas" (Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2015).
- [22] Abegão, L. M. G. et al. *Random laser emission from a Rhodamine B-doped GPTS/TEOS-derived organic/silica monolithic xerogel*. **Laser Physics Letters**, v. 14, p. 065801, (2017).

## **APÊNDICE I: TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS E MENÇÃO HONROSA**

Esta seção apresenta a coletânea de trabalhos apresentados em eventos científicos no período de desenvolvimento do trabalho e as premiações recebidas.

### **I. Participação em eventos científicos**

[1] Berdu, R. R. S., Mendes, S. Z., Mesquita, A., De Vicente, F. S., Otuka, A. J. G. *Preparação e caracterização de matrizes poliméricas opticamente ativas para sistemas de lasers aleatórios*. XXXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp – CIC – 1ª Fase, Rio Claro/SP Setembro de 2024.

[2] Berdu, R. R. S., Chaim, T. A., Roveda Jr., A. C., De Vicente, F. S., Mesquita, A., Otuka, A. J. G. *Síntese e caracterização de materiais luminescentes nanoestruturados com potencial aplicação em dispositivos ópticos e optoeletrônicos*. XXII B-MRS Meeting, Santos/SP, Setembro de 2024.

### **II. Menção honrosa**

[1] Berdu, R. R. S., Mendes, S. Z., Mesquita, A., De Vicente, F. S., Otuka, A. J. G. *Preparação e caracterização de matrizes poliméricas opticamente ativas para sistemas de lasers aleatórios*. Menção honrosa pelo 3º lugar dentre os trabalhos da 1ª fase do XXXVI Congresso de Iniciação Científica da Unesp, Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE) – Universidade Estadual Paulista (Unesp), Rio Claro/SP.