



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Localização de Anderson da Luz: Forte Dependência
com ângulo de Incidência**

MÁRIO CÉSAR SOARES XAVIER

TESE DE DOUTORADO

João Pessoa - PB – Brasil

Julho /2018

Localização de Anderson da Luz: Forte Dependência com ângulo de Incidência

por

MÁRIO CÉSAR SOARES XAVIER*

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Jimenez Villar

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Ótica

João Pessoa - PB – Brasil

Julho/2018

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

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

X3l Xavier, Mario Cesar Soares.
 Localização de Anderson da Luz: Forte Dependência com
 ângulo de Incidência / Mario Cesar Soares Xavier. -
 João Pessoa, 2018.
 113f. : il.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Fotônica em meios desordenados. 2. localização de
Anderson da luz. 3. quebra de simetria de paridade. 4.
médios ópticos fortemente desordenados. 5. espalhamento
múltiplo. 6. nanopartículas de núcleo-casca. I. Título

UFPB/CCEN

Localização de Anderson da Luz: Forte Dependência com ângulo de Incidência

por

MÁRIO CÉSAR SOARES XAVIER

Área de concentração: Ótica

Banca Examinadora:

Prof. Dr Ernesto Jiménez Villar (Orientador- UFPB)

Prof. Dr Rafael Alves de Oliveira (UFRPE)

Prof. Dr. Erms Rodrigues Pereira (UFRPE)

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes (UFPB)

Prof. Dr. Claudio Benetido Silva Furtado (UFPB)

Localização de Anderson da Luz: Forte Dependência com ângulo de Incidência

por

MÁRIO CÉSAR SOARES XAVIER

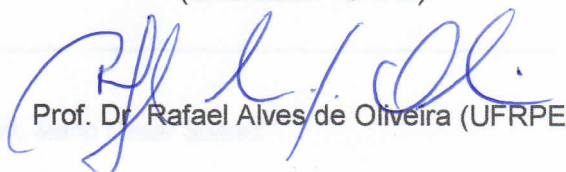
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Área de concentração: Ótica

Aprovada por,



Prof. Dr Ernesto Jimenez Villar
(Orientador- UFPB)



Prof. Dr. Rafael Alves de Oliveira (UFRPE)



Prof. Dr. Erms Rodrigues Pereira (UFRPE)



Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes (UFPB)



Prof. Dr. Claudio Benetido Silva Furtado (UFPB)

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de
Doutorado do aluno **Mário César Soares
Xavier**, candidato ao Título de Doutor em
Física na Área de Concentração Ótica.

Aos seis dias do mês de julho do ano de dois mil e dezoito, às 10:00, no Auditório da Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora constituída para examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Ótica, **Mário César Soares Xavier**. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores: *Ernesto Jimenez Villar* (UFPB), orientador e presidente da banca examinadora, *Fernando Jorge Sampoio Moraes* (UFPB), *Cláudio Benedito da Silva Furtado* (UFPB), *Rafael Alves de Oliveira* (UFRPE) e *Erms Rodrigues Pereira* (UFRPE). Dando início aos trabalhos, o Prof. Ernesto Jimenez Villar comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra ao candidato para que o mesmo fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de tese intitulado "*Localização de Anderson da luz: forte dependência com o ângulo de incidência*". Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o seguinte parecer: "**aprovado**". Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutor em Física na forma da lei. E para constar, eu, Danilo Wilson Lemos Menezes, redigi esta ata que vai assinada por mim e pelos membros da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **06 de julho de 2018**.

Prof. Dr. Ernesto Jimenez Villar
Orientador – PPGF/UFPB

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampoio Moraes
PPGF/UFPB

Prof. Dr. Cláudio Benedito da Silva Furtado
PPGF/UFPB

Prof. Dr. Rafael Alves de Oliveira
UFRPE

Prof. Dr. Erms Rodrigues Pereira
UFRPE

Ernesto Jimenez Villar
Fernando Moraes
Cláudio Furtado
Rafael A. de Oliveira
Erms R. Pereira

Danilo Wilson Lemos Menezes
Técnico em Assuntos Educacionais
Mat. SIAPE 2647774

DEDICATÓRIA

A minha família, meus pais Xavier e Glória, meus irmãos Júnior e Nair, Cristiane Leal, Mellyna Delfino e a meus filhos Caroline, César Filho e Clarisse, pelo carinho, incentivo e força durante toda minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

- A Deus, por ter mim proporcionado saúde, inteligência e serenidade nos momentos de dificuldade.
- A todos os meus familiares pelo apoio e incentivo aos estudos.
- Ao Prof. Dr. Ernesto Jiménez Villar, pela oportunidade de ingressar na pesquisa como aluno da Pós Graduação, pela orientação, amizade, paciência e dedicação.
- À Universidade Federal da Paraíba, ao Departamento de Física, ao PPGF (Programa de Pós Graduação em Física), seu corpo docente, secretaria e funcionários, pela contribuição na minha formação.
- A Weliton Soares, Taciano, Valdeci Mestre, Bertulio, Bruno Soares e Yuri pela amizade, pela compreensão e pelas disciplinas que cursamos durante a graduação e Pós- Graduação. Estudos estes que muito me ajudaram durante a minha jornada.
- A Universidade Estadual da Paraíba

O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. “Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”

(Maria Julia Paes de Silva)

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	III
INTRODUÇÃO	02
Referências Bibliográficas	06
CAPÍTULO 1: Laser e Princípios Básicos de Dispersão da luz	12
1. Perspectivas Históricas	12
1.1. Laser Convencional	13
1.2 Laser Aleatório	14
2. Princípios da Dispersão da Luz	14
2.1 Dispersão Única	14
2.2 Dispersão Múltiplas	16
2.3 Cavidades Óticas	17
2.3.1 Cavidade Fabry Perot	18
2.3.2 Guias de ondas	19
2.3.3 Cavidades caóticas: condição para localização de Anderson (regime crítico)	21
Referências Bibliográficas	23
CAPÍTULO 2: Detalhes Técnicos das medidas Experimentais	26
2.1 Materiais e Métodos	26
2.2 Medidas do Coeficiente de Transmissão	27
2.3 Experimento de Propagação	29
2.4 Medidas de Absorção	31
2.5 Medida do Cone de Retroespalhamento Coerente	34
Referências Bibliográficas	39

CAPÍTULO 3: Resultados e Discursões	41
3.1. Experimento de Transmissão Total.....	41
3.2. Experimento de Propagação.....	43
3.3 Experimento de absorção	46
3.4 Experimento de Retroespalhamento.....	47
Referências Bibliográficas	54
 CAPÍTULO 4: Simulações Teóricas usando Teoria de Matrizes Aleatórias ..	58
4.1 Introdução	58
4.2 Simulação Teórica	61
4.3 Conclusão.	64
Referências Bibliográficas	65
 CAPÍTULO 5: Conclusões e Perspectivas	68
5.1 Conclusões e Perspectivas.....	68
 Anexos: Trabalhos Publicados.....	69

* Localization of light: beginning of a new Optics (Event: SPIE OPTO, 2018, San Francisco, California, United States), Complex Light and Optical Forces XII, 1054905 (22 February 2018); doi: 10.1117/12.2288993

** Anomalous transport of light at the phase transition to localization: strong dependence with incident angle, Photonics Research Vol. 6, No. 10, 929-942 (2018), <https://doi.org/10.1364/PRJ.6.000929>

RESUMO

A Localização da luz em um sistema tridimensional, 3D, (a verdadeira localização de Anderson) é uma fronteira aberta de pesquisa na ciência que mostra perspectivas completamente novas dos fenômenos óticos, o qual poderá abrir uma nova linha para fabricar dispositivos fotônicos avançados. No entanto, a observação direta da localização da luz tem resultado difícil de alcançar. Por esta razão, propusemos uma estratégia para observar a face de transição à localização através de um conjunto de experimentos em função do ângulo de incidência. Os resultados obtidos nestes experimentos são completamente diferentes aos esperados no regime de difusão clássico e estes poderiam ser resultados do transporte anômalo da luz no regime de transição a localização. Neste trabalho estudamos o transporte da luz para diferentes ângulos de incidência em um meio ótico fortemente desordenado composto por nanopartículas de núcleo-casca ($\text{TiO}_2\text{@Silica}$) suspensas em etanol. Uma diminuição da condutância ótica e um aumento de absorção perto da borda de entrada são observados quando o ângulo de incidência foi aumentado. Esse comportamento anômalo foi associado a um aumento da densidade de estados localizados (aumento de localização) perto da borda de entrada, o que poderia ser explicado por um grande aumento da reflexão interna com o ângulo de incidência, que por sua vez seria uma consequência direta do incremento do índice de refração efetivo perto da borda de entrada devido ao próprio fenômeno de localização. A reflexão especular, medida para os fótons que entram na amostra, é consideravelmente menor do que a reflexão interna efetiva medida para os fótons retroespalhados coerentemente na direção exatamente oposta, indicando uma propagação não-recíproca da luz (quebra da simetria de espelho ou paridade). Este estudo representa uma nova abordagem para entender a complexidade da física envolvida neste meio ótico fortemente desordenado no regime crítico de transição à localização.

Palavras-chave: Fotônica em meios desordenados, localização de Anderson da luz, quebra de simetria de paridade, meios óticos fortemente desordenados, espalhamento múltiplo, nanopartículas de núcleo-casca.

ABSTRACT

Anderson localization of light in 3D (true Anderson localization) is an open research frontier in science that shows prospects of completely new optical phenomena, which might one day result in important photonics devices. However, direct observation of localization has shown to be difficult and elusive. Instead, we propose a strategy of observing the phase transition to localization by means of a set of specifically designed experiments. We demonstrate that the outcome of these experiments is completely different than expected in the diffusive regime and can be explained by the onset of localization. This work studies the transport of light for different incidence angles in a strongly disordered optical medium composed by core-shell nanoparticles ($\text{TiO}_2\text{@Silica}$) suspended in ethanol solution. A decrease of optical conductance and an increase of absorption near the input border are reported when the incidence angle is increased. We associated this anomalous behavior to an increase of the density of localized states (localization increase) near the input border, which could be explained by a large increase of internal reflection with the incidence angle, which in turn would be a direct consequence of the enhancement of the effective refractive index near the input border by localization itself. The specular reflection, measured for the photons that enter the sample, is considerably lower than the effective internal reflection undergone by the coherently backscattered photons in the exact opposite direction, indicating a non-reciprocal propagation of light (mirror-symmetry breaking). This study represents a novel approach in order to understand the complex physics involved in a strongly disordered optical medium at the critical regime of approaching localization.

Keywords: Photonics in disordered media, Anderson localization of light, Mirror-symmetry breaking, multiple scattering, Strongly disordered optical media, Core-shell nanoparticles

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama Esquemático de um laser convencional	14
Figura 1.2 Seção transversal de dispersão para espalhadores Mie iluminados com um Onda plana, calculada com [Valley Scienti_c. Lightlab: Far-eld mie scattering, 1998.]. Como pode ser visto, o pico de dispersão da seção varia fortemente com λ e o diâmetro.....	15
Figura 1.3 Cavidade Fabry-Perot etalon (FPE).....	18
Figura 1.4 Modos de propagação de um raio de luz. Eles ocorrem quando as desigualdades de 2.5 são atendidas.....	20
Figura 1.5 Propagação de um raio em uma fibra óptica. O raio se propaga em um caminho helicoidal. (a) A geometria usada para avaliar a abertura numérica para um raio inclinado. b) O propagação de um raio inclinado visto a partir da fibra.....	20
Figura 1.6 Quadro representativo do fenômeno de supressão da interação entre modos localizados de um laser aleatório em regime crítico de localização. As esferas brancas e pontos vermelhos representam as Nps TiO_2 @Silica e as moléculas de R6G, respectivamente. Um fóton de bombeio marcado pela letra β só pode excitar a molécula de R6G- β e a molécula de R6G- α só poderia ser excitada pelos fótons de bombeamento α (região amplificada, é a demarcada com o círculo branco). As linhas verdes representam o fluxo de fótons de bombeamento. As linhas vermelhas representam o fluxo dos fótons emitidos pela ação laser no regime de localização. O cone vermelho saindo representa a emissão do laser no regime de localização.....	22

Figura 2.1 Diagrama esquemático da configuração experimental para determinação do coeficiente transmissão em função do ângulo de incidência, L1 e L2, lente; PH, pinhole; F + F, célula que consiste em duas placas ótica de sílica fundida em forma de cunha montada em um carinho com translação vertical; IS, a esfera integradora é colocada em contato com a parte traseira da célula; fibra ótica FO para coletar a luz no espectrômetro. Um laser He-Ne com polarização perpendicular ao plano de incidência é introduzida em diferentes ângulos de incidência, θ , em relação à incidência normal (0° , 30° , 60° , 70°), os quais correspondem a ângulos de incidência na amostra de 0° (0 mrad), $19,07^\circ$ (333 mrad), $34,47^\circ$ (600 mrad) e $37,89^\circ$ (661 mrad), respectivamente. 27

Figura 2.2 a) Diagrama esquemático da configuração experimental para determinação do perfil de intensidade após a propagação através da amostra em função do ângulo de incidência. L1 e L2, lente; PH, pinhole; CV, cubeta de sílica fundida de comprimento óptico de $\sim 2,3$ mm; Câmera CCD; NDF, filtro de densidade neutra. Em diferentes ângulos de incidência, θ (0° , 30° , 60° , 70°), é introduzido um feixe laser He-Ne com polarização perpendicular em relação ao plano de incidência.....30

Figura 2.3 a) Diagrama esquemático da montagem experimental para a determinação da intensidade transmitida I_{TC} (d) em função da espessura da amostra (d) para uma pequena detecção do ângulo sólido. L1 e L2, lente; F + F, célula constituída por duas placas óticas planas montadas em um suporte para translação; PH1 e PH2, pinholes; OF, fibra ótica para coletar a luz no espectrômetro. Um feixe laser He – Ne com polarização perpendicular em relação à incidência plano é introduzido em diferentes ângulos de incidência, θ , em relação à incidência normal (0° , 30° , 60° , 70°). b – e) curvas de transmissão para ângulos de incidência de b) 0° , c) 30° , d) 60° ee) 70° . As linhas preta, vermelha, azul e verde representam o encaixe com uma função exponencial $\exp(-d / IMA)$ para o respectivo ângulo de incidência. Valores de IMA são exibidos em cada figura, mostrando-se insensíveis ao ângulo de incidência. f) Configuração experimental para medição do FAP em função do ângulo de incidência. O laser He – Ne é polarizado perpendicularmente ao plano incidente por um polarizador (P) e refletido por um divisor de feixe (BS) na amostra (CV), que é montado em um suporte de rotação (RS). As amostras (CV), com e sem corante, foram giradas horizontalmente a 30° , 60° e 70° ; BD, Anteparo; OF, fibra óptica para coletar o luz de

retroespalhamento no espectrômetro. g) Esquerda - preta e direita - vermelha representam valores de I_{eO} e FAP , respectivamente, medidos para $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (pontos) e $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (quadrados), em função do ângulo de Incidência.....32

Figura 2.4 Configuração experimental para a determinação do cone de retroespalhamento coerente, L1, L2 e L3, lente; PH, pinhole; BS, divisor de feixe; CV, cubeta de 2 mm de caminho ótico; Câmera CCD; BD, Anteparo. A amostra (CV) foi girada horizontalmente 30° , 60° e 70° em relação à incidência normal, que corresponde a ângulos de incidência na amostra de 0° (0 mrad), $19,07^\circ$ (333 mrad), $34,47^\circ$ (600 mrad) e $37,89^\circ$ (661 mrad), respectivamente. A intensidade do cone retroespalhamento foi medida como uma função do ângulo de coleta horizontal.....35

Figura 3.1. Para amostras $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$, Intensidade total transmitida *versus* ângulo de incidência. a) Coeficientes transmissão para ângulos de incidência θ de 0° , 30° , 60° e 70° em função da espessura da amostra (d). As linhas pontilhadas pretas, vermelhas, azuis e verdes representam os ajustes, usando a função $\beta(d_0+d)^{-2}$, com os pontos experimentais para 0° , 30° , 60° e 70° , respectivamente. b) Condutância relativa $G(d;\theta)$ em função de d . c) Valores Assintóticos da condutância relativa $G(\infty;\theta)$ em função do ângulo de incidência.....42

Figura 3.2 Medição dos perfis de intensidade da nuvem de fótons na face de saída da amostra. a) Para [NPs] de $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (localização) e $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (regime difusivo), $G(\infty;\theta)=I(0^\circ)/I(\theta)$ *versus* ângulo de incidência, θ . b) Para $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$, (esquerda-vermelho) ω_{eff} (direita-preto) a largura efetiva relativa (largura normalizada) *versus* ângulo de incidência. c) Para $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (difusivo regime) (esquerda-vermelho) ω_{eff} (direita-preto) a largura efetiva relativa (largura normalizada) são plotados também em função do ângulo de incidência. As barras de erro são o desvio padrão da intensidade relativa e da largura efetiva (ω_{eff}). Para $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (Localização), o perfil de intensidade normalizado para ângulos de incidência de: d) 0° , e) 30° , f) 60° e g) 70° . Setas vermelhas apontam o decaimento mais rápido para

r grande. Os perfis de intensidade são ajustados com a função $\exp(-2|r|/\sigma)^{1+\nu}$ (linhas sólidas vermelhas), onde $0 < \nu < 1$ 44

Figura 3.3 Cones de retroespalhamento coerente para ângulos de incidência de: a) 0°, b) 30°, c) 60° e d) 70°. As linhas sólidas vermelhas representam a intensidade de fundo (fótons retroespalhados incoerentemente) levando em consideração a reflexão interna na interface de entrada da cubeta-ar, sílica-ar (luz saindo da cubeta). Os cones de retroespalhamento coerentes obtidos por subtração da intensidade de fundo são mostrados abaixo de cada gráfico. e) (vermelho-esquerda) I_{CBC} e (direita-preto) $IR(\%)$ como função do ângulo de incidência. f) (esquerda-vermelha) largura média do cone de retroespalhamento e (direito-preto) I_{T0} como função de $IR(\%)$. g) (esquerda-vermelho) valores assintóticos da condutância relativa ($G(\infty; \theta)$), extraídos dos experimentos de transmissão e propagação e (direita-preto) fator de aumento do cone de retroespalhamento em função de $IR(\%)$. As linhas pontilhadas pretas em f) e g) representam ajustes lineares com os pontos experimentais. As barras de erro correspondem ao desvio padrão da intensidade do cone de retroespalhamento (I_{CBC}) e do $IR(\%)$ calculado 48

Figura 4.1 Valores teóricos e experimentais assintóticos da condutância relativa: $G_{IR_R=3\%}(\infty; IR_{3L})$, valores calculado por simulação teórica (pontos vermelhos), $G(\infty; IR\%)$, determinado pela relação $I(0^\circ)/I(\theta)$ (triângulos pretos) e $G_{-abs}(\infty; IR\%)$ determinado sem efeito de absorção, extraídos pela expressão $\frac{I_{Cent}(0^\circ)}{I_{Cent}(\theta)} \times \frac{\omega_{eff}(0^\circ)}{\omega_{eff}(\theta)}$ (quadrados pretos), em função da reflexão interna efetiva sentida pelos fótons retroespalhados coerentemente (reflexão interna de referência é $IR_R = 3\%$). As barras de erro representam o erro na determinação da reflexão interna efetiva da figura 4.3e.....63

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Para cada ângulo de incidência θ (0° , 30° , 60° e 70°): valor assintótico da condutância relativa ($G(\infty; \theta)$), o fator de absorção aumentado ($\gamma_0(\theta)$) e o índice de refração efetivo ($n_{\text{eff}0}(\theta)$) para profundidade próxima de zero, e o caminho livre médio de transporte corrigido pela reflexão interna considerando o índice de refração efetivo $n_{\text{eff}0}(\theta)$	38
--	----

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A localização de Anderson da luz e os fenômenos associados a esta, tem atraído a atenção dos pesquisadores nas últimas décadas [1-7]. A Localização da luz em um sistema tridimensional 3D, é uma fronteira de pesquisa aberta na ciência que mostra perspectivas de fenômenos óticos completamente novos, os quais podem resultar no desenvolvimento de dispositivos fotônicos de novo tipo. No entanto, a observação direta da localização da luz tem se mostrado difícil. Por esta razão, propomos uma estratégia de observar a fase de transição para localização por meio de um conjunto de experimentos especificamente projetados. Nós demonstramos que os resultados dessas experiências são completamente diferentes do esperado no regime difusivo, que pode ser explicado através da localização de Anderson e que vamos apresentar nos capítulos 2 e 3. Estes comprovam a fase de transição a localização. Localização em 3D é extremamente difícil de ser obtido. O requisito para localização é conhecido como o critério de Ioffe-Regel ($kl_T \sim 1$) [8], onde $k = 2\pi/\lambda$ e l_T são o número da onda e o livre caminho médio de transporte, respectivamente. No entanto, um critério para a fase de transição a localização ($kl_T < x < 1$) não se tem estabelecido. Observe que, em os meios óticos desordenados realistas, compostos por dispersores de tamanho na ordem aproximadamente λ , a interação entre espalhadores (separação média $<$ tamanho) pode levar a algum grau de correlação em suas posições. Este último implicaria que, em certas regiões microscópicas, kl_T pode atingir valores mais baixos do que o valor kl_T macroscópico (médio), medido experimentalmente, sendo possível de satisfazer o rigoroso critério para localização ($kl_T \sim 1$). De esta forma, regiões com modos localizados e estendidos poderiam coexistir dentro uma mesma amostra (transição a localização). Embora esse regime de transição tem sido teoricamente previsto em sistemas eletrônicos desordenados [9,10], sua observação provou ser difícil em ótica, levando a uma certa frustração da comunidade ótica em relação a investigações adicionais nesta área [11]. Só muito recentemente, tem sido demonstrado, através de simulação, que uma possível razão para esta dificuldade pode ser atribuída ao tipo de meio espalhador usado nestes experimentos anteriores, mostrando que uma estrutura núcleo-casca poderia ser uma estratégia promissora para alcançar a localização da luz em 3D [12]. Por causa das dificuldades em observar diretamente a localização da luz, é de primordial importância

descobrir novas experiências que possam representar assinaturas da localização da luz. Baseado nos argumentos acima, nós projetamos pela primeira vez uma série de experimentos de transporte em função do ângulo de incidência. Foram estudados dois meios espalhadores com concentrações diferentes, um operando no regime difusivo [14×10^{10} NPs ml^{-1}] e outro operando no regime de transição a localização [140×10^{10} NPs ml^{-1}].

Historicamente, vários experimentos pioneiros que estudaram a transmissão de ondas eletromagnéticas através de meios óticos fortemente desordenados têm reivindicado a observação da localização da luz [13-15]. No entanto, estes trabalhos foram questionados primeiro pelos seus oponentes [16,17] e posteriormente refutados pelos seus próprios autores [18,19]. Os processos de dispersão inelásticos (absorção ou não linearidade) podem levar a uma diminuição do comprimento de coerência do fóton, dificultando os efeitos de interferência (localização) [1,20]. De fato, de acordo com a previsão teórica de Sajeev John [1] e os resultados experimentais mostrados por E.Jimenez-Villar e colaboradores [6,21], uma intensificação da absorção aparece quando o sistema se aproxima a localização. Em um trabalho anterior, E.Jimenez-Villar e colaboradores [6], mostraram várias evidências experimentais da fase de transição a localização em um meio ótico fortemente desordenado composto por nanopartículas (NPs) núcleo-casca TiO_2 @sílica em etanol. Usando o método de Stöber [22,23], as NPs de TiO_2 foram revestidas com uma camada de sílica homogênea de aproximadamente 40 nm de espessura. Um revestimento de sílica com espessuras em torno ou acima de 40 nm impede a junção “ótica” da Superfícies de espalhamento de TiO_2 [24], diminuindo o acoplamento de campo próximo que poderia dificultar a localização [25]. Nosso grupo chama essa propriedade de estabilidade coloidal ótica [24]. Além disso, a casca de sílica fornece um melhoramento do acoplamento da luz com os núcleos espalhadores de TiO_2 [26], uma passivação química [27,28] e uma alta dispersibilidade [29-32], o qual tem permitido a sua utilização em inúmeras aplicações [33-35]. Experimentos de transporte neste meio ótico fortemente desordenado (TiO_2 @Silica) mostrou uma absorção aumentada quando o sistema se aproxima a localização, a partir do qual um aumento do índice de refração efetivo foi inferido. Este aumento de absorção e do índice de refração foi interpretado como que os fótons presos nos estados localizados interagissem várias vezes com as mesmas partículas, moléculas ou átomos. Este último fenômeno deve

ser mais pronunciado perto da borda de entrada, devido ao aumento da localização na vizinhança da borda da amostra para uma reflexão interna na fronteira de entrada maior que 0, o qual foi teoricamente previsto por Mirlin em meios eletrônicos desordenado [36,37]. Este comportamento será mostrado nos capítulos 2 e 3. Isso pode ser entendido como que a probabilidade de um fóton escapar de um volume hipotético com dimensões da ordem do comprimento de localização deve depender fortemente da refletividade média que os fótons sofreriam nas bordas que limitam esse volume. Se esse volume hipotético estiver próximo da borda de entrada e a superfície de entrada da amostra fizer parte desse volume, a refletividade média que os fótons sofrem nessas bordas será sempre maior ou igual a 0. No entanto, para um volume que é completamente dentro do meio de dispersão (longe da superfície de entrada), a refletividade média nas fronteiras que limitam esse volume é igual a zero. O aumento do índice de refração efetivo perto da borda de entrada da amostra (n_{eff0}) pela localização (polarização elástica sucessiva dos elétrons de valência para estados virtuais) encontra um paralelo à barreira dinâmica proposta por Campagnano e Nazarov [38] na fronteira de um meio eletrônico desordenado. Isso significa que o índice de refração efetivo (reflexão interna) que os fótons localizados sentiriam seria maior do que experimentam os fótons que entram na amostra (fótons incidentes, não localizados). Assim, um aumento do ângulo de incidência (reflexão interna) deve forçar o caminho dos fótons a ser mais longo (perto da borda de entrada). Consequentemente, a probabilidade de interferência (perto da borda de entrada) deve aumentar. Esta questão foi abordada teoricamente por Ramos e colaboradores [39], que demonstraram que a presença de uma barreira finita (reflexão interna) na fronteira provoca um aumento da interferência quântica em um meio eletrônico desordenado (aumento de localização). Desse modo, uma diminuição da condutância seria esperada quando o ângulo incidência (reflexão interna) aumenta. Claramente, esse efeito só seria apreciável se o sistema estivesse na transição para a localização de tal forma que uma porcentagem apreciável de fótons fica localizado, isto é, a densidade de estados localizados é comparável ou superior da dos modos estendidos. Assim, um aumento da densidade de estados localizados (aumento da localização) provocaria uma diminuição apreciável da condutância ótica. Além disso, o índice de refração efetivo próximo à fronteira de entrada também seria aumentado pela localização, induzindo um aumento apreciável da reflexão interna com o ângulo de incidência.

Para o regime difusivo (índice de refração clássico), a porcentagem de fótons retroespalhados coerentemente (previamente localizados) é muito baixa. Portanto, o contraste entre os índices de refração na interface de entrada se mantém baixo (1.45-1.53 sílica-amostra). Assim, a reflexão interna para os fótons que deixam a amostra (coerentemente retroespalhados) mudaria muito pouco com o ângulo de incidência. No caso específico em que a reflexão interna muda sensivelmente com o ângulo de incidência, mas a amostra é puramente difusiva (o percentual de fótons retroespalhados coerentemente, previamente localizados, é insignificante), o aumento da densidade de estados localizados com a reflexão interna, não afetaria sensivelmente a condutância, uma vez que a porcentagem de estados localizados em comparação com a dos modos estendidos seria insignificante. Neste trabalho, para a amostra com um número de nanopartículas $[NPs] = [140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$, foram realizado experimentos de transmissão total e inelástica, propagação de nuvens de fótons, comprimento do caminho médio do fótons dentro do meios espalhador e absorção perto do fronteira de entrada, e retroespalhamento coerente, demonstrando uma forte influência do ângulo de incidência sobre a condutância ótica, a absorção perto da fronteira de entrada, o fator de intensificação e a largura do cone de retroespalhamento. Nós demonstramos que o transporte de luz na amostra com baixa concentração é insensível ao ângulo de incidência (reflexão interna), como esperado no regime difusivo. No entanto, a amostra de alta concentração de $[NPs]$ mostra uma diminuição da condutância ótica e um aumento da absorção perto da borda de entrada. Esse comportamento anômalo do transporte de luz com a reflexão interna foi teoricamente previsto por Ramos e colaboradores em sistemas eletrônicos desordenados [39], mas nunca mostrado em ótica. Esses resultados podem abrir novos caminhos para o desenho e fabricação de dispositivos fotônicos avançados baseado em meios óticos fortemente desordenados. Por exemplo, a texturização da superfície de entrada, que aumenta o ângulo de incidência efetivo, aumentaria notavelmente a interação luz-matéria (absorção) perto da borda de entrada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. S. John, "Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge," *Phys. Rev. Lett.* 53 (22), 2169–2172 (1984).
- [2]. P. W. Anderson, "The question of classical localization A theory of white paint?," *Philos. Mag. Part B* 52(3), 505–509 (1985).
- [3]. S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices," *Phys. Rev. Lett.* 58 (23), 2486–2489 (1987).
- [4]. S. John, "Localization of Light," *Phys. Today* 44(5), 32 (1991).
- [5] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, and U. Wiesner, "Demonstration of a spaserbased nanolaser," *Nature* 460(7259), 1110–1112 (2009).
- [6] E. Jimenez-Villar, I. F. da Silva, V. Mestre, P. C. de Oliveira, W. M. Faustino, and G. F. de Sá, "Anderson localization of light in a colloidal suspension (TiO₂@silica)," *Nanoscale* 8(21), 10938–10946 (2016).
- [7] E. Jimenez Villar, M. C. S. Xavier, J. G. G. S. Ramos, N. U. Wetter, V. Mestre, W.S. Martins, G. F. Basso, V. A. Ermakov, F. C. Marques, and G. F. de Sá, "Localization of light: beginning of a new optics," in *Complex Light and Optical Forces XII*, D. L. Andrews, E. J. Galvez, and J. Glückstad, eds. *Proceeding SPIE* 10549, (2018), p. 1054905.
- [8] R. A. R. Ioffe, A.F., "Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors," *Progr. Semicond.* 4, 237– 291 (1960).
- [9] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, "Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions," *Phys. Rev. Lett.* 42(10), 673–676 (1979).

- [10] F. Evers and A. D. Mirlin, "Anderson transitions," *Rev. Mod. Phys.* 80(4), 1355–1417 (2008).
- [11] F. Evers and A. D. Mirlin, "Anderson transitions," *Rev. Mod. Phys.* 80(4), 1355–1417 (2008).
- [12] J. M. Escalante and S. E. Skipetrov, "Longitudinal Optical Fields in Light Scattering from Dielectric Spheres and Anderson Localization of Light," *Ann. Phys.* 529(8), 1700039 (2017).
- [13] D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, and R. Righini, "Localization of light in a disordered medium," *Nature* 390(6661), 671–673 (1997).
- [14] M. Störzer, P. Gross, C. M. Aegerter, and G. Maret, "Observation of the critical regime near anderson localization of light," *Phys. Rev. Lett.* 96(6), 1–4 (2006).
- [15] T. Sperling, W. Bührer, C. M. Aegerter, and G. Maret, "Direct determination of the transition to localization of light in three dimensions," *Nat. Photonics* 7(1), 48–52 (2013).
- [16] F. Scheffold, R. Lenke, R. Tweert, and G. Maret, "Localization or classical diffusion of light?," *Nature* 398(6724), 206–207 (1999).
- [17] F. Scheffold and D. Wiersma, "Inelastic scattering puts in question recent claims of Anderson localization of light," *Nat. Photonics* 7(12), 934 (2013).
- [18] T. Van Der Beek, P. Barthelemy, P. M. Johnson, D. S. Wiersma, and A. Lagendijk, "Light transport through disordered layers of dense gallium arsenide submicron particles," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85(11), 1–11 (2012).
- [19] T. Sperling, L. Schertel, M. Ackermann, G. J. Aubry, C. M. Aegerter, and G. Maret, "Can 3D light localization be reached in “white paint”?," *New J. Phys.* 18(1), 13039 (2016).

- [20]. A. A. Chabanov, M. Stoytchev, and A. Z. Genack, "Statistical signatures of photon localization," *Nature* 404(6780), 850–853 (2000).
- [21] E. Jimenez-Villar, V. Mestre, W. S. Martins, G. F. Basso, I. F. da Silva, and G. F. de Sá, "Core-shell TiO_2 @Silica nanoparticles for light confinement," *Mater. Today Proc.* 4(11), 11570–11579 (2017).
- [22] A. F. Demirörs, A. van Blaaderen, and A. Imhof, "Synthesis of Eccentric Titania–Silica Core–Shell and Composite Particles," *Chem. Mater.* 21(6), 979–984 (2009).
- [23]. K. Abderrafi, E. Jiménez, T. Ben, S. I. Molina, R. Ibáñez, V. Chirvony, and J. P. Martínez-Pastor, "Production of Nanometer-Size GaAs Nanocrystals by Nanosecond Laser Ablation in Liquid," *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12(8), 6774–6778 (2012).
- [24]. E. Jimenez-Villar, V. Mestre, P. C. de Oliveira, and G. F. de Sá, "Novel core–shell (TiO_2 @Silica) nanoparticles for scattering medium in a random laser: higher efficiency, lower laser threshold and lower photodegradation," *Nanoscale* 5(24), 12512 (2013).
- [25]. S. E. Skipetrov and I. M. Sokolov, "Absence of Anderson Localization of Light in a Random Ensemble of Point Scatterers," *Phys. Rev. Lett.* 112(2), 23905 (2014).
- [26]. E. Jimenez-Villar, V. Mestre, P. C. de Oliveira, W. M. Faustino, D. S. Silva, and G. F. de Sá, " TiO_2 @Silica nanoparticles in a random laser: Strong relationship of silica shell thickness on scattering medium properties and random laser performance," *Appl. Phys. Lett.* 104(8), 81909 (2014).
- [27]. E. Rodriguez, E. Jimenez, G. J. Jacob, A. A. R. Neves, C. L. Cesar, and L. C. Barbosa, "Fabrication and characterization of a PbTe quantum dots multilayer structure," *Phys. E Lowdimensional Syst. Nanostructures* 26(1–4), 361–365 (2005).

- [28]. E. Rodriguez, G. Kellermann, A. F. Craievich, E. Jimenez, C. L. César, and L. C. Barbosa, "All-optical switching device for infrared based on PbTe quantum dots," *Superlattices Microstruct.* 43(5–6), 626–634 (2008).
- [29]. E. Jiménez, K. Abderrafi, R. Abargues, J. L. Valdés, and J. P. Martínez-Pastor, "Laser-Ablation-Induced Synthesis of SiO₂ -Capped Noble Metal Nanoparticles in a Single Step," *Langmuir* 26(10), 7458–7463 16 (2010).
- [30] E. Jiménez, K. Abderrafi, J. Martínez-Pastor, R. Abargues, J. Luís Valdés, and R. Ibáñez, "A novel method of nanocrystal fabrication based on laser ablation in liquid environment," *Superlattices Microstruct.* 43(5–6), 487–493 (2008).
- [31]. J. R. González-Castillo, E. Rodriguez, E. Jimenez-Villar, D. Rodríguez, I. Salomon-García, G. F. de Sá, T. García-Fernández, D. B. Almeida, C. L. Cesar, R. Johnes, and J. C. Ibarra, "Synthesis of Ag@Silica Nanoparticles by Assisted Laser Ablation," *Nanoscale Res. Lett.* 10(1), 399 (2015).
- [32]. J. R. González-Castillo, E. Rodríguez-González, E. Jiménez-Villar, C. L. Cesar, and J. A. Andrade-Arvizu, "Assisted laser ablation: silver/gold nanostructures coated with silica," *Appl. Nanosci.* 7(8), 597–605 (2017).
- [33]. G. Fuertes, O. L. Sánchez-Muñoz, E. Pedrueza, K. Abderrafi, J. Salgado, and E. Jiménez, "Switchable Bactericidal Effects from Novel Silica-Coated Silver Nanoparticles Mediated by Light Irradiation," *Langmuir* 27(6), 2826–2833 (2011).
- [34]. E. Rodríguez, E. Jimenez, L. A. Padilha, A. A. R. Neves, G. J. Jacob, C. L. César, and L. C. Barbosa, "SiO₂/PbTe quantumdot multilayer production and characterization," *Appl. Phys. Lett.* 86(11), 113117 (2005).
- [35]. G. Kellermann, E. Rodriguez, E. Jimenez, C. L. Cesar, L. C. Barbosa, and A. F. Craievich, "Structure of PbTe(SiO₂)/SiO₂ multilayers deposited on Si(111)," *J. Appl. Crystallogr.* 43(3), 385–393 (2010).
- [36]. A. D. Mirlin, "Spatial structure of anomalously localized states in disordered

conductors," J. Math. Phys. 38(4), 1888– 1917 (1997).

[37]. A. Mirlin, "Statistics of energy levels and eigenfunctions in disordered systems," Phys. Rep. 326(5–6), 259–382 (2000).

[38]. G. Campagnano and Y. V Nazarov, "G(Q) corrections in the circuit theory of quantum transport," Phys. Rev. B 74(12), 1–15 (2006).

[39] A. L. R. Barbosa, D. Bazeia, and J. G. G. S. Ramos, "Universal Braess paradox in open quantum dots," Phys. Rev. E 90(4), 42915 (2014).

Capítulo 1

Capítulo 1

Laser e Princípios Básicos de Dispersão da Luz

1. Perspectivas Históricas

O laser é um dos mais importantes dispositivos óticos desenvolvidos nos últimos anos. Ele surge em 1960, sendo, inicialmente, pouco divulgado fora da comunidade científica. O Laser é essencialmente um amplificador ótico. A palavra LASER é o acrônimo de “Ligth Amplification by Stimulated Emission of Radiation”, ou seja, Amplificação da Luz por Emissão Estimulada da Radiação. Os fundamentos teóricos do mecanismo de amplificação ótica foram descrito por Albert Einstein, em 1917 [1]. Naquele trabalho foi previsto a existência de um processo de geração de radiação chamada de emissão estimulada. O princípio de funcionamento do laser é o mesmo do MASER, (amplificação de micro-ondas baseado na emissão estimulada), descrito teoricamente por Nikolay Basov e Alexandrer Prokhorov em 1952 [2]. Em 1960 Theodore Maiman [3] obteve pela primeira vez o funcionamento de um laser de rubi pulsado, o então chamado Maser ótico. A palavra laser só é genericamente aceita a partir de 1965. Em 1961 com um laser a gás de He-Ne A. Javan, D. R. Herriott e W. R. Bennett [4] fizeram a primeira observação de um laser em regime contínuo, em três sistemas sólidos [5,6]. Nos dois anos que se seguiram à demonstração do laser de rubi de Theodore Maiman foi obtida com a ação laser em muitos novos meios materiais. Pouco anos depois do descobrimento do laser, a ideia de produzir um sistema sem a necessidade de uma cavidade ressonante se tornou um assunto de interesse científico, com isso tivemos os primeiros trabalhos teóricos com Letoknov em 1967 [7].

1.1 Laser Convencional

Um laser é um dispositivo de amplificação de luz através de emissão estimulada dessa radiação. Os lasers amplificam luz de forma coerente, de forma a produzir luz espectralmente estreita, intensa e direcional. O funcionamento de um laser deve-se a três componentes básicos: um meio ativo (meio de ganho ou amplificador), um mecanismo de bombeio e um sistema de realimentação [8]. O meio ativo, pode ser sólido, líquido ou gasoso, que são compostos por um grande número de átomos, moléculas ou íons que devem ser excitados a estados ou níveis de energia acima do estado fundamental. O mecanismos de bombeio (ou fonte externa de energia), além de excitar os átomos ou moléculas, devem ser capazes de produzir inversão de população entre dois diferentes níveis quaisquer de energia, uma vez que os níveis localizados acima do estado fundamental sejam sempre os mais populosos. Esse estágio é fundamental para a produção do laser. Por fim, o sistema de realimentação (cavidade ótica ou ressonadora) onde sua função é justamente a de fazer com que os fótons que emergem do meio de ganho voltem para ele, produzindo mais e mais emissão estimulada. Na prática, os ressonadores óticos são construídos de dois ou mais espelhos, onde um deles é parcialmente refletor.

No processo de interação da luz com o meio ativo, os mecanismos ocorrem simultaneamente. Alguns conceitos ligados ao fóton, átomo e quantização da energia, são necessários para se entender a operação de um laser. Entre esses conceitos destacamos três condições importantes:

- Na descrição quântica, um átomo possui níveis discretos de energia.
- A emissão de luz espontânea e estimulada só ocorre se houver transições entre níveis de energia.
- É necessária uma inversão de população entre níveis de energia para que haja à amplificação da emissão estimulada de energia

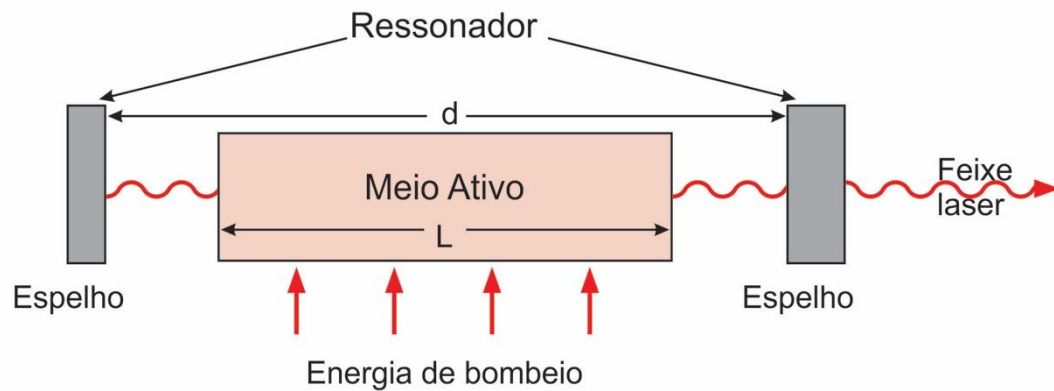


Figura 1.1 Diagrama esquemático de um laser convencional

1.2 Laser Aleatório

Um laser convencional é normalmente construído a partir de dois elementos básicos: um material que proporciona um ganho óptico através de emissão estimulada, e uma cavidade óptica que confina parcialmente luz. A emissão Laser ocorre quando o ganho total no meio é maior do que as perdas no interior da cavidade. A cavidade determina os modos de emissão laser: frequência e direção de propagação do feixe. Já um laser aleatório utiliza-se de um meio de ganho, normalmente um corante, e partículas espalhadoras que funcionam como uma pseudo-cavidade, confinando a luz dentro da região de amplificação. A ação laser contendo meios espalhadores e corantes, vem sendo estudada desde a década de 60 com os trabalhos pioneiros de Letokhov [9] e Sorokin *et al* [10].

2. Princípios da dispersão da luz

2.1 Dispersão

A dispersão da luz ocorre, sempre que a luz "vê" uma mudança no índice de refração óptico do material. Dependendo da extensão espacial de uma variação desse índice e do comprimento de onda λ da luz interagindo, ocorrem diferentes mecanismos de dispersão:

- i) **Dispersão de Rayleigh:** Quando o comprimento de onda da luz interagindo é muito maior que o tamanho da dispersão ($\lambda \gg a$), estamos no regime de Dispersão de Rayleigh [11].

$$I_E \propto \frac{a^6}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) \quad (2.1)$$

A dependência da intensidade de espalhamento (I_E) é proporcional a $\frac{1}{\lambda^4}$ é um motivo (simplificado) para o céu sem nuvens ser azul.

- ii) **Espalhamento de Mie:** Quando o tamanho do espalhamento é comparável ao comprimento de onda da luz incidente ($\lambda \approx a$), o mecanismo de dispersão para partículas esféricas pode ser descrito pela dispersão Mie. Em contraste com a dispersão de Rayleigh, a seção transversal de dispersão varia fortemente com λ e o tamanho do espalhamento, ver figura 1.2. Para certos comprimentos de onda, as chamadas ressonâncias Mie podem aparecer, o que aumenta fortemente a dispersão.

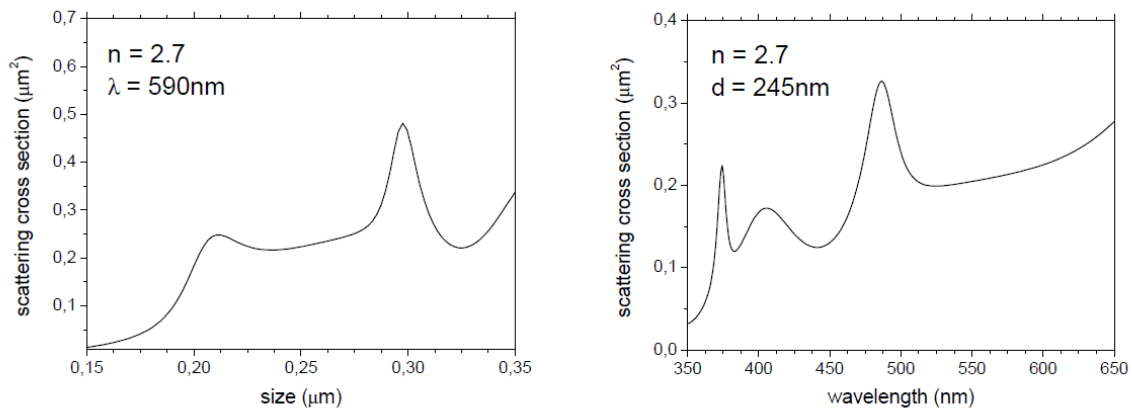


Figura 1.2: seção transversal de dispersão para espalhadores Mie iluminados com um onda plana, calculada com [Valley Scienti_c. Lightlab: Far-eld mie scattering, 1998.]. Como pode ser visto, o pico de dispersão da seção varia fortemente com λ e o diâmetro.

Todos os processos acima descrevem a dispersão elástica, isto é, não há perda de energia durante a dispersão, o que significa que a frequência permanece constante.

2.2 Dispersões Múltiplas

Se considerarmos agora uma amostra feita de muitos espalhadores posicionados aleatoriamente, chegamos a uma amostra com múltiplos espalhamentos. Uma vez que agora não podemos mais observar cada evento de dispersão, precisamos ter um conjunto de quantidades físicas capazes de caracterizar o processo acumulado de propagação da luz através dessa amostra. Esses são:

- Espessura da amostra L
- Livre caminho médio de espalhamento l_s (Caminho entre dois eventos de dispersão)
- Livre caminho médio de transporte l_t (Comprimento do caminho em que as correlações orientacionais são perdidas)
- Comprimento de absorção microscópico l_a , isto é o comprimento do caminho real em que a intensidade é atenuada por um fator de $1/e$ e está conectado ao tempo de absorção medido por $l_a = \tau_{abs} \cdot c_0 / n_{eff}$
- Comprimento de absorção macroscópico $L_a = \sqrt{l_t l_a} / 3$, isto é o comprimento do caminho em linha reta em que a intensidade é atenuada por um fator $1/e$.
- Comprimento de ganho l_g (é definido como o caminho sob o qual a intensidade é amplificada por um fator de e)
- Comprimento de amplificação l_{amp} (é definido como o valor médio quadrático da distância entre os pontos final e inicial de l_g).

Para a construção de um laser aleatório destaca-se a importância de termos uma espessura ótica da amostra maior que o comprimento l_s das partículas no meio de ganho. O livre caminho médio de espalhamento deve ser, menor do que a espessura da amostra L , pois caso contrário, a amostra torna-se transparente, e não deve haver ganho suficiente para atingir o limiar laser. As grandezas l_s e l_t estão correlacionadas pela expressão

$$l_t = \frac{l_s}{(1 - \langle \cos \theta \rangle)} \quad (2.2)$$

onde $\langle \cos \theta \rangle$ é o cosseno médio do ângulo de espalhamento. Para o espalhamento do tipo Rayleigh temos $\langle \cos \theta \rangle = 0$ tendo como consequência $l_s = l_t$. Com isso definimos três regimes para o transporte de luz em um meio.

- $l_t \geq L$, regime balístico;
- $L \geq l_t \geq \lambda$, regime de difusão;
- $k_l l_s \cong 1$, regime de localização;

A amplificação de luz por emissão estimulada é descrita pelo comprimento de ganho l_g e o comprimento de amplificação l_{amp} . O comprimento de ganho l_g é o comprimento do caminho ao longo do qual a intensidade é amplificada por um fator e , e l_{amp} é a distância média entre o ponto inicial e o ponto final do caminho de comprimento. No regime de difusão, $l_{amp} = \sqrt{Dt}$, onde D é o coeficiente de difusão, $t = \frac{l_g}{v}$ e v é a velocidade da luz. Em um sistema tridimensional, $D = vl_t/3$, assim

$$l_{amp} = \sqrt{\frac{l_t l_g}{3}} \quad (2.3)$$

2.3 Cavidades óticas

As cavidades óticas ressoantes têm tido amplas aplicações na ótica, em entre as mais conhecidas encontra-se a cavidade Fabry-Perot, comumente utilizada em ressonadores lasers, e os guias de ondas comumente utilizada para as comunicações em fibras óticas. No entanto outras cavidades menos conhecidas, como as cavidades caóticas, tem tido uma presença crescente nestes tempos. Diferente das cavidades

clássicas, as cavidades caóticas são essencialmente particulares, dado que os fótons ressoantes em uma cavidade caótica devem estar fortemente correlacionados. Um resultado da interferência em cavidades caóticas são os fenômenos de localização da luz e a respectiva ação laser nesse regime critico de localização.

Uma particularidade da ação laser nesse regime critico de localização é o desaparecimento da competência de modos, o qual dá lugar a múltiplos picos no espectro de emissão com intensidades aproximadamente similares [11]. Outro efeito da forte correlação dos fótons em uma cavidade caótica é a desapareição da emissão espontânea [12], [13].

2.3.1 Cavidade Fabry Perot

Proposta por *Charles Fabry* e *Alfred Perot* em 1899 [14], a cavidade ótica (ou ressonador ótico) mais simples que podemos imaginar tinha como propósito original sua utilização em medidas espectroscópicas. O interferômetro Fabry-Perot (FPE) é constituído de um material (índice de refração n), por dois espelhos planos semitransparentes, os quais encontram-se dispostos ao longo de um eixo comum de modo que suas superfícies semi-refletoras sejam paralelas entre si, ver figura 1.3. Do francês *etalon*, que significa 'espaçador de calibração' ou 'calibre', é frequentemente usado para frequência seleção em ressonadores a laser ou como um instrumento de diagnóstico simples e muito altamente resolutivo para comprimentos de onda do laser.

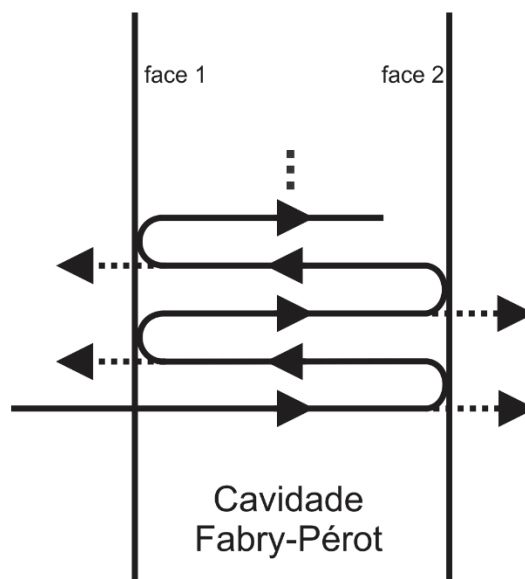


Figura 1.3 Cavidade Fabry-Perot etalon (FPE).

2.3.2 Guias de ondas

Um guia de ondas é um tubo condutor de seção transversal uniforme com alta reflexão interna na borda, usado para transportar ondas eletromagnéticas de um ponto para outro. A principal vantagem de um guia de onda é o seu nível relativamente baixo de perdas de radiação em comparação com as linhas de transmissão. Considere uma guia de onda preenchida a vácuo que corre paralelo ao eixo z . Uma onda eletromagnética presa dentro do guia de onda satisfaz Equações de Maxwell para o espaço livre:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot E &= 0 \\ \nabla \cdot B &= 0 \\ \nabla \times E &= -\frac{\partial B}{\partial t} \\ \nabla \times B &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t}\end{aligned}\tag{2.4}$$

Com o guia de ondas, torna-se possível o confinamento da luz numa região limitada do espaço, fazendo-a propagar ao longo do dispositivo segundo caminhos pré-determinados e permitindo a possibilidade da transmissão de sinais luminosos de modo similar ao que se faz em eletrônica com fios metálicos. No nosso trabalho aplicações diretas com guias de ondas foram utilizadas. Captação através de fibra ótica forma usadas para caracterização de ondas eletromagnéticas. Na discussão do interferômetro de Fabry-Perot, a luz sofre múltiplas reflexões nos limites de um dielétrico sem perdas. Se o ângulo de incidência da onda não atender ao requisito de reflexão total da luz, então a onda não apresenta perda, mas se propagaria ao longo da camada dielétrica; tal onda, confinado à camada, é chamado de onda guiada e a camada dielétrica é chamada um guia de ondas. Tyndall demonstrou que a luz poderia ser guiada por um jato de água em 1870, mas uma investigação teórica de ondas guiadas não foi conduzida até a publicação de uma análise por Peter Debye em 1910. O uso de ondas não era prático até a ideia de revestimento de um vidro central com índice de refração n_2 por outro corpo de índice de refração $n_1 < n_2$ que foi introduzido em 1954. A estrutura de guia foi sugerida para uso como endoscópios no diagnóstico médico, mas esta aplicação não despertou muito interesse na tecnologia de ondas guiadas. A pesquisa em ótica de ondas guiadas não floresceu em uma área de

pesquisa em larga escala até que as propostas foram feitas em meados da década de 1960 para o uso de ondas guiadas em comunicações. Na figura 1.4 mostramos o comportamento de propagação da luz em decorrência das condições impostas pelos meios e ângulos, e na figura 1.5 mostramos a propagação da luz em uma fibra ótica.

$$0 \leq \theta_1 \leq \frac{\pi}{2}, \quad \theta_3 < \sin^{-1}\left(\frac{n_1}{n_3}\right), \quad \theta_2 < \sin^{-1}\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad 2.5$$

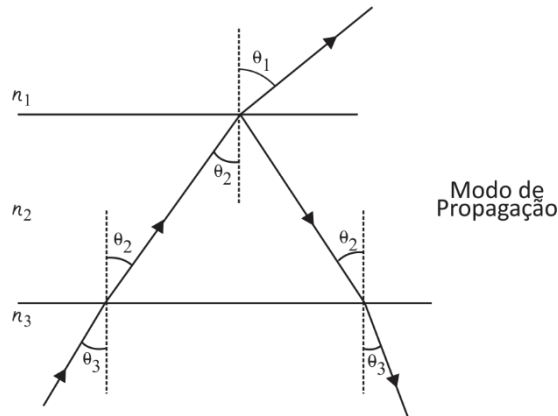


Figura 1.4 modos de propagação de um raio de luz. Eles ocorrem quando as desigualdades de 2.5 são atendidas.

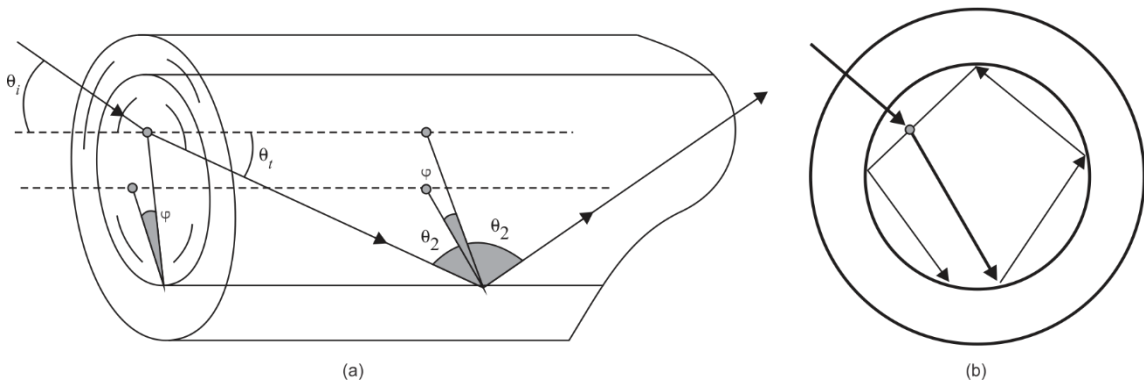


Figura 1.5 Propagação de um raio em uma fibra ótica. O raio se propaga em um caminho helicoidal. (a) A geometria usada para avaliar a abertura numérica para um raio inclinado. b) O propagação de um raio inclinado visto a partir da fibra.

2.3.3 Cavidades caóticas: localização de Anderson

Um outro tipo de Cavidade menos conhecida são as cavidades caóticas, que são a base do fenômeno da localização o qual consiste um processo de interferência em cavidade caótica, ou seja a localização é uma consequência da interferência em cavidade caótica. O conjunto de partícula que interfere construtivamente em uma cavidade caótica tem uma propriedade muito importante que essas partículas estão fortemente correlacionada. Ou seja, elas interagem aproximadamente igual com tudo que se encontra ao seu redor, reduzindo a incerteza ou “shot noise”. Nos últimos anos, vários efeitos de interferência foram reconhecidos em estruturas óticas desordenadas [15]. Por exemplo, verificou-se que a interferência entre as ondas de contra propagação em estruturas óticas desordenadas dá origem a um aumento de retroespalhamento (retroespalhamento coerente). Este fenômeno é conhecido como localização fraca [16]. Mais tarde, outros efeitos de interferência foram reconhecidos, tais como as correlações espaciais na intensidade transmitida através de meios aleatórios [17]. A figura 1.6 representa uma ilustração da emissão laser no regime crítico de localização, sustentada pela interferência ou ressonância ótica em cavidade caótica. Como é representado na figura, cada cavidade caótica sustenta a ressonância de fótons fortemente correlacionados, os quais interagem com um conjunto particular de moléculas de rodamina 6G. Embora essa cavidades estejam superpostas espacialmente e temporalmente, devido a forte correlação dos fótons em cada uma dessas cavidades, a interação dos fótons (absorção ou emissão estimulada) com aquelas moléculas excitadas em uma cavidade diferente estaria restringida, este efeito elimina (congela) a competição de modos, o qual converte este tipo de lasers em uma fonte de luz de novo tipo.



Figura 1.6 Quadro representativo do fenômeno de supressão da interação entre modos localizados de um laser aleatório no regime crítico de localização. As esferas brancas e pontos vermelhos representam as Nps $\text{TiO}_2@$ Silica e as moléculas de R6G, respectivamente. Um fóton de bombeio marcado pela letra β só pode excitar a molécula de R6G- β e a molécula de R6G- α só poderia ser excitada pelos fótons de bombeamento α (região destacada dentro do círculo branco). As linhas verdes representam o fluxo de fótons de bombeamento. As linhas vermelhas representam o fluxo dos fótons emitidos pela ação laser. O cone vermelho saindo representa a emissão do laser no regime de localização (modos laser localizados). A figura foi extraída do paper “Random Lasing at Localization Transition in a Colloidal Suspension ($\text{TiO}_2@$ Silica)” ACS Omega 2017, 2, 2415–2421. DOI: 10.1021/acsomega.7b00086

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] EINSTEIN, A. Quantentheorie der strahlung. Physikalische Zeitschrift, v. 18, p. 121-128, 1917.
- [2] MASER. Jun. 2010. <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Maser>.
- [3] MAIMAN, T. Stimulated optical radiation in ruby. Nature, v. 187, p. 493-494, Agosto. 1960.
- [4] A. Javan, W. B. Bennett Jr., and D. R. Herriott, "Population inversion and continuous optical maser oscillation in a gas discharge containing a He-Ne mixture," Physical Review Letters, vol. 6, pp. 106–110, Feb. 1961.
- [5] JOHNSON, L. et al. Continuous operation of the $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ optical maser. In: Proceedings of the IRE. [S.l.: s.n], 1962. v. 50, p.213.
- [6] G. Boyd, R. J. Collins, S. P. S. Porto, A. Yariv, and W. A. Hargreaves, "Excitation, relaxation, and continuous maser action in the 2.613-micron transition of $\text{CaF}_2:\text{U}^{3+}$," Physical Review Letters, vol. 8, pp. 269–272, Apr. 1962.
- [7] V.S Letokhov, "Generation of light by a scattering médium with negative resonance absorption", Sob.Phys. JETP, **26**, 835 (1968).
- [8] A.Siegam, Lasers, University Science Books, California, 1986.
- [9] V. Letokhov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **53**, (1967) 1442 [*Sov. Phys. JETP* **26**, (1968) 835].
- [10] P. P. Sorokin & Lankard J. R. *IBM J. Res. Develop.*, **10**, (1966) 162.
- [11] J. W. S. Rayleigh. On the scattering of light by small particles. Philos. Mag., 41:447, 1871.
- [12] Jiménez-Villar, E., Da Silva, I. F., Mestre, V., Wetter, N. U., Lopez, C., De Oliveira, P. C., Faustino, W. M. and De Sá, G. F., "Random Lasing at Localization Transition in a Colloidal Suspension ($\text{TiO}_2@\text{Silica}$)," ACS Omega 2(6), 2415–2421 (2017).
- [13] John, S., "Localization of Light," Phys. Today 44(5), 32 (1991).

[14] Artigo original de C. Fabry and A. Perot na revista *Annales de Chimie et de Physique Ann. Chim. Phys.* **16**, 366 (1899).

[15] For recent reviews, see *Classical Wave Localization*, edited by P. Sheng ~World Scientific, Singapore, 1990!; *Analogies in Optics and Micro Electronics*, edited by W. van Haeringen and D. Lenstra ~Kluwer, Dordrecht, 1990!; P. Sheng, *Introduction to Wave Scattering, Localization, and Mesoscopic Phenomena* ~Academic, San Diego, 1995!.

[16] Y. Kuga and A. Ishimaru, J. Opt. Soc. Am. A **8**, 831 (1984) M.P. van Albada and A. Lagendijk, Phys. Rev. Lett. **55**, 2692 (1985); P.E. Wolf and G. Maret, *ibid.* **55**, 2696 (1985).

[17] S. Feng, C. Kane, P.A. Lee, and A.D. Stone, Phys. Rev. Lett. **61**, 834 (1988); J.F. de Boer, M.P. van Albada, and A. Lagendijk, Phys. Rev. B **45**, 658 (1992).

Capítulo 2

Capítulo 2

Nosso trabalho consiste na forte dependência da condutância ótica e das propriedades óticas com o ângulo de incidência no regime critico de aproximação à localização. Neste capítulo descreveremos os arranjos experimentais utilizados, assim como os detalhes técnicos das medidas experimentais, começando com os materiais e métodos, logo em seguida com a medida do coeficiente de transmissão, experimento de propagação, medidas de absorção e por fim a medida do cone de retroespalhamento coerente.

2.1 Materiais e Métodos

Foi usado etanol HPLC com pureza de grau espectroscópico, o qual foi fornecido pela MERCK, o amoníaco P.A fornecido pela Sigma-Aldrich e o tetraetil-orto-silicato (TEOS) forneciam-se pela MERCK. O dióxido de titânio (TiO_2) com uma estrutura cristalina rutilo foi adquirido da DuPont Inc. (R900). Os partículas de TiO_2 têm um diâmetro médio de 410 nm com uma polidispersão de 25%. As nanopartículas de TiO_2 foram revestidas com uma camada de sílica de ~ 40 nm de espessura através do método de Stöber. Na primeira fase, foram dispersados 5 g de Nps de TiO_2 em 500 ml de etanol. Esta suspensão foi colocada num banho de ultrassons durante 20 minutos para dispersar as partículas e foram adicionados 6,67 ml de amoníaco e 10 ml de TEOS. O TEOS e amônia comercial (NH_4OH 28% -30%) foram adicionados alternadamente em 100 porções de 100 μl e 220 μl , respectivamente. A suspensão sintetizada de NPs de TiO_2 @Sílica foi rota-evaporada, secada num forno a 70°C durante 2 h e re-dispersadas em etanol a uma concentração de $[140 \times 10^{10} \text{ Nps ml}^{-1}]$. Outra amostra com menor concentração de NPs $[14 \times 10^{10} \text{ Nps ml}^{-1}]$ (regime difusivo) [1] também foi preparada. O valor do potencial ζ associado as Nps de TiO_2 @Silica dispersas em etanol, calculado a partir da mobilidade eletroforética usando a aproximação de Henry, foi 75 mV, o que implica forças repulsivas entre os dispersores não-desprezíveis.

2.2 Medida do coeficiente de transmissão

Para estudar a intensidade total transmitida para os ângulos de incidência de 0°, 30°, 60° e 70°, o coeficiente de transmissão foi medido como função da espessura

da cubeta para cada ângulo de incidência. O coeficiente de transmissão é definido como a relação entre o fluxo transmitido total e o fluxo incidente. A intensidade total transmitida é medida com uma esfera integradora colocada em contato com a parte de trás da cubeta em forma de cunha. A Figura 2.1 mostra o diagrama esquemático desta configuração experimental. Um feixe laser (He-Ne, 633 nm) foi passado através de uma lente positiva L1 (200 mm de distância focal), para obter o foco com sua cintura mínima perto do pinhole PH (600 μm de diâmetro). Outra lente, L2 (distância focal de 50 mm), foi colocada a 150 mm de PH, para focar o feixe da cubeta, FF. O tamanho do spot na face de entrada da amostra é inferior a 0,5 mm, o que corresponde a mais de 4×10^5 "canais" ou terminais de entrada. O sinal foi coletado através de uma fibra óptica multimodo (200 μm), acoplada a um espectrômetro HR4000 UV-VIS (Ocean Optics) com uma resolução espectral de 0,36 nm (FWHM).

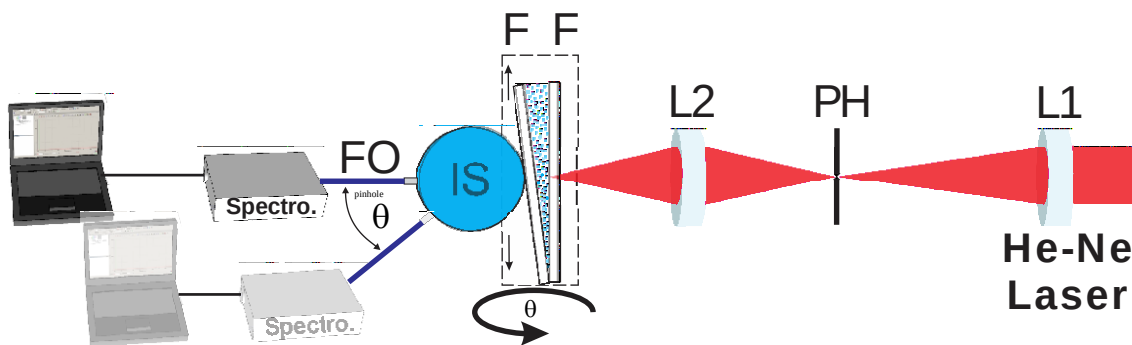


Figura 2.1 Diagrama esquemático da configuração experimental para determinação do coeficiente transmissão em função do ângulo de incidência, L1 e L2, lente; PH, pinhole; F + F, célula que consiste em duas placas ótica de sílica fundida em forma de cunha montada em um carinho com translação vertical; IS, esfera integradora; fibra ótica FO. Um laser He-Ne com polarização perpendicular ao plano de incidência foi introduzido em diferentes ângulos de incidência, θ . Em relação à incidência normal (0° , 30° , 60° , 70°), os quais correspondem a ângulos de incidência na amostra de 0° (0 mrad), $19,07^\circ$ (333 mrad), $34,47^\circ$ (600 mrad) e $37,89^\circ$ (661 mrad), respectivamente.

Um estudo do coeficiente de transmissão para ângulos de incidência de 0° , 30° , 60° e 70° foi realizado em função da espessura da cubeta d . A polarização do feixe é perpendicular ao plano incidente. Os coeficientes de reflexão na interface inicial ar-sílica (luz entrando a cubeta) para os ângulos de incidência de 0° , 30° , 60° e 70° são $\sim 3,5\%$, $\sim 5\%$, $\sim 16\%$ e $\sim 28\%$, respectivamente. A reflexão especular, medida na interface sílica-amostra (luz entrando à amostra), foi inferior a 1% para todos os

ângulos de incidência. O coeficiente de transmissão ($T(d;\theta)$) foi ajustado com a função $\beta(d_0 + d)^{-2}$ para todos os ângulos de incidência. Para a incidência normal, $T(d;\theta)$ tende a um valor $\sim 0,45$ para espessura $d = 0$. Este efeito pode ser explicado através de dois fatores:

- i) A reflexão interna na interface de saída da cubeta sílica-ar e,
- ii) A geometria de coleta de luz pela esfera integradora.

O meio de dispersão está contido numa cubeta de sílica fundida. Desta forma, uma parte importante da luz transmitida é refletida na interface de saída sílica-ar da cubeta. Além disso, a distância entre a interface de saída da amostra (amostra-sílica) e a esfera integradora é de aproximadamente $\sim 6,5$ mm, e o diâmetro da abertura de entrada da esfera integradora é de ~ 18 mm. Por isso, o maior ângulo de coleta da esfera integradora, proveniente da interface sílica-ar é aproximadamente 55° - 60° em relação ao normal. Portanto, a intensidade de luz coletada que sai da amostra, deve vir de ângulos inferiores a $\sim 30^\circ$ (em relação à superfície perpendicular da cubeta), devido à refração da luz nas interfaces de saída amostra-sílica e sílica-ar. A intensidade total ($T(d)$) coletada pode ser expressa pela equação 2.1. ϑ é o ângulo de coleta em relação à perpendicular da superfície da cubeta, ϑ_1 representa o ângulo máximo de coleta e $f(\vartheta)$ é a dependência angular da intensidade transmitida. Para um caso ideal, ϑ_1 é 90° (quase toda a luz dispersada é coletada), no entanto, no nosso caso, ϑ_1 é $\sim 30^\circ$.

$$T(d) = \beta^* (d_0 + d)^{-2} \left[2 \int_0^{\vartheta_1} f(\vartheta) d\vartheta \right] \quad 2.1$$

$$\beta = \left[2 \int_0^{\vartheta_1} f(\vartheta) d\vartheta \right] \beta^* \quad 2.2$$

A partir da equação 2.1, pode-se determinar o decaimento quadrático que teria $T(d)$ se estiver integrado em todos os ângulos (0° - 90°). Se β for definido pela equação 2.2, isso implica que os valores β devem ser iguais para ambos os casos: ideal (0° - 90°) e nosso caso ($0^\circ \sim 30^\circ$). Observe que, para $d \gg d_0$, $T_{\vartheta_1}(d) = \frac{\beta}{d^2}$. No entanto, para

o caso ideal d_0 deve satisfazer aproximadamente a relação 2.3. Para o caso ideal ($\vartheta_1 = 90^\circ$), $T_{90^\circ}(0)$ deve tender a unidade. Além disso, $T_{30^\circ}(0)$ pode ser expresso pela equação 2.4, onde $T_{\parallel}(\vartheta)$ e $T_{\perp}(\vartheta)$ são os coeficientes de transmissão na interface sílica-ar para polarizações paralelas e perpendiculares, respectivamente.

$$d_0^{90^\circ} = d_0^{30^\circ} \times \sqrt{T_{30^\circ}(0)} \quad 2.3$$

$$T_{30^\circ}(0) = \int_0^{30^\circ} \left(\frac{T_{\parallel}(\vartheta) + T_{\perp}(\vartheta)}{2} \right) \times \cos \vartheta \, d\vartheta \approx 0.45 \approx \frac{40^\circ}{90^\circ} \quad 2.4$$

Por isso, $T_{30^\circ}(0) \approx 40^\circ/90^\circ$, onde 40° seria o ângulo de reflexão interna total na interface sílica-ar. Desta forma, para a configuração utilizada em nosso experimento, $T(d \rightarrow 0; \theta)$ deve tender aproximadamente 0.45 para a espessura $d=0$, o que corresponde aproximadamente ao valor observado nas experiências. Para ângulos de incidência de 60° e 70° , o coeficiente de transmissão tende a ser valores sensivelmente inferiores ao esperado, o que é resultado das perdas de intensidade pela reflexão na interface de entrada ar-sílica da cubeta (luz entrando a cubeta).

2. 3 Experimento de Propagação

O perfil de intensidade do feixe de sonda foi estudado após a propagação através da amostra que teve uma espessura de $\sim 2,3$ mm. A Figura 2.2 mostra um diagrama esquemático da configuração experimental utilizada para este estudo. O feixe de sonda (laser He-Ne), polarizado linearmente, foi passado através de uma lente positiva L1 (200 mm de distância focal), para obter o foco com sua cintura mínima perto do PH pinhole (600 μ m de diâmetro). Outra lente, L2 (distância focal de 38 mm), foi colocada a 250 mm de PH, para focar o feixe na cubeta, CV. O tamanho do spot na face de entrada da amostra é inferior a 100 μ m. Filtros de densidade neutra foram utilizados para atenuar a intensidade do feixe (He-Ne). A cubeta consistiu em duas placas de sílica fundida com espessura de 3,2 mm. O comprimento do caminho ótico ou espessura da cubeta foi de 2,3 mm. A fim de reduzir a luz parasita, uma película

metálica com uma abertura de 5 mm de diâmetro, através da qual entra o feixe sonda, é colocada na interface de entrada da amostra. Uma câmera CCD coletou as imagens da mancha de fótons na face de saída. O feixe de sonda foi introduzido em ângulos de incidência de 0°, 30°, 60° e 70°. A polarização do feixe é perpendicular ao plano incidente.

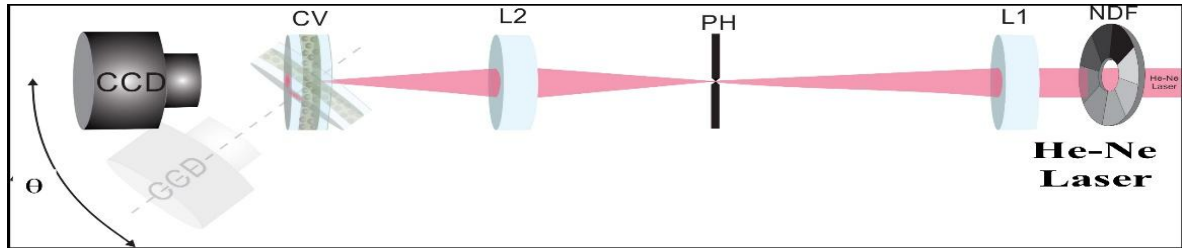


Figura 2.2 a) Diagrama esquemático da configuração experimental para determinação do perfil de intensidade após a propagação através da amostra em função do ângulo de incidência. L1 e L2, lente; PH, pinhole; CV, cubeta de sílica fundida de comprimento óptico de ~ 2,3 mm; Câmera CCD; NDF, filtro de densidade neutra. Em diferentes ângulos de incidência, θ (0°, 30°, 60°, 70°), é introduzido um feixe laser He-Ne com polarização perpendicular em relação ao plano de incidência.

Para fazer melhorar a estatística, foram registradas 30 imagens para cada ângulo de incidência, as quais foram coletadas para diferentes intensidades e pontos de entrada na amostra. A integral dos perfis de intensidade ($I(\theta) = \int I(x, y) dx dy$) foram determinados para cada ângulo de incidência θ . Para uma absorção desprezível, a

relação $\frac{I(0^\circ)}{I(\theta)}$, após a correção das perdas de intensidade pela reflexão na interface de entrada da cubeta (ar-sílica), deve corresponder a $(G(\infty; \theta))$. Observe que, quando $d \rightarrow \infty \gg d_0$, o valor assintótico da condutância relativa $(G(\infty; \theta))$ é aproximadamente

igual à razão $\frac{I(0^\circ)}{I(\theta)}$, uma vez que:

$$\frac{l_T(d; 0^\circ)}{l_T(d; \theta)} = \frac{\beta(0^\circ)}{2(d + d_0(0^\circ))} \approx \frac{\beta(0^\circ)}{\beta(\theta)} \cdot \frac{I(0^\circ)}{I(\theta)} \approx \frac{T(d \rightarrow \infty; 0^\circ)}{T(d \rightarrow \infty; \theta)} \approx \frac{\beta(0^\circ)}{\beta(\theta)}.$$

2.4 Medidas de Absorção

A figura 2.3a mostra um diagrama esquemático da configuração experimental para a medida do comprimento de absorção macroscópico (l_{MA}) para diferentes ângulos de

incidência. O feixe laser (He-Ne) foi passado através de uma lente positiva L1 (200 mm de distância focal), para obter o foco na superfície da amostra, interface de entrada da amostra sílica-amostra. A cubeta consistiu em duas placas fundida de sílica de espessura 3,2 mm, FF, em forma de cunha; a espessura da amostra depende do ponto de incidência na cubeta. Para medir a absorção, a intensidade transmitida ($I_T(d)$) para grandes profundidades d , foi medida em função da espessura da cubeta, para quatro diferentes ângulos de incidência (0° , 30° , 60° e 70°), utilizando um pequeno ângulo sólido de detecção. O tamanho do spot do laser na cubeta foi $< 0,5$ mm. A fim de coletar um pequeno ângulo sólido, um pinhole PH1 de (600 μm de diâmetro) foi posicionado a 20 mm da cubeta. Outro pinhole, PH2 (1200 μm de diâmetro), foi posicionado a 80 mm do PH1. Uma lente, L2 (distância focal de 50 mm), permitiu a focalização na fibra ótica (FO). A fibra ótica multimodo (200 μm) foi acoplada a um espectrômetro HR4000 UV-VIS (Ocean Optics) com resolução espectral de 0,36 nm (FWHM). Devemos ter em conta que para um pequeno ângulo sólido de detecção e grande espessura d , a intensidade de transmissão deve decair exponencialmente, $\exp(-d/l_M)$.

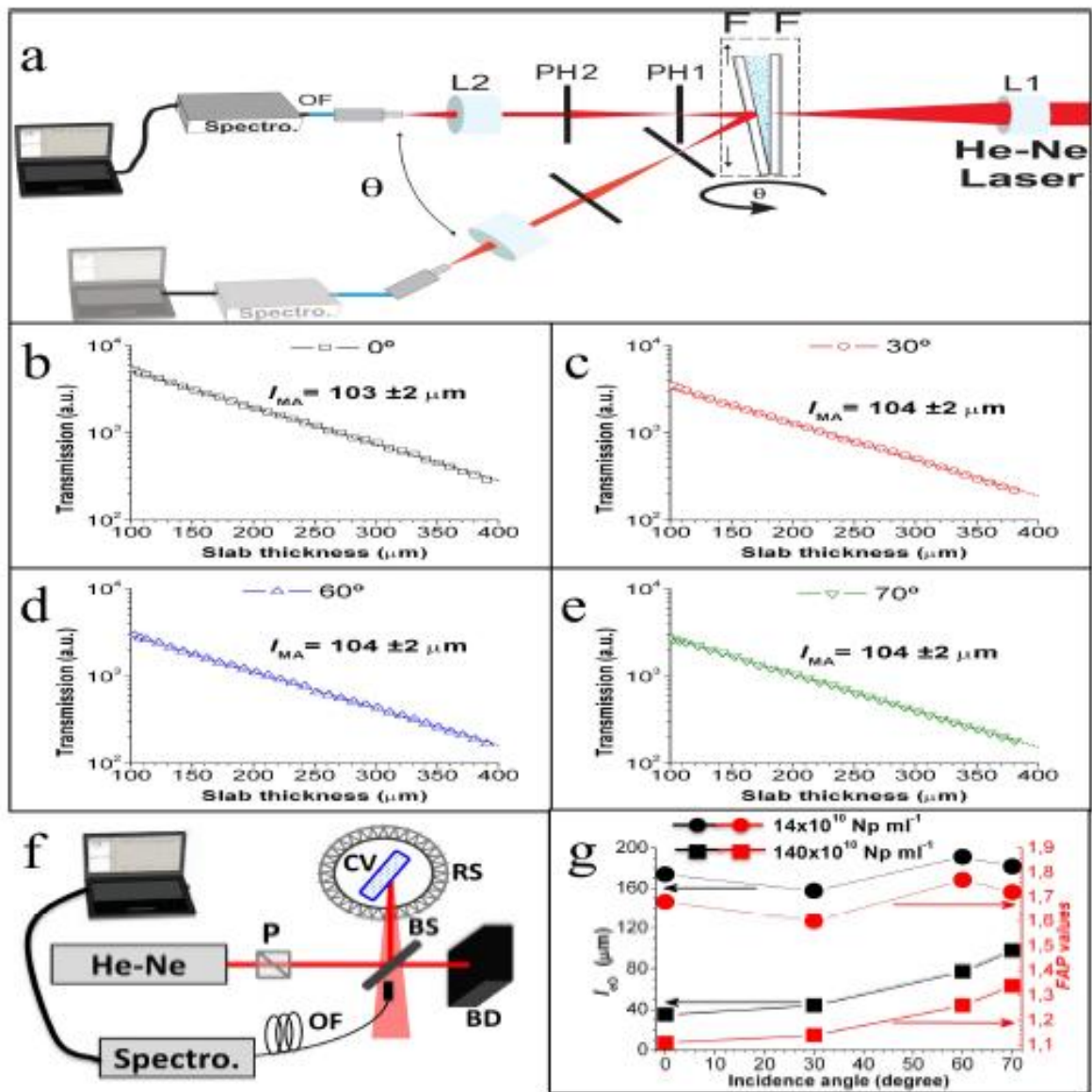


Figura 2.3 a) Diagrama esquemático da montagem experimental para a determinação da intensidade transmitida I_{TC} (d) em função da espessura da amostra (d) para uma pequena detecção do ângulo sólido. L1 e L2, lente; F + F, célula constituída por duas placas óticas planas montadas em um suporte para translação; PH1 e PH2, pinholes; OF, fibra ótica para coletar a luz no espectrômetro. Um feixe laser He – Ne com polarização perpendicular em relação à incidência plano é introduzido em diferentes ângulos de incidência, θ , em relação à incidência normal (0° , 30° , 60° , 70°). b – e) curvas de transmissão para ângulos de incidência de b) 0° , c) 30° , d) 60° e e) 70° . As linhas preta, vermelha, azul e verde representam o encaixe com uma função exponencial $\exp(-d/I_{MA})$ para o respectivo ângulo de incidência. Valores de I_{MA} são exibidos em cada figura, mostrando-se insensíveis ao ângulo de incidência. f) Configuração experimental para medição do FAP em função do ângulo de incidência. O laser He – Ne é polarizado perpendicularmente ao plano incidente por um polarizador (P) e refletido por um divisor de feixe (BS) na amostra (CV), que é montado em um suporte de rotação (RS). As amostras (CV), com e sem corante, foram giradas horizontalmente a 30° , 60° e 70° ; BD, Anteparo; OF, fibra ótica para coletar o luz de retroespalhamento no espectrômetro. g) Esquerda - preta e direita - vermelha representam valores de I_{eo} e FAP, respectivamente, medidos para $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (pontos) e $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (quadrados), em função do ângulo de incidência.

Para reduzir a luz parasita, as placas de sílica fundida (50 mm de diâmetro) que formam a cubeta em forma de cunha foram coladas com uma cola de silicone opaca. A luz parasita foi medida para todas as amostras para uma espessura da cubeta grande (~ 1 a 2 ordem menor que o sinal), e foi subtraída do sinal I_{TC} para cada ângulo de incidência. A figura 2.3 (b-e) mostra o decaimento exponencial da intensidade transmitida em escala logarítmica a grande profundidade d para ângulos de incidência de 0° , 30° , 60° e 70° , respectivamente. Do inverso das derivadas, obtemos o comprimento de absorção macroscópico (I_{MA}). Como pode ser observado (figura 2.3 b-e), o I_{MA} mostra aproximadamente o mesmo valor para todos os ângulos de incidência ($I_{MA} \approx 104 \pm 2 \mu m$), o que significa que a absorção macroscópica para grande espessura é indiferente ao ângulo de incidência. Para estudar a dependência da condutância (localização) e absorção perto da borda de entrada com o ângulo de incidência, as medidas do FAP foram realizadas em função do ângulo de incidência através da introdução de $[1.5 \times 10^{-4} M]$ de corante (azul do Nilo) no meio espalhador. Utilizou-se um laser He-Ne (633 nm) com polarização perpendicular em relação ao plano de incidência. As amostras (CV), com e sem corante, foram giradas horizontalmente a 30° , 60° e 70° em relação à incidência normal. A luz incidente, refletida pelas amostras, foi medida com e sem corante (azul do Nilo). Nós designamos a razão entre as intensidades refletidas pelo meio espalhador com e sem corante como a fração de luz absorvida (FAP). Para esta concentração de corante, foi medido um comprimento de absorção microscópico $I_{a(Nib)} = 335 \mu m$, que deve corresponder aproximadamente a um comprimento de absorção macroscópico de:

$$I_{MA(corante)} = (I_{T0} \times I_{a(corante)} \times 1/3)^{1/2} \approx (0.86 \mu m \times 335 \mu m \times 1/3)^{1/2} \approx 10 \mu m.$$
 Desta forma, a partir desta medida do FAP, podemos estimar a dependência da absorção com o ângulo de incidência próximo à borda de entrada ($\leq 10 \mu m$ de profundidade). I_{eO} é definido como o comprimento do caminho médio do fóton dentro do meio espalhador antes de ser retroespalhado. I_{eO} pode ser expressado como $I_{eO} = I_{a(NIB)} \ln(FAP)$ [2], [3], [4]. Para este cálculo, não levamos em consideração o fator de intensificação da absorção (γ_0) pela localização [5]. A figura 2.3-f mostra a configuração experimental para a medida do FAP em função do ângulo de incidência (0° , 30° , 60° e 70°).

As amostras (com e sem corante) são iluminadas através de um divisor de feixe (BS). A luz retroespalhada é coletada por uma fibra óptica multimodo (200 μm), OF, acoplada a um espectrômetro HR4000 UV-VIS (Ocean Optics) com resolução espectral de 0,36 nm (FWHM). A Figura 2.3-g mostra para $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (localização) o aumento de I_{eO} (quadrados-pretos à esquerda) e o FAP (quadrados-vermelhos à direita) à medida que o ângulo de incidência é aumentado, o que representa um aumento do comprimento médio do caminho de fótons e da absorção próxima da borda de entrada. Para comparação, as medidas do FAP também foram realizadas para uma amostra no regime difusivo com $[\text{NPs}] = [14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$. A figura 2.3-g mostra que os valores de I_{eO} (pontos-pretos à esquerda) e do FAP (pontos-vermelhos à direita) no regime difusivo são indiferentes ao ângulo de incidência. Devemos ressaltar que para esta menor concentração de nanopartículas, o comprimento de absorção macroscópico é:

$$I_{MA(\text{corante})} = (I_{T0} \times I_{a(\text{corante})} \times 1/3)^{1/2} \approx (13.6 \mu\text{m} \times 335 \mu\text{m} \times 1/3)^{1/2} = 39 \mu\text{m},$$
 que representa uma profundidade de análises maior do que em $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$. $I_{T0} = 13,6 \mu\text{m}$ foi medido em um trabalho anterior realizado por E. Jimenez-Villar e colaboradores [5].

2.5 Medida do cone de retroespalhamento coerente

O cone de retroespalhamento coerente foi medido para ângulos de incidência de 0°, 30°, 60° e 70°. O aparato experimental usado para este fim é mostrado na figura 2.4. O feixe de laser (He-Ne), polarizado linearmente, foi passado através de uma lente positiva L1 (200 mm de distância focal), para obter o foco com sua cintura perto do PH pinhole (600 μm de diâmetro). Outra lente, L2 (distância focal de 150 mm), foi colocada a 150 mm de PH (distância focal), a fim de colimar o feixe na cubeta, CV. A amostra é iluminada através de um divisor de feixe que reflete 50% da intensidade do laser. A luz retroespalhada é colimada por uma lente L3 (distância focal de 25 mm) e um CCD coleta-a. Os filtros de densidade neutra foram utilizados para atenuar a intensidade do feixe (He-Ne). A cubeta é composta por duas lâminas de sílica fundida (6 mm de espessura). Para fazer média e eliminar o padrão de speckle, o tempo de coleta foi de 500 segundos, o que é suficiente para a difusão de partículas na suspensão. Para coletar o cone de retroespalhamento coerente em diferentes ângulos de incidência, a amostra foi girada horizontalmente 30°, 60° e 70°, que são equivalentes a 523 mrad, 1047 mrad e 1222 mrad, respectivamente. Para o ângulo de

incidência de 0°, a amostra foi ligeiramente inclinada (horizontal) para evitar que a reflexão especular atingisse o detector. A polarização do feixe é perpendicular ao plano de incidência, que é a mesma polarização usada nas medições de transporte e absorção. Os coeficientes de reflexão para 0°, 30°, 60° e 70° são ~3.5%, ~5%, ~16% e ~28%, respectivamente. Devido à refração da luz nas interfaces ar-sílica e sílica-amostra, os ângulos de incidência na amostra são 0° (0 mrad), 19,07° (333 mrad), 34,47° (600 mrad) e 37,89° (661 mrad).

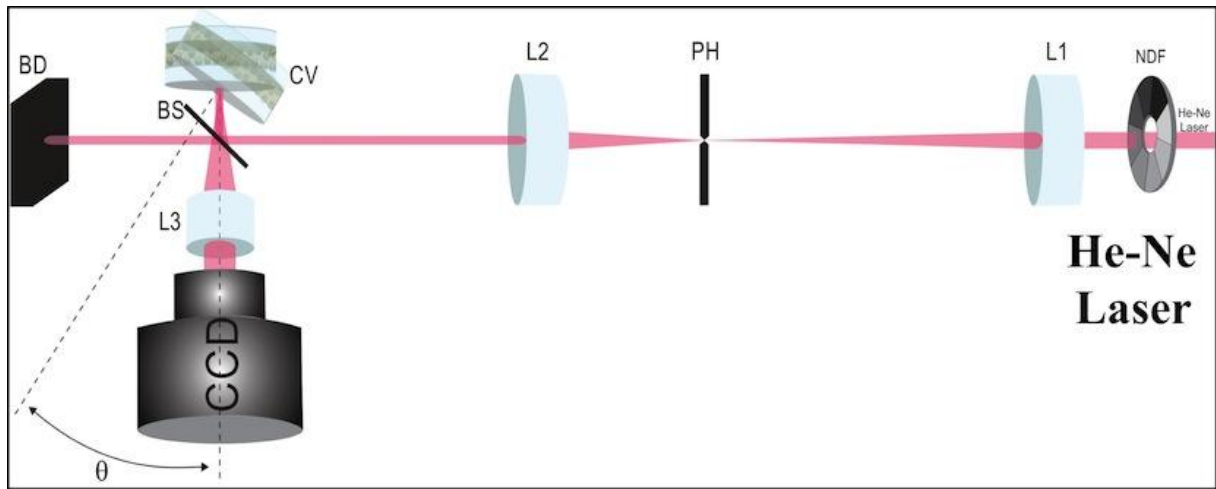


Figura 2.4. Configuração experimental para a determinação do cone de retroespalhamento coerente, L1, L2 e L3, lente; PH, pinhole; BS, divisor de feixe; CV, cubeta de 2 mm de caminho ótico; Câmera CCD; BD, anteparo. A amostra (CV) foi girada horizontalmente 30°, 60° e 70° em relação à incidência normal, que corresponde a ângulos de incidência na amostra de 0° (0 mrad), 19,07° (333 mrad), 34,47° (600 mrad) e 37,89° (661 mrad), respectivamente. A intensidade do cone retroespalhamento foi medida como uma função do ângulo de coleta horizontal.

No capítulo 3 observaremos que as linhas sólidas vermelhas nas figuras 3.3 a, b, c e d representam a intensidade de fundo da luz retroespalhada, que foi determinada levando em conta a reflexão interna na interface de saída da cubeta sílica-ar (equações de Fresnel). Devido ao baixo contraste do índice de refração que “sentem” os fótons retroespalhados incoerentemente na interface amostra-sílica (1.53-1.45), a reflexão interna nesta interface foi desprezada. Esta luz retroespalhada incoerentemente deve ser totalmente despolarizada. Portanto, a intensidade do fundo foi ajustada pela equação 2.5.

$$\left(\frac{RC_{\parallel}(\vartheta) + RC_{\perp}(\vartheta)}{2} \right) \times \frac{\cos \vartheta}{\cos \theta} \times I_0 \quad 2.5$$

Onde $RC_{\parallel}(\vartheta)$, $RC_{\perp}(\vartheta)$, ϑ , (θ) e I_0 são coeficientes de reflexão na interface sílica-ar para a polarização paralela e perpendicular, o ângulo de coleta horizontal, ângulo de incidência (0° , 30° , 60° , 70°) e uma constante associada à intensidade de incidência (determinada pelo ângulo de incidência), respectivamente. A intensidade total da luz retroespalhada foi corrigida ou multiplicada pelos coeficientes de reflexão para cada ângulo de incidência na interface de entrada ar-sílica (luz entrando na cubeta), que são $\sim 3,5\%$, $\sim 5\%$, $\sim 16\%$ e $\sim 28\%$ para 0° , 30° , 60° e 70° respectivamente. A intensidade do cone de retroespalhamento também foi corrigida pelo coeficiente de reflexão interna na interface sílica-ar (fótons saindo da cubeta na direção oposta). Para isso nos consideramos o índice de refração clássico da sílica (1.45) e, claro, uma polarização perpendicular ao plano de incidência. A reflexão interna efetiva (para os fótons retroespalhados coerentemente) no ângulo de incidência de 0° foi estimada através das equações de Fresnel, considerando que os fótons retroespalhados coerentemente sentem um índice de refração efetivo próximo à borda de entrada de 2 ($\sim 3\%$ de reflexão interna) [5]. Observe que, o aumento proposto no índice de refração efetivo está relacionado com as conhecidas relações de Kramers-Kronig, uma vez que o coeficiente de absorção intensificado, $\alpha_{FF0}(\omega)$, pode ser expressado como: $\alpha_{FF0}(\omega) \approx \gamma_0 \times \alpha_0(\omega)$. Devido que o transporte de luz, estudado em trabalhos anteriores por E. Jimenez-Villar e colaboradores [4], é aproximadamente para uma extensa faixa de frequências (532 nm a 633 nm), nos consideramos um fator de intensificação da absorção aproximadamente constante em ω . Assim $n_{eff0}(\omega_0) = 1 + \gamma_0(n_{eff}(\omega_0) - 1)$, onde $n_{eff}(\omega_0)$ seria o índice de refração clássico. Partindo de uma reflexão interna efetiva de $IR(0^\circ) \approx 3\%$ para a incidência normal, foi estimado a intensidade absoluta do cone de retroespalhamento antes de ser refletido na interface amostra-sílica (I_{CBC}^*) para cada ângulo de incidência. Consequentemente, para os ângulos de incidência de 30° , 60° e 70° , $IR(\theta)$ pode ser determinada por uma simples relação matemática $IR(\theta) = 1 - I_{CBC}(\theta)/I_{CBC}^*$, onde $I_{CBC}(\theta)$ representa a intensidade medida do cone de retroespalhamento para cada ângulo de incidência θ . A reflexão interna efetiva sofrida pelos fótons retroespalhados coerentemente é $IR(0^\circ) \approx 3\%$, $IR(30^\circ) \approx 20\%$, $IR(60^\circ) \approx 45\%$ e $IR(70^\circ) \approx 65\%$, as quais são consideravelmente maiores que a reflexão especular medida para os fótons que entram na amostra ($< 1\%$) na direção exatamente oposta. Isto indica uma propagação não recíproca da luz. Isto indica uma quebra da simetria de espelho ou simetria de paridade. Observe que esse

grande aumento da reflexão interna efetiva sofrida pelos fótons que saem da amostra coerentemente e retroespalhados só seria possível se o índice de refração efetivo sentido por esses fótons fosse grandemente intensificado. Para um índice de refração clássico (1.53), a reflexão interna para os fótons que saem da amostra (interface amostra-sílica) seria <1% para ambas polarizações e todos os ângulos de incidência. Tenha em conta que para os ângulos de incidência de 0°, 30°, 60° e 70°, os ângulos de incidência efetivos na interface amostra-sílica para os fótons coerentemente retroespalhados se correspondem a 0°, 19,07°, 34,47° e 37,89°, respectivamente. O livre caminho médio de transporte foi extraído pela largura a meia altura do cone de retroespalhamento, o qual é mostrado no capítulo 3 na (figura 3.3-g, direita) [6]. Um modelo simples para a reflexão interna foi levado em consideração para a correção do caminho livre médio de transporte, considerando o índice de refração efetivo estimado perto da borda de entrada (l_{T0}) [7,8]. Para estimar a reflexão interna, foram considerados diferentes índices de refração efetivos para cada ângulo de incidência.

O índice de refração efetivo perto da borda de entrada para cada ângulo de incidência ($n_{eff0}(\theta)$) foi calculado pela equação 2.6.

$$n_{eff0}(\theta) = 1 + (n_{eff} - 1)\gamma_0(0) \quad 2.6$$

Onde $\gamma_0(\theta)$ seria o fator de intensificação da absorção perto da borda de entrada para cada ângulo de incidência θ . n_{eff} é igual a 1.53. $\gamma_0(\theta)$ são estimados pela equação 2.7

$$\gamma_0(\theta) = \gamma_0 \times G(\infty; \theta) \quad 2.7$$

Onde $G(\infty; \theta)$ são os valores assintóticos da condutância relativa, extraídos dos experimentos de transmissão e propagação (figura 3.1c e 3.2a). Observe que, para uma absorção desprezível, os valores de $G(\infty; \theta)$ representariam o fator de aumento da localização perto da borda de entrada para cada ângulo de incidência θ . A Tabela I mostra o valor assintótico da condutância relativa (extraído da experiência de propagação), o fator de absorção intensificada próximo da borda de entrada (determinado pela equação 2.7), o índice de refração efetivo (determinado pela equação 2.6) e l_{T0} próximo da borda de entrada a partir do ângulo a meia altura do cone de retroespalhamento, para ângulos de incidência de 0°, 30°, 60° e 70°.

Tabela I. Para cada ângulo de incidência θ (0° , 30° , 60° e 70°): valor assintótico da condutância relativa ($G(\infty; \theta)$), o fator de absorção aumentado ($\gamma_0(\theta)$) e o índice de refração efetivo ($n_{\text{eff}0}(\theta)$) para profundidade próxima de zero, e o caminho livre médio de transporte corrigido pela reflexão interna considerando o índice de refração efetivo $n_{\text{eff}0}(\theta)$

θ	$G(\infty; \theta)$	$\gamma_0(\theta)$	$n_{\text{eff}0}(\theta)$	Ângulo médio CBC (mrad)	l_{T0} (μm)
0°	1	1.84	1.98	54	0.86
30°	1.06	1.95	2.03	67	0.71
60°	1.17	2.15	2.14	96	0.48
70°	1.27	2.34	2.24	140	0.32

Como será observado na figura 3.3f, l_{T0} tende a ser zero quando a reflexão interna efetiva $IR(\%) \rightarrow 100\%$, que é congruente. Devemos destacar que a correção da reflexão interna foi realizada de acordo com o formalismo descrito por Lagendijk et. al [7] e Zhu et al. al [8] para um regime puramente difusivo. No entanto, na localização, um fenômeno mais complexo poderia ocorrer, o que exigiria uma nova abordagem teórica para a correção de l_T pela reflexão interna. Além disso, os valores de correção de $n_{\text{eff}0}(\theta)$ e, conseqüentemente, de l_{T0} , podem ser potencialmente afetados por valores imprecisos da condutância relativa, que por sua vez seriam afetados pela absorção próxima à borda de entrada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Störzer, P. Gross, C. M. Aegerter, and G. Maret, "Observation of the critical regime near anderson localization of light," *Phys. Rev. Lett.* 96(6), 1–4 (2006).
- [2] Jimenez-Villar, E., Mestre, V., Oliveira P. C. & de Sá, G. F. Novel core–shell (TiO₂@Silica) nanoparticles for scattering medium in a random laser: higher efficiency, lower laser threshold and lower photodegradation. *Nanoscale* 5, 12512–12517 (2013).
- [3] E. Jiménez-Villar, I. F. da Silva, V. Mestre, N. U. Wetter, C. Lopez, P. C. de Oliveira, W. M. Faustino, and G. F. de Sá, "Random Lasing at Localization Transition in a Colloidal Suspension (TiO₂ @Silica)," *ACS Omega* 2(6), 2415–2421 (2017).
- [4] N. U. Wetter, J. M. Giehl, F. Butzbach, D. Anacleto, and E. Jiménez-Villar, "Polydispersed Powders (Nd 3+ :YVO 4) for Ultra Efficient Random Lasers," *Part. Part. Syst. Charact.* 1700335 (2017).
- [5] E. Jimenez-Villar, I. F. da Silva, V. Mestre, P. C. de Oliveira, W. M. Faustino, and G. F. de Sá, "Anderson localization of light in a colloidal suspension (TiO₂ @silica)," *Nanoscale* 8(21), 10938–10946 (2016).
- [6] E. Akkermans, P. E. Wolf, and R. Maynard, "Coherent Backscattering of Light by Disordered Media: Analysis of the Peak Line Shape," *Phys. Rev. Lett.* 56(14), 1471–1474 (1986).
- [7] A. Lagendijk, R. Vreeker, and P. De Vries, "Influence of internal reflection on diffusive transport in strongly scattering media," *Phys. Lett. A* 136(1–2), 81–88 (1989).
- [8] J. X. Zhu, D. J. Pine, and D. A. Weitz, "Internal reflection of diffusive light in random media," *Phys. Rev. A* 44(6), 3948– 3959 (1991).

Capítulo 3

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCURSÕES

Neste capítulo apresentaremos os resultados e discussões encontrados em nosso trabalho experimental, destacando os experimentos de transmissão total, propagação, Absorção e por fim de retroespalhamento.

3.1 Experimento de transmissão total

Para estudar o transporte de luz em função do ângulo de incidência, o coeficiente de transmissão ($T(d)$) foi determinado para ângulos de incidência (θ) de 0° , 30° , 60° e 70° . A Figura 3.1a mostra $T(d; \theta)$ em função da espessura da amostra d para θ igual a 0° , 30° , 60° e 70° . $T(d; \theta)$ mostra um decaimento quadrático $T(d; \theta) \propto \beta(d_0 + d)^{-2}$ para todos os ângulos de incidência, indicando o regime de transição à localização [1], [2], [3]. Devido à reflexão da luz na interface de entrada ar-sílica da cubeta (polarização perpendicular ao plano incidente), $T(d; \theta)$ tende a apresentar valores diferentes para $d = 0$, $T(0; \theta)$, mostrando valores mais baixos para ângulos de incidência de 60° e 70° . Os pontos experimentais $T(d; \theta)$ foram corrigidos por médio dos coeficientes de reflexão na interface de entrada ar-sílica da cubeta. Após a correção de $T(d; \theta)$ pela reflexão na interface ar-sílica, extraímos a derivada de $[T(d; \theta)]^{-1}$, $\frac{\partial(T(d; \theta))^{-1}}{\partial(d)}$ a partir dos ajustes $T(d; \theta) = \beta(d_0 + d)^{-2}$ realizados para

cada ângulo de incidência. Para uma absorção desprezível, o livre caminho médio de transporte ($l_t(d; \theta)$) é proporcional ao inverso da derivada acima

$$\frac{\partial(T(d; \theta))^{-1}}{\partial(d)} \propto [l_t(d; \theta)]^{-1}. \text{ Na figura 3.1b foi plotado o cociente } \frac{\left(\frac{\partial(T(d; \theta))^{-1}}{\partial(d)} \right)}{\left(\frac{\partial(T(d; 0^\circ))^{-1}}{\partial(d)} \right)}, \text{ o qual}$$

nos denotamos como a condutância relativa em relação a condutância à incidência

normal ($G(d;\theta)$) em função da espessura da amostra. Destacamos que para uma absorção desprezíveis, ($G(d;\theta)$) representa efetivamente o inverso da condutância normalizada em relação a condutância para incidência normal, uma vez que a condutância é proporcional ao livre caminho médio de transporte. Para d muito grande $d \rightarrow \infty$, ($G(d \rightarrow \infty, \theta)$) tende a um valor assintótico diferente para cada ângulo de incidência. Esse valor assintótico de ($G(\infty; \theta)$) aumenta à medida que o ângulo de incidência é aumentado.

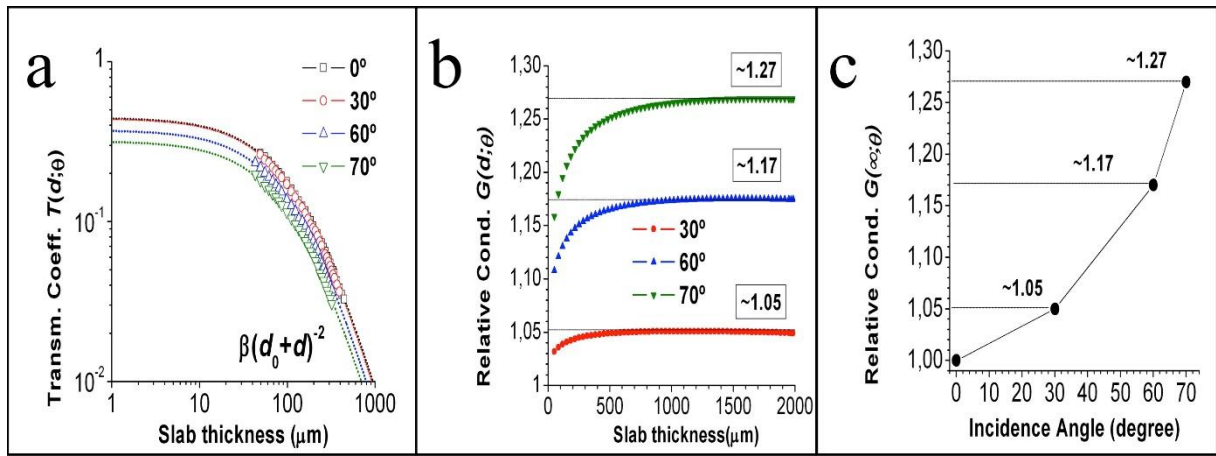


Figure 3.1. Para amostras $[140 \times 10^{10} \text{ NPs mL}^{-1}]$, Intensidade total transmitida *versus* ângulo de incidência. a) Coeficientes transmissão para ângulos de incidência θ de 0° , 30° , 60° e 70° em função da espessura da amostra. As linhas pontilhadas pretas, vermelhas, azuis e verdes representam os ajustes $\beta(d_0 + d)^{-2}$ com os pontos experimentais para 0° , 30° , 60° e 70° , respectivamente. b) Condutância relativa $G(d;\theta)$ em função da espessura da amostra. c) Valores Assintóticos da condutância relativa $G(\infty;\theta)$ em função do ângulo de incidência.

A Figura 3.1c mostra um aumento de $G(\infty;\theta)$ quando o ângulo de incidência é aumentado. Esse fato pode ser explicado ao aumento da reflexão interna quando o ângulo de incidência é aumentado, o que, por sua vez, levaria a um aumento da densidade de estados localizados perto da borda de entrada (estados localizados superficiais) [4], ou seja, um aumento da localização perto da borda de entrada. Tenha presente que a reflexão interna para $\theta > 0^\circ$ é maior para uma polarização perpendicular ao plano de incidência. Consequentemente, aqueles fótons com polarização perpendicular em relação ao plano de incidência seriam localizados preferentemente (perto da superfície de entrada) quando o ângulo de incidência for aumentado ($\theta > 0^\circ$). A partir do resultado acima, uma diminuição da condutância ótica é inferida à medida que o ângulo de incidência é aumentado. No entanto, devemos

destacar que os dados experimentais poderiam ser potencialmente afetados pela absorção, o que levaria a valores da condutância relativa $G(\infty; \theta)$ não totalmente corretos. Além disso, embora tenhamos medido cuidadosamente a luz espúria ou parasita, os dados experimentais poderiam estar levemente distorcidos por ela. Portanto, para corroborar os resultados anteriores (extrapolação para d grande), foi realizada uma experiência adicional de propagação.

3.2 Experimento de Propagação

O perfil de intensidade da nuvem de fótons foi coletado para cada ângulo de incidência após propagação de uma distância $d = 2,3$ mm através da amostra. Para confirmar os valores assintóticos da condutância relativa $G(\infty; \theta)$, determinados por extrapolação da experiência de transmissão, foram determinados a integral dos perfis de intensidade $I(\theta) = \int I(x, y) dx dy$ para cada ângulo de incidência. Os valores de $I(\theta)$ foram corrigidos pela reflexão na interface de entrada ar-sílica. Na figura 3.2a, a

relação $\frac{I(0^\circ)}{I(\theta)}$, a qual representa a condutância relativa $G(\infty; \theta)$ para uma absorção desprezível, é plotada como uma função do ângulo de incidência. $G(\infty; \theta)$ mostra um comportamento semelhante ao extraído do experimento de transmissão total. Para os ângulos de incidência de 0° , 30° , 60° e 70° , os perfis de intensidade normalizada são exibidos na figura 3.2d, 3.2e, 3.2f e 3.2g, respectivamente. Como pode ser claramente observado, estes perfis não são gaussianos; estes poderiam ser ajustados com uma

função $e^{-2\left(\frac{|r|}{\sigma}\right)^{1+\nu}}$ (linha vermelha sólida), onde r é a distância radial desde o centro da mancha de fótons e ν cumpre a relação matemática $0 < \nu < 1$. Observe que a função

$e^{-2\left(\frac{|r|}{\sigma}\right)^{1+\nu}}$ representa a sobreposição das distribuições de Gauss e Poisson, o que é consistente com o regime de transição a localização (modos localizados e estendidos coexistindo). Observe que na localização, surge uma forte correlação de fótons no espaço de coordenadas (x, y, d) [5,6]. Portanto, fótons de diferentes pontos do meio de espalhamento devem ser fortemente não correlacionados (lei de Poisson). Para os ângulos de incidência de 60° e 70° , a intensidade (perfil) diminui mais rapidamente para r grande (setas vermelhas apontando na figura 3.2f e 3.2g; 60° e 70°) e, para r próximo zero (cúspide) o perfil de intensidade adota uma forma aguda (derivada

descontínua), isto é, o perfil de intensidade adota uma forma triangular. Este efeito pode ser causado por um aumento da absorção perto da fronteira de entrada quando o ângulo de incidência é aumentado, que por sua vez, isto seria originado por um aumento da densidade de estados localizados superficiais. Observe que a intensidade para r grande deve representar aqueles fótons com caminhos mais longos, que seriam aqueles fótons previamente localizados perto da borda de entrada, pois a localização deve aumentar perto da borda de entrada [7,8].

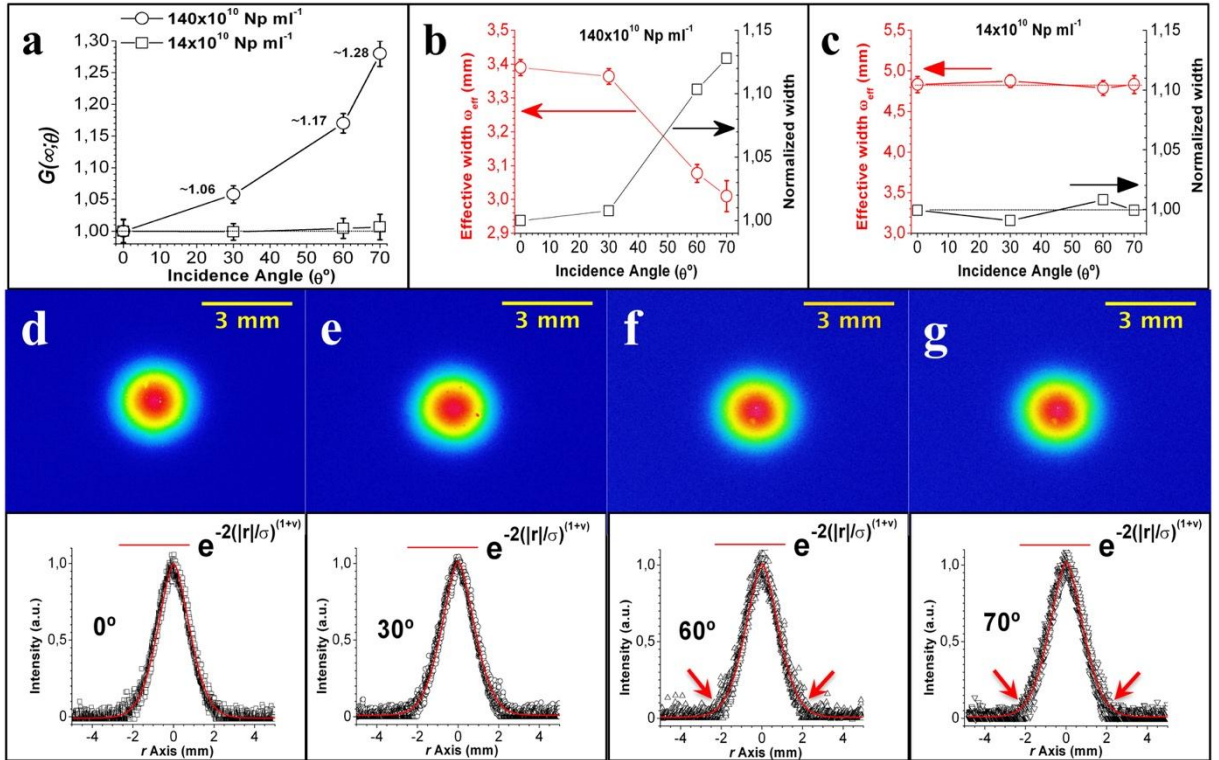


Figura 3.2. Medição dos perfis de intensidade da nuvem de fótons na face de saída da amostra. a) Para [NPs] de $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (localização) e $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (regime difusivo), $G(\infty; \theta) = I(0^\circ)/I(\theta)$ versus ângulo de incidência, θ . b) Para $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$, (esquerda-vermelho) ω_{eff} (direita-preto) a largura efetiva relativa (largura normalizada) versus ângulo de incidência. c) Para $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$, (difusivo) (esquerda-vermelho) ω_{eff} (direita-preto) a largura efetiva relativa (largura normalizada) são plotados também em função do ângulo de incidência. As barras de erro são o desvio padrão da intensidade relativa e da largura efetiva (ω_{eff}). Para $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (Localização), o perfil de intensidade normalizado para ângulos de incidência de: d) 0° , e) 30° , f) 60° e g) 70° . Setas vermelhas apontam o decaimento mais rápido para r grande. Os perfis de intensidade são ajustados com a função $\exp(-2|r|/\sigma)^{1+\nu}$ (linhas sólidas vermelhas), onde $0 < \nu < 1$.

Para cada ângulo de incidência, o confinamento da nuvem de fótons na saída da amostra é quantificado pelo cociente do inverso da partição (segundo momentum)

$$P \equiv \left[\int I(x, y)^2 dx dy \right] / \left[\int I(x, y) dx dy \right]^2 = \frac{1}{\pi} \left[\int I(r)^2 dr \right] / \left[\int I(r) dr \right]^2, \text{ que possui unidades do}$$

inverso da área, e uma largura efetiva, determinada pela expressão matemática $\omega_{\text{eff}} = (P)^{-1/2}$. A Figura 3.2b (esquerda) mostra a largura efetiva em função do ângulo de incidência, aparecendo uma queda de ω_{eff} à medida que o ângulo de incidência é

incrementado acima de 30°. A Figura 3.2b (direita) mostra a largura efetiva relativa em relação à incidência normal, $\frac{\omega_{\text{eff}}(0^\circ)}{\omega_{\text{eff}}(\theta)}$ (largura normalizada). Para 30°, ω_{eff} diminui menos de 1%, o que está dentro do erro de medição. No entanto, observa-se uma diminuição significativa de ω_{eff} para 60° e 70°. Esta diminuição de ω_{eff} está associada ao decaimento mais rápido da intensidade do perfil para r grande quando o ângulo de incidência aumenta. Para uma absorção desprezível, ω_{eff} é proporcional à condutância para grande profundidade ($\sim 2,3$ mm). Portanto, se $\omega_{\text{eff}}(0^\circ)/\omega_{\text{eff}}(30^\circ) \approx 1$, então para 30° e profundidade grande $\rightarrow \infty$ ($\sim 2,3$ mm), a condutância $\omega_{\text{eff}}(30^\circ)$ deve ser igual à condutância para 0° $\omega_{\text{eff}}(0^\circ)$. Assim, podemos introduzir a seguinte conjectura: Para um ângulo de incidência θ , a condutância para grande profundidade, $\omega_{\text{eff}}(\theta)$, deve corresponder à condutância a 0°, ou seja, $\omega_{\text{eff}}(\theta) = \omega_{\text{eff}}(0^\circ)$. Isso implicaria que, para uma absorção desprezível, a condutância para grande profundidade, ω_{eff} , deve ser insensível ao ângulo de incidência, isto é, a densidade de estados localizados longe da borda de entrada deve ser indiferente à ângulo de incidência. Além disso, um decréscimo $\omega_{\text{eff}}(\theta)$ com o aumento do ângulo de incidência estaria diretamente relacionado a um aumento apreciável das perdas de luz (absorção) próximo à borda de entrada, o que seria causado por um aumento da localização próximo à borda de entrada (aumento da interação luz-matéria). Isso pode ser interpretado como que, para uma absorção desprezível, um aumento da densidade de estados localizados superficiais (aumentos da localização perto da borda de entrada) quando o ângulo de incidência é aumentado, induziria um aumento da densidade total de estados localizados na amostra. No entanto, a densidade de estados localizados para grande profundidade (longe da borda de entrada) devem permanecer inalterados. Observe que, para grandes profundidades $d \rightarrow \infty$, a influência da superfície de entrada (reflexão interna) torna-se insignificante. Para comparação, a experiência de propagação também foi realizada para uma amostra no regime difusivo com $[\text{NPs}] = [14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ [9]. A figura 3.2a (quadrado-aberto) e 3.2c revelam, como esperado, que tanto a intensidade integrada ($I(\theta)$) como a largura efetiva (ω_{eff}), respectivamente, são indiferentes ao ângulo de incidência.

3.3 Experimento de Absorção

A partir dos resultados anteriores, foi proposto um aumento de absorção próximo à borda de entrada. Para estimar esta influência do ângulo de incidência sobre a absorção, a intensidade transmitida ($I_{Tc}(d;\theta)$) foi medida em função da espessura da cubeta para d grande (entre 100 μm e 400 μm) usando um ângulo sólido de detecção muito pequeno. O comprimento de absorção macroscópico (l_{MA}) pode ser determinado a partir do inverso da derivada (em escala logarítmica) do decaimento exponencial $\exp(-d/l_{MA})$ [10]. Um $l_{MA} \approx 104 \pm 2 \mu\text{m}$ foi encontrado para todos os ângulos de incidência, revelando que o l_{MA} para d grande (longe da borda de entrada) é indiferente ao ângulo de incidência. Este último pode ser interpretado como se a interação luz-matéria longe da borda de entrada permanecesse inalterada quando o ângulo de incidência aumenta. Para estimar a dependência da condutância e absorção próximo à borda de entrada com o ângulo de incidência, as medidas do FAP foram realizadas em função do ângulo de incidência. Para a concentração de corante usada nesta experiência [$1,5 \times 10^{-4} \text{M}$], um comprimento de absorção macroscópico efetivo l_{MA} (corante) $\leq 10 \mu\text{m}$ é estimado. Assim, a absorção da luz retroespalhada deve vir de uma camada (perto da superfície de entrada) com espessura menor que 10 μm . A partir dos valores do FAP, podemos estimar o comprimento médio do caminho dos fótons (l_{eO}) dentro do meio espalhador antes de ser retroespalhado $l_{eO} \approx l_{a(NIB)} \ln(\text{FAP})$ [11,12,13], o que nos renderia uma estimativa do aumento do confinamento da luz próximo à borda de entrada (profundidade $\leq 10 \mu\text{m}$). Um aumento do valor do FAP é observado à medida que o ângulo de incidência foi aumentado (figura 2.3g), revelando um aumento do l_{eO} e da absorção perto da borda de entrada à medida que o ângulo de incidência é aumentado. Isto pode ser entendido da seguinte forma, um aumento no ângulo de incidência provoca um aumento da reflexão interna o que leva a um aumento na densidade de estados localizados superficiais [4]. Por sua vez, um aumento na densidade de estados localizados superficiais leva a um aumento da interação luz-matéria [1,6], o que resultaria em um aumento de absorção ($(l_{In0})^{-1}$) e do índice de refração (n_{eff0}) próximo a borda de entrada. É Claro que l_{In0} , deve ser ainda mais longo do que o comprimento de coerência microscópica dos fótons, $\xi_{coh} \leq l_{In0}$, para que a absorção não domine o fenômeno de localização. Para comparação, as medidas do FAP também foram realizadas para uma amostra no regime difusivo com $[\text{NPs}] = [14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ [2], revelando que o valor do FAP é indiferente ao ângulo

de incidência (figura 2.3g). Nos experimentos acima, mostramos uma diminuição da intensidade transmitida e inferimos um aumento da localização e absorção perto da borda de entrada à medida que o ângulo de incidência é aumentado. Este fato foi associado a um aumento da densidade de estados localizados próximo à superfície de entrada, que por sua vez foi atribuída a um grande aumento da reflexão interna (na borda de entrada) sentida pelos fótons coerentemente retroespalhados (previamente localizados), devido ao aumento do índice de refração efetivo próximo à borda de entrada. Portanto, a determinação dessa reflexão interna em função do ângulo de incidência torna-se indispensável para confirmação da nossa hipótese.

3.4 Experimento de retroespalhamento

A fim de determinar experimentalmente a reflexão interna efetiva sentida pelos fótons retroespalhados de forma coerente (IR), a intensidade do cone de retroespalhamento foi medida como uma função do ângulo de incidência. As figuras 3.3a, 3.3b, 3.3c e 3.3d mostram o cone de retroespalhamento para ângulos de incidência de 0° (0 mrad), 30° (524 mrad), 60° (1047 mrad) e 70° (1222 mrad), respectivamente. A reflexão especular medida na interface sílica-amostra para os fótons que entram na amostra é $<1\%$ para todos os ângulos de incidência. A partir da intensidade do cone de retroespalhamento, extraímos a reflexão interna efetiva sentida pelos fótons retroespalhados coerentemente (previamente localizados) na interface amostra-sílica (fótons saindo da amostra). Tenha presente que o cone de retroespalhamento deve representar aqueles fótons previamente localizados. A intensidade do fundo, representada pelas linhas sólidas vermelhas (figura 3.3 a-d), foi determinada calculando a reflexão interna (através das equações de Fresnel) para os fótons incoerentemente retroespalhados na interface de saída sílica-ar da cubeta. A reflexão interna na interface amostra-sílica deve ser insignificante para os fótons retroespalhados incoerentemente ($<1\%$), uma vez que os índices de refração da amostra e da sílica sentidos por esses fótons seriam muito próximos (1.53 e 1.45). A intensidade da luz de retroespalhamento foi corrigida pelos coeficientes de reflexão na interface de entrada ar-sílica (luz que entra na cubeta), que são $\sim 3,5\%$, $\sim 5\%$, $\sim 16\%$ e $\sim 28\%$ para 0° , 30° , 60° e 70° , respectivamente. As intensidades dos cones de retroespalhamento também foram corrigidas pela reflexão interna na interface sílica-ar (fótons saindo da cubeta na direção exatamente oposta).

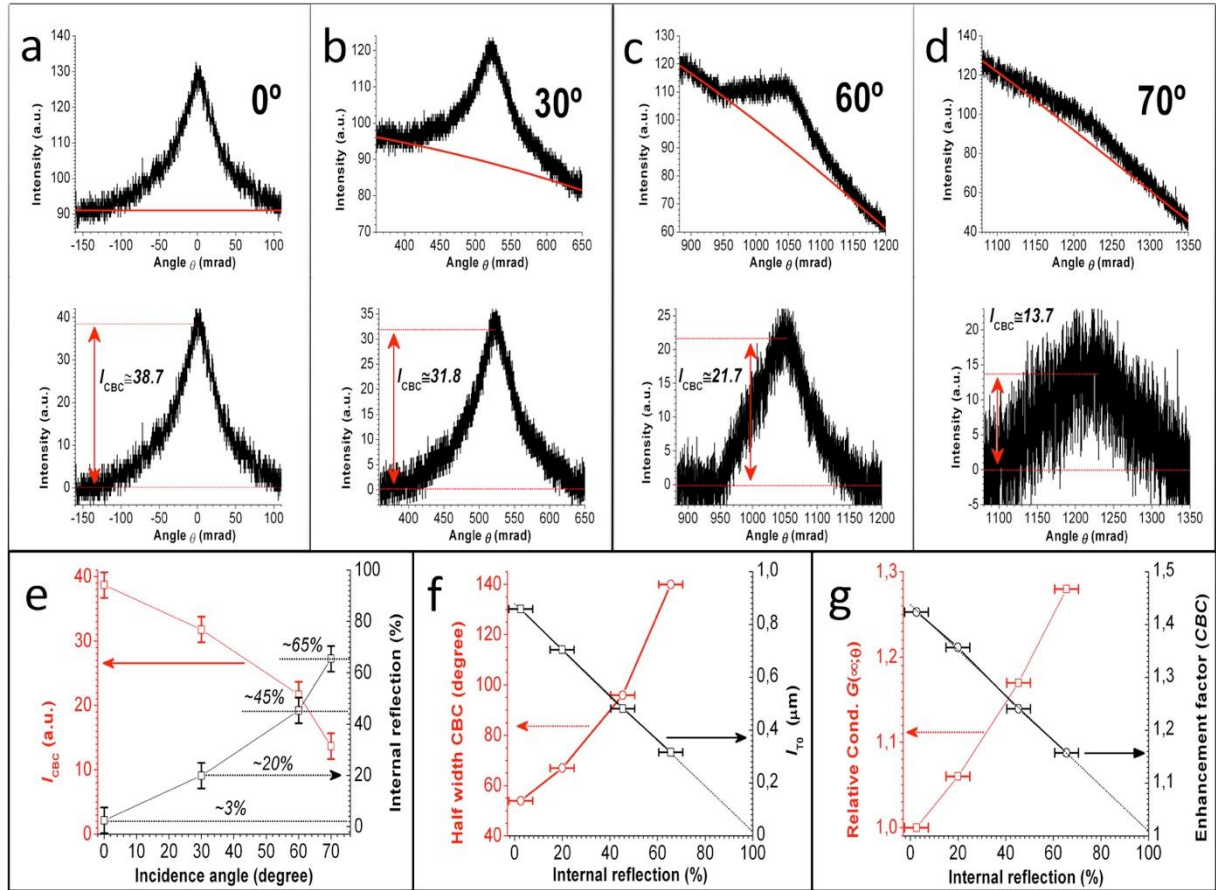


Figura 3.3 Cones de retroespalhamento coerente para ângulos de incidência de: a) 0°, b) 30°, c) 60° e d) 70°. As linhas sólidas vermelhas representam a intensidade de fundo (fótons retroespalhados incoerentemente) levando em consideração a reflexão interna na interface de entrada da cubeta, sílica-ar (luz saindo da cubeta). Os cones de retroespalhamento coerentes obtidos por subtração da intensidade de fundo são mostrados abaixo de cada gráfico. e) (vermelho-esquerda) I_{CBC} e (direita-preto) $IR(\%)$ como função do ângulo de incidência. f) (esquerda-vermelha) largura média do cone de retroespalhamento e (direita-preto) I_{T0} como função de $IR(\%)$. g) (esquerda-vermelha) valores assintóticos da condutância relativa ($G(\infty; \theta)$), extraídos dos experimentos de transmissão e propagação e (direita-preto) fator de intensificação do cone de retroespalhamento em função de $IR(\%)$. As linhas pontilhadas pretas em f) e g) representam ajustes lineares com os pontos experimentais. As barras de erro correspondem ao desvio padrão da intensidade do cone de retroespalhamento (I_{CBC}) e da $IR(\%)$.

A Figura 3.3e (esquerda-vermelha) mostra a intensidade do cone de retroespalhamento (I_{CBC}) e (direita-preto) $IR(\%)$ como função do ângulo de incidência. $IR(\theta)$ para cada ângulo de incidência, foi calculado pela expressão

$$IR(\theta) = 1 - \frac{I_{CBC}(\theta)}{I_{CBC}^*}, \text{ onde } I_{CBC}(\theta) \text{ e } I_{CBC}^* \text{ representa a intensidade do cone de}$$

retroespalhamento medido para cada ângulo de incidência e a intensidade ideal para uma reflexão interna nula, respectivamente. A reflexão interna para os fótons retroespalhados coerentemente em incidência normal ($IR(0^\circ) \approx 3\%$) foi determinada considerando um índice de refração efetivo perto da borda de entrada de ~ 2 [2]. A partir de ($IR(0^\circ) \approx 3\%$), determinamos I_{CBC}^* e, conseqüentemente, $IR(\theta)$ para os outros ângulos de incidência. Os valores de $IR(\theta)$, determinados para os ângulos de

incidência 0° , 30° , 60° e 70° , foram $\sim 3\%$, $\sim 20\%$, $\sim 45\%$ e $\sim 65\%$, respectivamente, que são consideravelmente maiores que a reflexão especular medida para os fótons que entram a amostra ($<1\%$) na direção exatamente oposta. Isso indica uma propagação não recíproca da luz, ou seja, uma quebra da simetria de espelho ou simetria de paridade. Observamos que esse grande aumento na reflexão interna sofrida pelos fótons que saem da amostra retroespalhados coerentemente só seria possível se o índice de refração efetivo aumentasse consideravelmente. Para um índice de refração clássico (1.53), a reflexão interna sofrida pelos fótons que saem da amostra (interface amostra-sílica) seria $<1\%$ para ambas as polarizações e todos os ângulos de incidência. Devemos destacar que a absorção não pode causar tal diminuição da intensidade do cone de retroespalhamento, uma vez que a diminuição da intensidade da luz retroespalhada com corante (experiência de absorção perto da borda de entrada, $I_{MA}(\text{corante}) \leq 10 \mu\text{m}$) para 0° e 70° é de 10% e 32%, respectivamente. Portanto, sem corante ($I_{MA} \approx 104 \mu\text{m} > 10 \times I_{MA}(\text{corante})$), as perdas de intensidade da luz retroespalhada (por absorção) devem ser consideravelmente menores ($<3\%$) para todos os ângulos de incidência, o que está dentro do erro de medição.

Alguns estudos pioneiros teóricos e experimentais abordaram a quebra da simetria do espelho em cavidades de cristais fotônicos [14-16], no entanto, nenhuma evidência experimental foi relatada até agora em um meio ótico desordenado tridimensional (3D). Este fenômeno pode ser entendido como que os fótons que entram na amostra sentem um índice refrativo clássico, mas uma vez localizado; esses fótons sentem um índice de refração aumentado devido à sucessiva polarização elástica dos elétrons de valência para estados virtuais dentro dos estados localizados. A Figura 3.3f (esquerda-vermelho) mostra a largura média do cone de retroespalhamento (direito-preto) e o livre caminho médio de transporte (l_{T0}), extraído pela largura a meia altura do cone de retroespalhamento [17], em função de $IR(\%)$. A largura do cone de retroespalhamento aumenta monotonicamente à medida que o ângulo de incidência é aumentado, o que é diferente a o esperado para um meio difusivo clássico em que o l_{T0} é indiferente ao ângulo de incidência. l_{T0} mostra uma diminuição à medida que o IR aumenta, tendendo a ser zero quando $IR \rightarrow 100\%$. Um simples modelo para a reflexão interna foi levado em consideração na correção de l_{T0} [18,19]. Os valores de l_{T0} variam desde $\sim 0,85 \mu\text{m}$ até $0,3 \mu\text{m}$, que representam $kl_T \sim 3-8 > 1$. Devemos destacar que $kl_T \sim 1$ [20] é um critério teórico geral para a completa detenção do

transporte (localização total ou completa). No entanto, falta um critério (kl_T) para o regime crítico de transição a localização. Isto último é particularmente importante para um meio ótico desordenado composto de uma suspensão coloidal (TiO_2 @Sílica NPs), onde a interação entre os espalhadores (repulsão) devido ao campo elétrico associado as NPs (potencial $\zeta = -75$ mV), fornecido pelo revestimento de sílica [21], pode levar a certas correlações nas posições dos espalhadores. Para uma fração de enchimento de $\sim 11\%$ ($[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$), a separação média entre os dispersores é menor que seu tamanho, o que implica uma interação apreciável entre os espalhadores. Além disso, a força repulsiva entre as partículas e a sua extensão depende fortemente de seu tamanho, cuja polidispersidade é de 25%. Desta forma, uma distribuição não homogênea das posições dos espalhadores deve emergir a escala microscópica, levando a regiões micrométricas com valores de kl_T menores e outras regiões com valores maiores do que o valor médio de kl_T determinado experimentalmente. Desse modo, devido à falta de homogeneidade a escala microscópica, modos localizados e estendidos, vindos de diferentes regiões com valores kl_T menores e maiores que a unidade, respectivamente, podem coexistir em uma mesma amostra. Esse quadro é o que foi acunhado por E. Jimenez-Villar e colaboradores em trabalhos anteriores como o regime de transição a localização [2,9,12,22,23]. Dessa forma, o valor médio de kl_T , extraído do cone de retroespalhamento, não forneceria um critério definitivo para a fase crítica de transição a localização. Além disso, seria altamente improvável uma transição abrupta de fase do regime difusivo para o de localização quando a concentração de espalhadores é aumentada (aumento da desordem), já que para uma amostra real com alta concentração de espalhadores kl_T deve deixar de ser homogêneo a escala microscópica (fortes correlações nas posições dos dispersores). A Figura 3.3g (vermelho à esquerda) mostra os valores de $G(\infty; \theta)$, determinados a partir das experiências de transmissão e propagação e (preto à direita) o fator de intensificação do cone de retroespalhamento em função de $IR(\%)$. Observe que este fator de intensificação tende a ser 1 para $IR \rightarrow 100\%$, o que é esperado. Esses valores do fator de intensificação do cone de retroespalhamento são consideravelmente menores do que o esperado para um feixe de proba linearmente polarizado (~ 1.8). Este efeito pode ser explicado por:

- i) O índice de refração efetivo que sentem os fótons retroespalhados coerentemente (previamente localizados) é consideravelmente maior que o índice de refração sentido pelos fótons retroespalhados incoerentemente (fótons não localizados), o que leva a uma reflexão interna maior para os fótons retroespalhados coerentemente;
- ii) O número de fótons retroespalhados coerentemente com polarização ortogonal em relação à polarização original pode aumentar à medida que o ângulo de incidência é aumentado.

Não temos uma interpretação clara para essa possível mudança da polarização. Isso poderia ser por um aumento não linear anormal do índice de refração, devido ao aumento da intensidade (aumento de energia) nos estados localizados durante o tempo de permanência dos fótons nestes estados localizados [12]. Este último daria lugar a um atraso de fase que aumentaria continuamente durante o tempo de residência do fóton (τ_{eo}). Essa acumulação de fase pode levar à diminuição da interferência construtiva, podendo emitir-se fótons do estado localizado. Esse aumento não linear do índice de refração em um estado localizado provocaria uma polarização elíptica, bem como o efeito Pockels. Um fenômeno não-linear semelhante foi abordado teoricamente por Buttiker e Moskalets em meios eletrônicos desordenados [24], que propuseram que quando a energia de um estado localizado muda, o estado localizado pode emitir elétrons ou buracos fora do equilíbrio termodinâmico. Um estudo detalhado da polarização do cone de retroespalhamento é sugerido como trabalho futuro, para determinar a polarização dos fótons retroespalhados coerentemente, assim como sua relação com o ângulo de incidência. O aumento da localização próximo da borda de entrada com o aumento do ângulo de incidência também pode ser interpretado como que os fótons dos estados localizados superficiais que sejam emitidos por efeitos não-lineares anormal (fora do equilíbrio) [12], [24], podem ser novamente presos em outros estados localizados superficiais, devido à aumento da reflexão interna. Este último implica que a densidade e o tempo de residência (fator Q) dos estados localizados superficiais aumentariam à medida que a reflexão interna (ângulo de incidência) aumenta, o que pode ser inferido das previsões teóricas de Mirlin [7], [8] e Ramos e colaboradores [4] em meios eletrônicos desordenados. Devemos destacar que um aumento da reflexão interna com o ângulo

de incidência seria notável, principalmente para os fótons retroespalhados coerentemente (previamente localizados), devido ao aumento do índice de refração efetivo que esses fótons sentiriam. Para os fótons retroespalhados incoerentemente, esse efeito seria consideravelmente menor, uma vez que esses fótons sentiriam um índice de refração clássico. Isso significa que a forte influência do ângulo de incidência sobre a localização perto da borda de entrada (condutância, absorção, índice de refração), inferido das experiências anteriores, só seria apreciável se a porcentagem de fótons localizados for consideravelmente alta (o sistema está na fase de transição a localização), de tal forma que a condutância é fortemente dependente da densidade dos estados localizados. Além disso, o aumento do índice de refração perto da fronteira de entrada levaria, por sua vez, a uma reflexão interna fortemente dependente do ângulo de incidência. No regime difusivo, a condutância, a absorção e índice de refração perto da fronteira de entrada são indiferentes a o ângulo de incidência. A partir dos resultados e ideias anteriormente mostradas, podemos inferir que a dependência da intensidade transmitida (condutância) com o ângulo de incidência pode ser descrita através do transporte de luz perto da borda de entrada. Este último pode ser interpretado como que a dependência do transporte da luz com o ângulo de incidência é determinada pelos estados localizados superficiais. Note que, longe da borda de entrada, a reflexão média nas bordas de um volume hipotético (tamanho da ordem do comprimento de localização, ζ_L) permanecerá inalterada, igual a zero, quando o ângulo de incidência for aumentado. Desse modo, a densidade de estados localizados (longe da borda de entrada) deve permanecer inalterada. Devemos destacar que estes resultados experimentais contradizem a previsão teórica de Skipetrov e van Tiggelen [25], que concluirão que existe uma diminuição da localização perto da fronteira. Sua conclusão é um resultado do pressuposto de que perto dos limites da amostra, as ondas poderiam escapar facilmente da amostra, reduzindo a probabilidade de interferência. No entanto, pensamos que o parâmetro importante para análise não deve ser todo o volume da amostra, mas um volume com dimensões em torno do comprimento de localização, ζ_L , onde os fótons são localizados. Desse modo, a probabilidade de escapar de um volume hipotético (com dimensões ζ_L) localizado completamente dentro da amostra, seria maior do que a partir de um volume hipotético superficial em que a superfície de entrada faz parte

desse volume, uma vez que a reflexão interna nas bordas de um volume hipotético completamente dentro da amostra é sempre igual a zero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. W. Anderson, "The question of classical localization A theory of white paint?," *Philos. Mag. Part B* 52(3), 505–509 (1985).
- [2] E. Jimenez-Villar, I. F. da Silva, V. Mestre, P. C. de Oliveira, W. M. Faustino, and G. F. de Sá, "Anderson localization of light in a colloidal suspension (TiO₂@silica)," *Nanoscale* 8(21), 10938–10946 (2016).
- [3] E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, "Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions,"
- [4] A. L. R. Barbosa, D. Bazeia, and J. G. G. S. Ramos, "Universal Braess paradox in open quantum dots," *Phys. Rev. E* 90(4), 42915 (2014).
- [5] G. Fuertes, O. L. Sánchez-Muñoz, E. Pedrueza, K. Abderrafi, J. Salgado, and E. Jiménez, "Switchable Bactericidal Effects from Novel Silica-Coated Silver Nanoparticles Mediated by Light Irradiation," *Langmuir* 27(6), 2826–2833 (2011).
- [6] B. L. Al'tshuler, I. K. Zharekeshev, S. a Kotochigova, and V. I. Shklovskiĭ, "Repulsion between energy levels and the metal-insulator transition," *Zhurnal Eksp. i Teor. Fiz.* 67(3), 343–355 (1988).
- [7] A. D. Mirlin, "Spatial structure of anomalously localized states in disordered conductors," *J. Math. Phys.* 38(4), 1888–1917 (1997).
- [8] A. Mirlin, "Statistics of energy levels and eigenfunctions in disordered systems," *Phys. Rep.* 326(5–6), 259–382 (2000).
- [9] E. Jimenez Villar, M. C. S. Xavier, J. G. G. S. Ramos, N. U. Wetter, V. Mestre, W.S. Martins, G. F. Basso, V. A. Ermakov, F. C. Marques, and G. F. de Sá, "Localization of light: beginning of a new optics," in *Complex Light and Optical Forces XII*, D. L. Andrews, E. J. Galvez, and J. Glückstad, eds. *Proceeding SPIE* 10549, (2018), p. 1054905.

- [10] M. B. van der Mark, M. P. van Albada, and A. Lagendijk, "Light scattering in strongly scattering media: Multiple scattering and weak localization," *Phys. Rev. B* 37(7), 3575–3592 (1988).
- [11] E. Jimenez-Villar, V. Mestre, P. C. de Oliveira, and G. F. de Sá, "Novel core–shell (TiO_2 @Silica) nanoparticles for scattering medium in a random laser: higher efficiency, lower laser threshold and lower photodegradation," *Nanoscale* 5(24), 12512 (2013).
- [12] E. Jiménez-Villar, I. F. da Silva, V. Mestre, N. U. Wetter, C. Lopez, P. C. de Oliveira, W. M. Faustino, and G. F. de Sá, "Random Lasing at Localization Transition in a Colloidal Suspension (TiO_2 @Silica)," *ACS Omega* 2(6), 2415–2421 (2017).
- [13] N. U. Wetter, J. M. Giehl, F. Butzbach, D. Anacleto, and E. Jiménez-Villar, "Polydispersed Powders ($\text{Nd}^{3+}:\text{YVO}_4$) for Ultra Efficient Random Lasers," *Part. Part. Syst. Charact.* 1700335 (2017).
- [14] B. Maes, P. Bienstman, and R. Baets, "Switching in coupled nonlinear photoniccrystal resonators," *J. Opt. Soc. Am. B* 22(8), 1778 (2005).
- [15] B. Maes, M. Soljacic, J. D. Joannopoulos, P. Bienstman, R. Baets, S.-P. Gorza, and M. Haelterman, "Switching through symmetry breaking in coupled nonlinear micro-cavities," *Opt. Express* 14(22), 10678 (2006).
- [16] P. Hamel, S. Haddadi, F. Raineri, P. Monnier, G. Beaudoin, I. Sagnes, A. Levenson, and A. M. Yacomotti, "Spontaneous mirror-symmetry breaking in coupled photonic-crystal nanolasers," *Nat. Photonics* 9(5), 311–315 (2015).
- [17] E. Akkermans, P. E. Wolf, and R. Maynard, "Coherent Backscattering of Light by Disordered Media: Analysis of the Peak Line Shape," *Phys. Rev. Lett.* 56(14), 1471–1474 (1986).
- [18] A. Lagendijk, R. Vreeker, and P. De Vries, "Influence of internal reflection on diffusive transport in strongly scattering media," *Phys. Lett. A* 136(1–2), 81–88 (1989).

- [19]. J. X. Zhu, D. J. Pine, and D. A. Weitz, "Internal reflection of diffusive light in random media," *Phys. Rev. A* 44(6), 3948–3959 (1991).
- [20] R. A. R. Ioffe, A.F., "Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors," *Progr. Semicond.* 4, 237–291 (1960).
- [21] O. L. Sánchez-Muñoz, J. Salgado, J. Martínez-Pastor, and E. Jiménez-Villar, "Synthesis and Physical Stability of Novel Au-Ag@SiO₂ Alloy Nanoparticles," *Nanosci. Nanotechnol.* 2(1), 1–7 (2012).
- [22] E. Jimenez-Villar, V. Mestre, W. S. Martins, G. F. Basso, I. F. da Silva, and G. F. de Sá, "Core-shell TiO₂@Silica nanoparticles for light confinement," *Mater. Today Proc.* 4(11), 11570–11579 (2017).
- [23] E. Jimenez-Villar, V. Mestre, N. U. Wetter, and G. F. de Sá, "Core-shell (TiO₂@Silica) nanoparticles for random lasers," in *Complex Light and Optical Forces XII*, E. J. Galvez, D. L. Andrews, and J. Glückstad, eds. (2018), 10549, p. 105490D–10549–10.
- [24] M. Büttiker and M. Moskalets, "FROM ANDERSON LOCALIZATION TO MESOSCOPIC PHYSICS," *Int. J. Mod. Phys. B* 24(12n13), 1555–1576 (2010).
- [25] S. E. Skipetrov and B. A. Van Tiggelen, "Dynamics of anderson localization in open 3D media," *Phys. Rev. Lett.* 96(4), 2–5 (2006).

Capítulo 4

Capítulo 4

Neste capítulo apresentamos as simulações Teóricas usando Teoria de Matrizes Aleatórias que comprovaram os resultados experimentais obtidos nessa Tese.

4.1 Introdução

Nos últimos anos tem se observado um crescente interesse em meios óticos desordenados, devido às suas diversas aplicações como por exemplo células fotovoltaicas [1], laser aleatório [2], localização da luz [3], entre outras. A localização de Anderson é um dos fenômenos mais interessantes na física do estado sólido. Particularmente, a localização da luz é uma fronteira de pesquisa aberta que, além de ser um tópico fundamental, também poderia apresentar aplicações significativas. Considerando que a localização é um fenômeno ondulatório (interferêncial), Sajeev John e o próprio Anderson estenderam essa ideia à ótica [3-6]. A ótica parece ser ideal para estudar a localização e os fenômenos associados, devido à natureza (aparentemente) não interativa dos fótons. De fato, vários experimentos pioneiros que estudaram a transmissão de ondas eletromagnéticas através de meios altamente desordenados reivindicaram a observação da localização da luz [7-9]. No entanto, esses trabalhos foram questionados [10-13]. Os processos de dispersão inelástica (absorção residual ou não-linearidade) podem levar a uma diminuição do comprimento da coerência do fóton, dificultando os efeitos de interferência (localização). De fato, de acordo com a previsão teórica de Sajeev John e os resultados experimentais anteriores obtidos por Jimenez-villar e colaboradores [14], uma intensificação da absorção é observado quando o sistema se aproxima a localização. A localização da luz tornou-se um tópico muito confuso. Isso pode ser porque tem sido frequentemente abordado como um fenômeno interferêncial convencional, interferência em cavidades clássicas, o que é inadequado. A localização da luz é um fenômeno interferêncial especial de ondas eletromagnéticas em cavidades caóticas, o que deve levar a uma forte correlação dos fótons. Esse problema estatístico na borda de mobilidade em um sistema 3D foi abordado pela primeira vez por Altshuler e colaboradores em meio eletrônico desordenados [15]. Uma revisão detalhada sobre o fenômeno de localização tem sido publicado por Mirlin [16]. Neste trabalho, medições de absorção,

absorção perto da borda de entrada, propagação da nuvem de fótons e retroespalhamento coerente foram realizadas em função do ângulo de incidência em uma suspensão coloidal de NPs de $\text{TiO}_2@$ Silica. Paralelamente, usando a teoria de matriz aleatória (simulação teórica), determinamos a condutância como função da reflexão interna efetiva sentida pelos fótons retroespalhados coerentemente (fótons previamente localizados), mostrando uma concordância satisfatória com os resultados experimentais. A teoria das matrizes aleatórias tem visto um ressurgimento do interesse nas décadas passadas, tendo sido aplicada a uma variedade de fenômenos físicos [34], [35]. A descoberta de uma relação entre as propriedades universais de grandes matrizes aleatórias e as flutuações da condutância em condutores desordenados levou ao desenvolvimento de uma teoria de matriz aleatória para tratar o transporte quântico [15], [36]. Na física atômica, Wigner mostrou que as propriedades de um núcleo atômico dependem da amostra de maneira aparentemente aleatória. Apesar da aleatoriedade, Wigner percebeu que, em sistemas quânticos genéricos, as propriedades estatísticas como a média e a variância são universais, isto é, essas quantidades dependem de simetrias fundamentais. Por sua vez, Wigner inferiu que, apesar da aleatoriedade dos hamiltonianos H , estes obedecem a relações de simetria ligadas às simetrias de inversão temporal e rotação de spin. Os sistemas quânticos abertos podem ser descritivos por matrizes de dispersão S relacionadas ao hamiltoniano na região de dispersão através da fórmula Mahaux-Weidenmuller, equação (4.1).

$$S = 2\pi i W(E - H - i\pi W^\dagger W)^{-1} W^\dagger \quad 4.1$$

A matriz S vincula os canais de entrada e saída, portanto tem uma dimensão igual ao número total de canais. A matriz H tem uma dimensão igual ao número de ressonâncias na região de dispersão. O número de ressonâncias está diretamente relacionado ao tamanho da região de espalhamento. A matriz W liga canais abertos às ressonâncias. Assim, a matriz W revela o acoplamento ou as taxas de tunelamento entre as duas regiões diferentes no espaço de coordenadas. Por sua vez, a matriz de dispersão pode ser escrita em termos de sub-blocos de transmissão t e reflexão r . Observe que, as três simetrias fundamentais, incorporadas no hamiltoniano, que identificam (i) sistemas com inversão temporal (conjunto ortogonal gaussiano), (ii) sistemas sem inversão temporal (conjunto unitário gaussiano) e (iii) sistemas sem rotação de spin (ensemble simplético gaussiano) também está diretamente

identificada na matriz de dispersão. As propriedades de transporte podem ser obtidas através do bloco de transmissão t da matriz S , de modo que a condutância seja escrita como:

$$g = \text{tr}(tt^\dagger) \quad 4.2$$

Desta forma, a condutância pertence a um dos três conjuntos de Wigner-Dyson. Nesta tese, usamos um conjunto com várias realizações do hamiltoniano H , mostrando que a simulação teórica concorda muito bem com os resultados experimentais, o que revela que os sistemas óticos desordenados também são universais.

Realizamos uma simulação teórica com um ensemble de Hamiltonianos $N = 5 \times 10^5$. As propriedades estatísticas da condutância g surgem naturalmente com um erro de ordem para N^{-1} . Para simular as condições experimentais (laser monocromático He-Ne), consideramos uma única energia por terminal. A condutância g é calculada como uma função da reflexão interna efetiva sentida pelos fótons retroespalhados de forma coerente (terminal de retroespalhamento). Simulamos um ensemble ortogonal universal (com simetria de reversão temporal) e um ensemble unitário (sem simetria de reversão temporal). Sabe-se que, sistemas sem simetria de inversão temporal não conduzem à interferência quântica, de modo que a única contribuição significativa são os caminhos clássicos, também conhecidos como difusões. Em vez disso, os conjuntos ortogonais preservam a simetria de reversão temporal e uma expansão perturbativa da condutância (regime ergódico) leva a ambos os termos: o termo direto (difusões) e o termo associado à interferência quântica (estados localizados), também conhecidos como “*cooperons*”. Desenvolvemos uma estratégia para calcular separadamente os termos de interferência, que consiste na subtração do termo unitário ao valor de condutância calculado com o ensemble ortogonal. A média sobre cada conjunto foi calculada computacionalmente.

4.2 Simulação Teórica

Consideramos a geometria chamada "ponto quântico" com três contatos pontuais que o conectam três reservatórios de fótons: primeiro (N_1), terminal de entrada; segundo (N_2), terminal de transmissão e terceiro (N_3), terminal de retroespalhamento. Para simular o tamanho da região de dispersão, usamos o número de ressonâncias, que é proporcional a esse tamanho. Consideramos que a reflexão nos contatos do ponto de entrada (IR_1) e transmissão (IR_2) são iguais zero ($IR_1 = IR_2 = 0$), isto é, não há reflexão apreciável na interface de entrada e saída. Supomos duas diferentes reflexões internas efetivas no terminal de retroespalhamento (N_3); uma reflexão interna efetiva para os fótons retroespalhados de forma coerente (fótons previamente localizados), IR_{3L} e outra reflexão interna para os fótons retroespalhados incoerentemente (fótons não localizados), IR_{3D} . Para os fótons retroespalhados incoerentemente, a reflexão interna na interface amostra-sílica pode ser negligenciada ($IR_{3D} \approx 0$), devido ao baixo contraste entre os índices de refração (1.53 - 1.46). Para cada reflexão interna efetiva IR_{3L} (terminal de retroespalhamento), calculamos a condutância desde N_1 para N_2 ($\langle g \rangle_{1-2}(IR_{3L})$) como função do número de ressonâncias através da (equação 4.3). Para esse fim, tomamos em consideração a presença (ensemble ortogonal gaussiano (EOG)) ou ausência (ensemble gaussiano unitário (EGU)) de simetria de reversão temporal (SRT).

$$\langle g \rangle_{1-2}(IR_{3L}) = \langle g \rangle_{EOG}(IR_{3L}) - \langle g \rangle_{EGU}(IR_{3L}) + \langle g \rangle_{EGU}(IR_{3D} = 0) \quad 4.3$$

Os termos $\langle g \rangle_{EOG}(IR_{3L})$, $\langle g \rangle_{EGU}(IR_{3L})$ e $\langle g \rangle_{EGU}(IR_{3D} = 0)$ representam a condutância desde N_1 para N_2 tendo em conta: a presença de SRT (IR_{3L}), ausência de SRT (IR_{3L}) e ausência de SRT com $IR_{3D} = 0$, respectivamente. O símbolo $\langle \cdot \rangle$ indica a média dos ensembles universais. A primeira parte da equação (4.3) ($\langle g \rangle_{EOG}(IR_{3L}) - \langle g \rangle_{EGU}(IR_{3L})$) representa o termo associado à interferência para uma reflexão interna efetiva IR_{3L} . Por isso, $\langle g \rangle_{1-2}(IR_{3L})$ é calculado pela adição do termo unitário $\langle g \rangle_{EGU}(IR_{3D} = 1)$, considerando uma reflexão interna efetiva em N_3 igual a zero, mais o termo interferencial, calculado pela expressão $\langle g \rangle_{EOG}(IR_{3L}) - \langle g \rangle_{EGU}(IR_{3L})$ considerando uma reflexão interna efetiva IR_{3L} . Em resumo, assumimos que os fótons retroespalhados coerentemente (previamente localizados) sentem uma reflexão interna efetiva igual a

IR_{3L} , enquanto os fótons incoerentemente retrodispersos (não localizados) sentem uma reflexão interna efetiva $IR_{3D} = 0$. Para calcular a condutância em incidência normal, consideramos $IR_{3L} = 3\%$. Portanto, os valores assintóticos (para grande número de ressonâncias) de condutância relativa para cada reflexão interna efetiva $IR_{3L}(G_{IR_R}(\infty; IR_{3L}))$ podem ser calculados pela equação (4.4), considerando uma reflexão interna de referência (IR_R) na incidência normal de $IR_R = 3\%$.

$$G_{IR_R=3\%}(\infty; IR_{3L}) = \frac{\langle g \rangle_{EOG}(IR_R = 3\%) - \langle g \rangle_{EGU}(IR_R = 3\%) + \langle g \rangle_{EOG}(IR_{3D} = 0)}{\langle g \rangle_{EOG}(IR_{3L}) - \langle g \rangle_{EGU}(IR_{3L}) + \langle g \rangle_{EGU}(IR_{3D} = 0)} \quad 4.4$$

A notação $\langle g \rangle$ representa os valores assintóticos da condutância calculados para um grande número de ressonâncias. A Figura 4.1, mostra $G_{IR_R=3\%}(\infty; IR_{3L})$ calculado por simulação teórica (pontos-vermelhos) e, $G(\infty; \theta)$ (triângulos) e $G_{-abs}(\infty; \theta)$ (quadrados abertos), determinado experimentalmente, como função da reflexão interna efetiva IR_{3L} (no terminal de retroespalhamento). Como pode ser observado, os valores de $G(\infty; \theta)$ para 60° e 70° são levemente superiores aos valores $G_{IR_R=3\%}(\infty; IR_{3L})$ calculados pela simulação teórica. Este último pode ser porque a absorção aumenta sensivelmente para ângulos de incidência de 60° e 70° , o que provoca uma diminuição adicional da intensidade transmitida. No entanto, a simulação teórica concorda muito bem com os valores de $G_{-abs}(\infty; \theta)$ determinados também experimentalmente, mas sem o efeito de absorção, o que mostra a generalidade desta abordagem (teoria de matriz aleatória) para abordar fenômenos de transporte, indicando que não depende no tamanho da amostra ou grau de desordem. Além disso, podemos inferir que a dependência da condutância com o ângulo de incidência pode ser descrita completamente através do transporte perto da superfície de entrada (regime ergódico). O último pode ser interpretado de tal forma que a dependência do transporte de luz com o ângulo de incidência deve ser determinada por esses estados localizados superficiais [21], que foi previamente deduzido das medidas experimentais. Devemos destacar que o número de canais ou terminais envolvidos no experimento de propagação (3×10^5) é muito superior ao considerado na simulação teórica. Claramente, um aumento do número de terminais deve levar a interferências entre os terminais, o que afetaria o valor da condutância. No entanto, a condutância assintótica entre os terminais de entrada e transmissão deve ser dimensionada por

um fator ligado ao número de terminais. Esse fator é cancelado matematicamente no cálculo da condutância relativa. Por isso, a condutância relativa deve ser indiferente ao número de terminais. A relação entre a condutância assintótica e o número de terminais ultrapassa o escopo do trabalho, que poderia ser um assunto para pesquisas futuras. Devemos esclarecer que "canal" é uma notação comumente usada na ótica, que seria equivalente aos terminais (notação que usamos na simulação teórica).

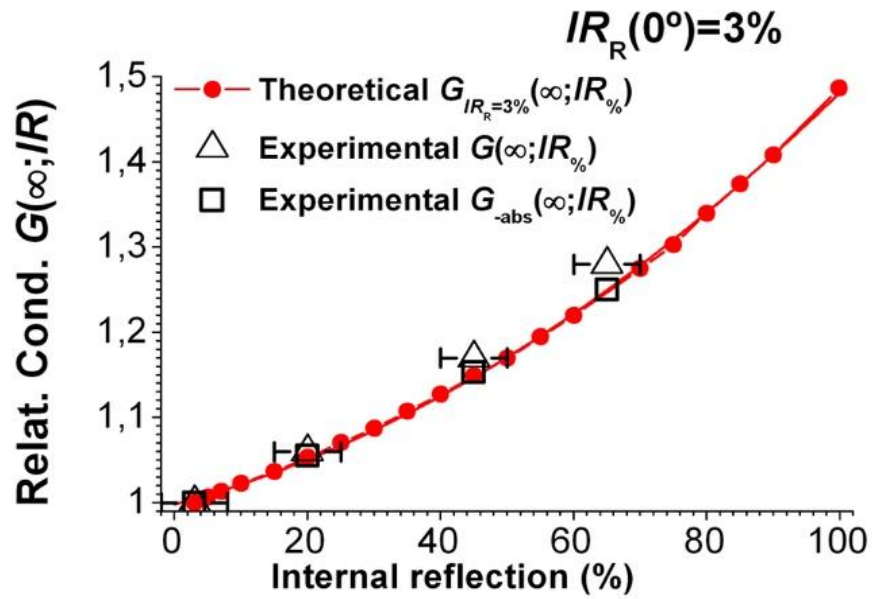


Figura 4.1. Valores assintóticos teóricos e experimentais de condutância relativa: $G_{IR=3\%}(\infty;IR_{\%})$, calculado por simulação teórica (pontos vermelhos), $G(\infty;IR_{\%})$, determinado pela relação $I(0^\circ)/I(\theta)$ (triângulos pretos) e $G_{-abs}(\infty;IR_{\%})$ sem efeito de absorção, determinado pela expressão $\frac{I_{Cent}(0^\circ)}{I_{Cent}(\theta)} \times \frac{\omega_{eff}(0^\circ)}{\omega_{eff}(\theta)}$ (quadrados pretos), em função

da reflexão interna efetiva sentida pelos fótons retroespalhados coerentemente (reflexão interna de referência é $IR_{\%}=3\%$). As barras de erro representam o erro na determinação da reflexão interna efetiva da figura 4.3e.

4.3 Conclusão

As NPs núcleo-casca de $TiO_2@Silica$ permitiram-nos obter uma suspensão líquida com uma força de espalhamento extremadamente grande. Um novo fenômeno de intensificação da absorção é observado quando o ângulo de incidência é aumentado, o que representa uma forte evidência da localização. Um feixe de prova gaussiano que se propaga através da amostra com concentração de $[140 \times 10^{10}$ NPs

$ml^{-1}]$, mostra um perfil de intensidade $e^{-2\left(\frac{|r|}{\sigma}\right)^{1+\nu}}$ ($0 < \nu < 1$) na saída da amostra, em vez de um perfil gaussiano. A intensidade integrada do perfil de intensidade diminui à medida que o ângulo de incidência aumenta. Além disso, observa-se uma diminuição

da largura efetiva do perfil de intensidade para ângulos de incidência de 60° e 70°. No entanto, para uma concentração de $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (regime difusivo), a nuvem de fótons mostrou um perfil gaussiano, cuja intensidade integrada e a largura efetiva são indiferentes ao ângulo de incidência. A partir dos resultados experimentais, inferimos que um aumento da reflexão interna (ângulo de incidência) deve provocar um aumento da densidade e do tempo de residência (fator Q) dos estados localizados superficiais, o que se reflete em um aumento da localização e absorção perto da borda de entrada. A reflexão especular na interface sílica-amostra, medida para os fótons que entram na amostra, é consideravelmente menor do que a reflexão interna efetiva determinada para os fótons retroespalhados coerentemente na direção exatamente oposta, o que indica uma quebra da simetria de espelho ou simetria de paridade. A condutância relativa em função da reflexão interna efetiva sentida pelo fóton retroespalhados coerentemente, foi calculada mediante simulação teórica usando a teoria de matriz aleatória, revelando uma diminuição da condutância à medida que a reflexão interna efetiva aumenta. O resultado da simulação teórica concordou muito bem com os resultados experimentais, o que indica a generalidade da teoria da matriz aleatória para abordar os fenômenos do transporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Genovese, M. P., Lightcap, I. V. and Kamat, P. V., “Sun-Believable Solar Paint. A Transformative One-Step Approach for Designing Nanocrystalline Solar Cells,” *ACS Nano* 6(1), 865–872 (2012).
- [2] Wetter, N. U., Giehl, J. M., Butzbach, F., Anacleto, D., Jiménez-Villar, E., Polydispersed Powders (Nd³⁺:YVO₄) for Ultra Efficient Random Lasers,” *Part. Part. Syst. Charact.* DOI: 10.1002/ppsc.201700335.
- [3] John, S., “Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge,” *Phys. Rev. Lett.* 53(22), 2169–2172 (1984).
- [4] Anderson, P. W., “The question of classical localization A theory of white paint?,” *Philos. Mag. Part B* 52(3), 505–509 (1985).
- [5] John, S., “Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices,” *Phys. Rev. Lett.* 58(23), 2486–2489 (1987).
- [6] John, S., “Localization of Light,” *Phys. Today* 44(5), 32 (1991).
- [7] Wiersma, D. S., Bartolini, P., Lagendijk, A. and Righini, R., “Localization of light in a disordered medium,” *Nature* 390(6661), 671–673 (1997).
- [8] Strzser, M., Gross, P., Aegerter, C. M. and Maret, G., “Observation of the critical regime near anderson localization of light,” *Phys. Rev. Lett.* 96(6), 1–4 (2006).
- [9] Sperling, T., Bührer, W., Aegerter, C. M. and Maret, G., “Direct determination of the transition to localization of light in three dimensions,” *Nat. Photonics* 7(1), 48–52 (2013).
- [10] Wiersma, D. S., Bartolini, P., Gómez Rivas, J., Lagendijk, A. and Righini, R., “Reply: Localization or classical diffusion of light?,” *Nature* 398(6724), 181 (1999).
- [11] Scheffold, F. and Wiersma, D., “Inelastic scattering puts in question recent claims of Anderson localization of light,” *Nat. Photonics* 7(12), 934 (2013).
- [12] Van Der Beek, T., Barthelemy, P., Johnson, P. M., Wiersma, D. S. and Lagendijk, A., “Light transport through disordered layers of dense gallium arsenide submicron particles,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85(11), 1–11 (2012).
- [13] Sperling, T., Schertel, L., Ackermann, M., Aubry, G. J., Aegerter, C. M. and Maret, G., “Can 3D light localization be reached in ‘white paint’?,” *New J. Phys.* 18(1), 13039 (2016).

- [14] Jimenez-Villar, E., Da Silva, I. F., Mestre, V., De Oliveira, P. C., Faustino, W. M. and De Sá, G. F., “Anderson localization of light in a colloidal suspension (TiO₂@silica),” *Nanoscale* 8(21) (2016).
- [15] Al’tshuler, B. L. and Shklovskii, B. I., “Repulsion of energy levels and conductivity of small metal samples,” *Sov. Phys. J. Exp. Theor. Phys.* 64(1), 127–135 (1986).
- [16] Mirlin, A., “Statistics of energy levels and eigenfunctions in disordered systems,” *Phys. Rep.* 326(5–6), 259–382 (2000).
- [17] Bohigas, O., Giannoni, M. J. and Schmit, C., “Characterization of Chaotic Quantum Spectra and Universality of Level Fluctuation Laws,” *Phys. Rev. Lett.* 52(1), 1–4 (1984).
- [18] Beenakker, C. W. J., “Random-matrix theory of quantum transport,” *Rev. Mod. Phys.* 69(3), 731–808 (1997).
- [19] Imry, Y., “Active Transmission Channels and Universal Conductance Fluctuations,” *Europhys. Lett.* 1(5), 249–256 (1986).
- [20] E. Jimenez Villar, M. C. S. Xavier, J. G. G. S. Ramos, N. U. Wetter, V. Mestre, W.S. Martins, G. F. Basso, V. A. Ermakov, F. C. Marques, and G. F. de Sá, “Localization of light: beginning of a new optics,” in *Complex Light and Optical Forces XII*, D. L. Andrews, E. J. Galvez, and J. Glückstad, eds. *Proceeding SPIE* 10549, (2018), p. 1054905.
- [21] E. Jimenez-Villar, M. C. S. Xavier, N. U. Wetter, V. Mestre, W. S. Martins, G. F. Basso, V. A. Ermakov, F. C. Marques and G. F. de Sá, “Anomalous transport of light at the phase transition to localization: Strong dependence with incident angle” *Photonics Research* 6(10), 929-942 **(2018)**.

Capítulo 5

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 Conclusões e Perspectivas

As nanopartículas TiO_2 @Silica de núcleo-casca em uma solução de etanol nos permitiram estudar a forte influência do ângulo de incidência na localização e fenômenos associados. Uma diminuição da condutância (aumento de localização) e um aumento de absorção são relatados perto da borda de entrada à medida que o ângulo de incidência é aumentado. Observamos que os valores de condutância relativa, foram extraídos experimentalmente, podendo ser potencialmente afetados pela absorção, o que geraria valores imprecisos. A medição da intensidade do cone de retroespalhamento nos permitiu determinar a reflexão interna efetiva sentida pelos fótons com contra retroespalhados coerentemente. A partir dos resultados experimentais, inferimos que um aumento da reflexão interna (ângulo de incidência) deve provocar um aumento da densidade e tempo de permanência (fator Q) de estados localizados superficiais, o que se reflete em um aumento de localização e absorção perto da fronteira de entrada. A reflexão especular na interface amostra-sílica, medida para os fótons que entram na amostra, é consideravelmente menor do que a reflexão interna efetiva determinada para os fótons retroespalhados coerentemente na direção oposta, o que indica uma quebra da simetria espelhada (simetria paridade). Este último abre uma maneira de fabricar um diodo totalmente ótico. Os resultados apresentados neste trabalho podem apresentar importantes aplicações tecnológicas. Por exemplo, a texturização da superfície de entrada, que deve levar a um aprimoramento da localização e absorção perto da borda de entrada, poderia abrir uma via para o projeto e desenvolvimento de dispositivos fotônicos baseados em meios óticos altamente desordenados.

ANEXOS

PROCEEDINGS OF SPIE

SPIDigitalLibrary.org/conference-proceedings-of-spie

Localization of light: beginning of a new optics

E. Jimenez-Villar, M. C. S. Xavier, J. G. G. S. Ramos, N. U. Wetter, Valdeci Mestre, et al.

E. Jimenez-Villar, M. C. S. Xavier, J. G. G. S. Ramos, N. U. Wetter, Valdeci Mestre, Weliton S. Martins, Gabriel F. Basso, Victor A. Ermakov, Francisco Chagas Marques, Gilberto F. de Sá, "Localization of light: beginning of a new optics," Proc. SPIE 10549, Complex Light and Optical Forces XII, 1054905 (22 February 2018); doi: 10.1117/12.2288993

SPIE.

Event: SPIE OPTO, 2018, San Francisco, California, United States

Localization of light: Beginning of a new optics

E. Jimenez-Villar^{*a,b}, M.C. S. Xavier^{c,d}, J.G.G.S. Ramos^d, N. U. Wetter^a, Valdeci Mestre^e, Weliton S. Martins^f, Gabriel F. Basso^g, Victor A. Ermakov^b, Francisco Chagas Marques^b, Gilberto F. de Sá^h

^aInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN_IPEN, Rua Prof. Lineu Prestes 2242–Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brazil 05508-000; ^bDepartamento de Física aplicada, IFGW, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brazil 13083-859; ^cDepartamento de Física, Universidade Estadual da Paraíba, Araruna, PB, Brazil 58233-000; ^dDepartamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, Joao Pessoa, PB, Brazil 58051-970; ^eCCEA, Universidade Estadual da Paraíba, Patos, PB, Brazil 58706-560; ^fDepartamento de Física, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE, Brazil 52171-900; ^gDepartamento de Informatica, Universidade Federal da Paraíba, Joao Pessoa, PB, Brazil 58051-970; ^hDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brazil 50670-901

**Ernesto.Jimenez@uv.es*

ABSTRACT

In recent years, there has been a dramatic progress in the photonics field of disordered media, ranging from applications in solar collectors, photocatalyzers, random lasing, and other novel photonic devices, to investigations into fundamental topics, such as localization of light and other phenomena involving photon interactions. Anderson localization of light is an open researcher frontier, which has greatly attracted the attention of researchers in the past few decades. In this work, we study the transport of light in a strongly disordered optical medium composed by core-shell nanoparticles ($\text{TiO}_2@\text{Silica}$) suspended in ethanol solution. We demonstrate the crossover from a diffusive transport to a localization transition regime as $\text{TiO}_2@\text{Silica}$ nanoparticle concentration is increased. A striking phenomenon of enhanced absorption, mainly near the input border, arises at the localization transition, from which an increase of refractive index was inferred. An increase of the density of localized states and absorption near the input border is reported when the incidence angle is increased. The specular reflection, measured for the photons that enter the sample, is considerably lower than the effective internal reflection undergone by the coherently backscattered photons in the exact opposite direction, indicating a non-reciprocal propagation of light (parity-symmetry breaking). A theoretical simulation, performed through random-matrix theory, agrees satisfactorily with the experimental results, showing the generality of this approach to address transport phenomena.

Keywords: Anderson localization of light, photonic in disordered media, core-shell nanoparticle, enhanced absorption, non-reciprocation of light, random-matrix theory.

1. INTRODUCTION

There has been growing interest in disordered optical media in recent years, due to their potential applications in photovoltaics cell¹, random laser²⁻⁴, localization of light⁵, etc. Anderson localization is one of the most interesting phenomena in solid-state physics. Particularly, localization of light is an open research frontier which, besides being a fundamental topic, also could present significant applications. Considering that localization is a wave (interferential) phenomenon, Sajeev John and Anderson himself extended this idea to optics⁵⁻⁸. Optics seems an ideal framework to study localization and associated phenomena, due to the (seemingly) non-interacting nature of photons. In fact, various pioneering experiments that studied the transmission of electromagnetic waves through strongly disordered media have claimed the observation of Anderson localization of light⁹⁻¹¹. However, these works have been questioned¹²⁻¹⁵. The inelastic scattering processes (residual absorption or nonlinearity) can lead to a decrease in the photon coherence length, hampering the interference effects (localization). Indeed, according to the theoretical prediction of Sajeev John and our previous experimental results¹⁶, an enhanced absorption arises when the system approaches localization. Localization of light has become in very confuse topic. This may be because it has been frequently addressed as a conventional, exclusively interferential phenomenon in classical cavities, which is inappropriate. Localization of light is a special interferential phenomenon of electromagnetic waves in chaotic cavities, which must lead to a strong photon correlation⁸.

This statistical problem at the mobility edge in a 3D system was addressed for the first time by Altshuler et al. in strongly disordered electronic media¹⁷. An extended review about the localization phenomenon, published by Mirlin, can be found elsewhere¹⁸. In this work, we report several pieces of experimental evidence of localization of light in a colloidal suspension of TiO₂@Silica nanoparticles (NPs) in an ethanol solution. By using a Stöber method¹⁹, TiO₂ NPs were coated with a homogeneous silica shell of ~40 nm thickness. In order to eliminate the residues of the chemical synthesis and, consequently, to reduce residual absorption, subsequent dialysis and centrifugation processes were performed. The silica coating with thicknesses around or above 40 nm prevents the “optical” junction of the TiO₂ scattering surfaces (steric “optical” effect)²⁰, decreasing the near-field coupling that could hamper localization²¹. We called this property optical colloidal stability²⁰. Additionally, the silica shell provides a light-coupling enhancement with TiO₂ scattering cores²², inertness^{23,24}, and high dispersibility^{25–30}, which has enabled their use in numerous applications^{31–35}. A striking phenomenon of enhanced absorption is observed when the system approaches localization, from which an increase of the effective refractive index was proposed. This enhancement of absorption and refractive index was interpreted as that localized photons interact several times with the same particles, molecules or atoms within the localized states. The last phenomenon must be more pronounced near the input border, due to the increase of localization in the vicinity of the sample boundary for an internal reflection >0 at the input border as was theoretically predicted by Mirlin in disordered electronic media^{18,36}. The enhancement of the effective refractive index near the sample input border (n_{eff}) by localization (successive elastic polarization of valence electrons to virtual states) finds a parallel in the dynamic barrier proposed by Campagnano and Nazarov³⁷ in the border of a disordered electronic medium. This n_{eff} increase implies that an increase of the incidence angle would provoke a large increase of the internal reflection, which in turn, must force the photons path to be longer (near the input border). Consequently, the likelihood of interference (near the input border) should increase. This issue was addressed theoretically by Ramos and co-workers³⁸, who demonstrated that the presence of a finite barrier (internal reflection >0) at the border provokes an increase of the quantum interference in a disordered electronic medium (localization increase). In this work, measurements of absorption, absorption near the input border, photon cloud propagation as a function of NPs concentration and the incidence angle and coherent backscattering were performed in the TiO₂@Silica colloidal suspension. In parallel, by random-matrix theory (theoretical simulation), we determined the conductance as a function of the effective internal reflection felt by the coherently backscattered photons (previously localized photons), showing satisfactory agreement with the experimental results. Random-matrix theory has seen a revival of interest in past decades, which has been applied to a variety of physical phenomena^{39,40}. The discovery of a relation between universal properties of large random matrices and universal conductance fluctuations in disordered conductors has led to the development of a random-matrix theory of quantum transport^{17,41}. In atomic physics, Wigner showed that the properties of an atomic core depend on the sample in a seemingly random way. Despite the randomness, Wigner perceived that in generic quantum systems, statistic properties as the mean and variance are universal, i.e. these quantities depend on fundamental symmetries. In turn, Wigner inferred that despite the randomness of the Hamiltonians H , these obey symmetry relations linked to the time-reversal and spin rotation symmetries. The open quantum systems can be described by scattering matrices S that are related to the Hamiltonian in the scattering region through the Mahaux-Weidenmuller formula, equation (1).

$$S = 2\pi i W(E - H - i\pi W^\dagger W)^{-1} W^\dagger \quad (1)$$

The S matrix links input and output channels, so it has a dimension equal to the total number of channels. The H matrix has a dimension equal to the number of resonances in the scattering region. The number of resonances is directly related to the size of the scattering region. The W matrix links open channels to the resonances. Thus, the W matrix reveals the coupling or the tunneling rates between the two different regions in the coordinate space. In turn, the scattering matrix can be written in terms of sub-blocks of transmission t and reflection r . Notice that, the three fundamental symmetries, incorporated in the Hamiltonian, that identify (i) systems with time-reversal (Gaussian orthogonal ensemble), (ii) systems without time-reversal (Gaussian unitary ensemble) and (iii) systems without spin-rotation (Gaussian symplectic ensemble) are also directly identified in the scattering matrix. The transport properties can be obtained through the transmission block t from S matrix, such that the conductance is written as:

$$g = \text{tr}(tt^\dagger) \quad (2)$$

In this way, the conductance belongs to one of the three ensembles of Wigner-Dyson. In this paper, we used an ensemble with several H realizations, showing that the theoretical simulation agrees very well with the experimental results, which reveals that the disordered optical systems are also universals.

2. MATERIALS AND METHODS

Samples preparation: TiO_2 @Silica NPs, synthesized by an improved Stöber method^{16,19}, were dispersed in ethanol solution at [NPs] of 14, 47, 70, 140 and 280×10^{10} NPs ml^{-1} .

Absorption experiment: For each [NPs], the macroscopic absorption length (l_{MA}) was determined from the exponential decay of the transmitted intensity ($I_{\text{TC}}(d) \propto e^{-d/l_{\text{MA}}}$) for large d using a very small solid detection angle (pulsed Nd:Yag laser, 532 nm)¹⁶.

Propagation experiment: For [14×10^{10} NPs ml^{-1}] (diffusive regime) and [140×10^{10} NPs ml^{-1}] (localization), the intensity profile $I(x,y)$ of a Gaussian probe beam (He-Ne laser) was measured as a function of the incidence angle after propagating a distance $d \approx 2.3$ mm through the scattering medium. A CCD camera collected the image of the profile at the sample output face. The diameter of the input probe beam is < 100 μm full-width at half-maximum (FWHM), which correspond to approximately 3×10^3 channels or terminals.

Backscattering experiment: For the measurement of coherent backscattering, the sample is illuminated through a beam splitter that reflects 50% of the laser intensity and with a perpendicular polarization to the incidence plane. The light backscattered is collimated by a lens L_3 (25 mm focal length) and a CCD collects it^{16,42}.

Theoretical simulation: We perform a theoretical simulation with an ensemble of $N = 5 \times 10^5$ Hamiltonians. The statistical properties of the conductance g naturally arise with an error of order to N^{-1} . In order to simulate the experimental conditions (monochromatic He-Ne laser), we considered a single energy per terminal. The g conductance is computed as a function of the effective internal reflection felt by the coherently backscattered photons (backscattering terminal). We simulate both the universal orthogonal ensemble (with time-reversal symmetry) and the unitary ensemble (without time-reversal symmetry). It is known that, systems without time reversal symmetry do not lead to quantum interference, such that the only significant contribution are the classical paths, also known as difusons. Instead, the orthogonal ensembles preserve the time-reversal symmetry, and a perturbative expansion of conductance (ergodic regime) leads to both terms: the direct term (difusons) and the term associated to the quantum interference (localized states), also known as cooperons. We develop a strategy to compute separately the interference terms, which consists in the subtraction of the unitary term to the conductance value calculated with the orthogonal ensemble. The mean over each ensemble were computationally calculated.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Absorption measurement

In order to determine the macroscopic absorption length (l_{MA}), the transmitted intensity ($I_{\text{TC}}(d; \theta)$) was measured as a function of slab thickness for large d using a very small solid detection angle. l_{MA} can be determined from the inverse slope (log scale) of exponential decay ($e^{-d/l_{\text{MA}}}$), where l_{MA} can be expressed as $l_{\text{MA}} \propto (l_{\text{T}} \times l_{\text{in}})^{1/2}$ and, l_{T} and l_{in} are the transport and inelastic mean free path, respectively⁴³.

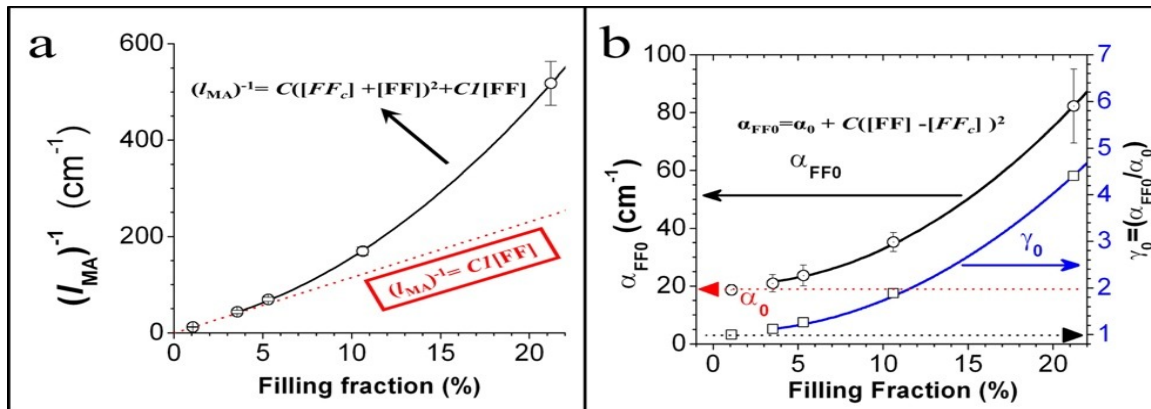


Figure 1. Absorption measurement: a) Inverse of the macroscopic absorption length (l_{MA})⁻¹ as a function of the filling fraction. The red dotted line represents the expected behavior in the diffusive regime ($C1[FF]$). The black solid line represents the fit with the function $C([FF] - [FF_c])^2 + C1[FF]$. b) Anomalous increase of: α_{FF0} (left) and the γ_0 (right) as [FF] is increased, the red dotted line represents the α_0 value. Error bars correspond to fitting errors.

Figure 1a shows $(l_{MA})^{-1}$ values as a function of filling fraction, [FF]. As can be observed, $(l_{MA})^{-1}$ increases more quickly than the expected linear increase, which represents an anomalous behavior. Notice that if l_T and l_{in} would be inversely proportional to [Nps] or [FF], a $(l_{MA})^{-1} \propto [FF]$ dependence (red dotted line) must be expected. The experimental points have been fitted (black solid line) with the following function: $(l_{MA})^{-1} = C([FF] + [FF_c])^2 + C1[FF]$, where C , $C1$ are constants and $[FF_c]$ can be interpreted as the critical filling fraction for which starts the l_{MA} anomalous behavior. The linear part ($C1[FF]$) corresponds to the expected linear increase at the diffusive regime. The quadratic term would represent the enhanced absorption contribution by localization effect. In order to study in depth this anomalous absorption behavior, the microscopic absorption length near the input border (l_{in0}) was determined by the relation $l_{MA} = (l_{T0} \times l_{in0})^{1/2}$ equation, where l_{T0} and l_{in0} are the transport and inelastic mean free path near the input border, respectively. l_{T0} values were determined experimentally in our previous work¹⁶. $(l_{in0})^{-1}$ per filling fraction (α_{FF0}) is plotted (Fig. 1b, left) as a function of the filling fraction ([FF]). For each [FF], the α_{FF0} values (absorption coefficient) are determined from $\alpha_{FF0} = (l_{in0} \times [FF])^{-1}$. Contrary to expectations, α_{FF0} is not constant; it increases quickly in [FF] as a function $\alpha_{FF0} = \alpha_0 + C([FF] - [FF_0])^2$, where C is a constant, and α_0 and $[FF_0]$ are α_{FF0} at the limit of the diffusive regime and the critical filling fraction which starts the α_{FF0} anomalous increase, respectively. This anomalous increase of the absorption coefficient near the input border for $[NPs] \geq [47 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ represents a very interesting result, which could be strong evidence for the existence of the photon mobility edge^{5,8}. Fig. 1b (right) shows the enhanced absorption factor near the input border (γ_0) determined by the ratio between effective and classical absorption ($\gamma_0 = \alpha_{FF0}/\alpha_0$). This γ_0 parameter could be interpreted such that photons travel an average of γ_0 times around a closed loop path near the input border, i.e. each photon would interact at an average of γ_0 times with the same particles, atoms or molecules within the closed loop paths. This idea could be extrapolated to the elastic polarization of valence electrons to virtual states, which would imply an increase also in the effective refractive index near the input border (n_{eff0}).

3.2 Propagation experiment

For $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (diffusive regime) and $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (localization), the intensity structure of a Gaussian probe beam (He-Ne laser) was measured as a function of the incidence angle (0° , 30° , 60° , 70°) after propagating a distance $d \approx 2.3$ mm through the scattering medium. Figure 2a, b and c show the normalized intensity profiles at the sample output face for the incidence angle of 0° , 60° and 70° . As can be observed, the intensity profiles are not Gaussian, these could be fitted with a $e^{-2(|r|/\sigma)^{1+\nu}}$ function (red solid line), where r is the radial distance of the beam center and $0 < \nu < 1$. When the incidence angle is increased, the intensity (profile) decreases more quickly for large r and, for r near zero (cusp) the intensity increases adopting an acute form (discontinuous derivative), i.e. the intensity profile adopts a triangular shape. This effect is notable as the incidence angles is increased and could be caused by an increase of absorption near the input border, which in turn, would be originated by an increase of the density of superficial localized states. Notice that, the intensity for large r must represent those photons with longer paths, which would be those photons previously localized near the input border since localization must increase near the input border^{18,36}. The integrated intensity profiles ($I(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x, y) dx dy$) ($I(\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x, y) dx dy$) were determined for each incidence angle θ . In figure 2d, $\frac{I(0^\circ)}{I(\theta)}$ ratio, which would represent the relative conductance $G(\infty; \theta)$ for a negligible absorption, are plotted as a function of the incidence angle for $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (diffusive regime) and $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (localization). For $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$, $I(\theta)$ decreases 1.05, 1.17 and 1.28 times with regard $I(0^\circ)$ for incidence angles of 30° , 60° and 70° , respectively. However, for $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (diffusive regime), $I(\theta)$ is insensitive to the incidence angle. For each incidence angle, the confinement of the beam at the output plane is quantified by the inverse participation ratio (equation 3), which has units of inverse area, and an effective width $\omega_{eff} = (P)^{-1/2}$.

$$P \equiv \left[\int I(x, y)^2 dx dy \right] / \left[\int I(x, y) dx dy \right]^2 = \frac{1}{\pi} \left[\int I(r)^2 dr \right] / \left[\int I(r) dr \right]^2 \quad (3)$$

Figure 2e (left) shows ω_{eff} as a function of the incidence angle for $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (localization), revealing an ω_{eff} decrease as the incidence angle is increased above 30° . Figure 2e (right) shows the relative effective width with regard to the normal incidence, $\left(\frac{\omega_{eff}(0^\circ)}{\omega_{eff}(\theta)} \right)$ (normalized width). For 30° , ω_{eff} decreases less than 1%, which is within the measurement error. However, a significant ω_{eff} decrease is observed for 60° and 70° . This ω_{eff} decrease is associated to the quicker decay of the intensity profile at large r when the incidence angle is increased. For a negligible absorption, ω_{eff} represents the mean conductance averaged by depth (from 0 up to 2.3 mm). Therefore, if $\frac{\omega_{eff}(0^\circ)}{\omega_{eff}(30^\circ)} \approx 1$, then for 30° ,

the asymptotic value of relative conductance for large $depth \rightarrow \infty$, $G(\infty; 30^\circ)$, should be equal to the inverse of the relative conductance at $depth=0$, $(G(0; 30^\circ))^{-1}$. Thus, let us introduce the following conjecture: For an incidence angle θ , the asymptotic value of relative conductance without absorption for large $depth$, $G_{-abs}(\infty; \theta)$, should correspond with the localization increase at $depth=0$, $(G_{-abs}(0; \theta))^{-1}$, i.e. $G_{-abs}(\infty; \theta) = (G_{-abs}(0; \theta))^{-1}$. This would imply that, for a negligible absorption, the conductance averaged by depth, ω_{eff} , should not change with incidence angle, i.e. a ω_{eff} decrease with the incidence angle would be directly related to an increase of absorption near the input border. This can be interpreted as that, for a negligible absorption, an increase of the density of superficial localized states when the incidence angle increases would induce a similar decrease of the density of localized states for large $depth$. For $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (diffusive regime), ω_{eff} is insensitive to the incidence angle. Therefore, the values of relative conductance, $G(\infty; \theta)$, extracted from this experiment, must be affected by absorption for 60° and 70° (ω_{eff} decrease), which yield inaccurate values. In order to estimate the relative conductance without absorption effects, we introduce another strategy. The ratio of the integrated intensity profile, determined from $r = -\omega_{eff}/2$ up to $\omega_{eff}/2$, $\left(\frac{I_{Cent}(0^\circ)}{I_{Cent}(\theta)}\right)$, where $I_{Cent}(\theta) = \int_{-\omega_{eff}/2}^{+\omega_{eff}/2} I(x, y) dx dy$, is scaled by the normalized width $\left(\frac{\omega_{eff}(0^\circ)}{\omega_{eff}(\theta)}\right)$. Thereby, the relative conductance without absorption, $G_{-abs}(\infty; \theta)$, was estimated by the expression $G_{-abs}(\infty; \theta) \approx \frac{I_{Cent}(0^\circ)}{I_{Cent}(\theta)} \times \frac{\omega_{eff}(0^\circ)}{\omega_{eff}(\theta)}$.

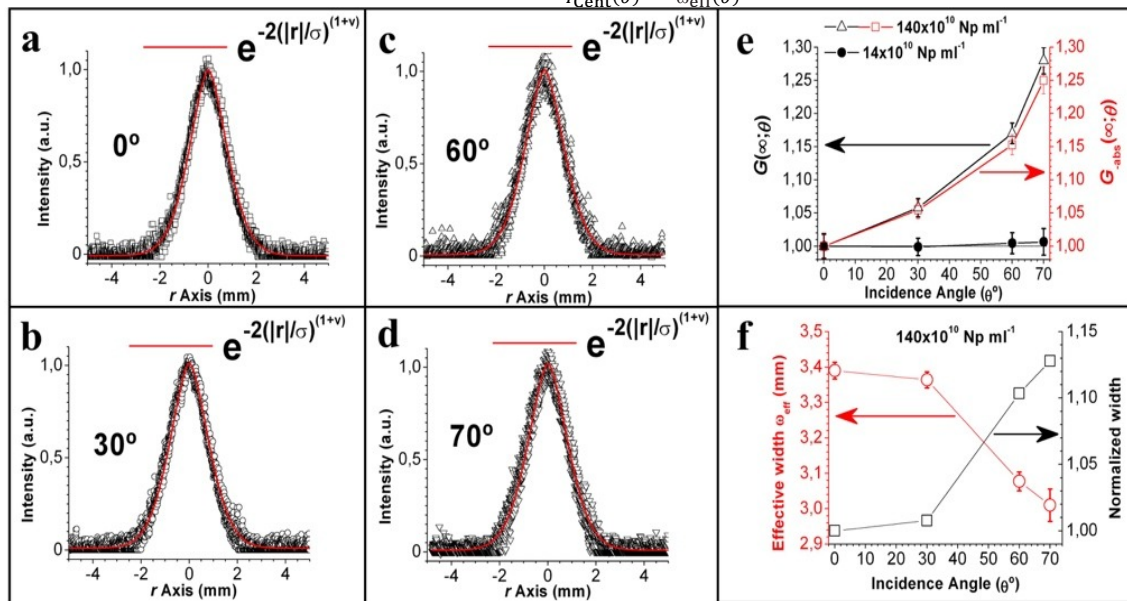


Figure 2. Normalized intensity profiles for incidence angles of: a) 0° , b) 30° , c) 60° and d) 70° . The intensity profiles are fitted to $e^{-2(|r|/\sigma)^{1+\nu}}$ (red solid lines), where $0 < \nu < 1$. e) For [NPs] of $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (localization), increase of $G(\infty; \theta)$ (left, black triangles) and $G_{-abs}(\infty; \theta)$ (right, red square) as angle of incidence increases, and for $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (diffusive regime), $G(\infty; \theta)$ (left, black dots) remain constant as the incidence angle is increased. f) For $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$, ω_{eff} decrease (left, red circles) and the increase normalized width $\left(\frac{\omega_{eff}(0^\circ)}{\omega_{eff}(\theta)}\right)$ (right, black squares) as the incidence angle is increased.

In the above experiments, we show an increase of relative conductance and infer an increase of localization near the input border as the incidence angle is increased. This fact was associated to an increase of the density of localized states near the input border, which was attributed to a large increase of the internal reflection (input border) felt by the coherently backscattered photons (previously localized). In turn, this latter is a consequence of the enhancement of the effective refractive index near the input border. Therefore, the determination of this internal reflection as a function of the incidence angle is an imperative.

3.3 Backscattering experiment

In order to determine experimentally the effective internal reflection felt by the coherently backscattered photons (IR), the intensity of backscattering cone was measured as a function of the incidence angle. Figure 3a, 3b, 3c and 3d show the

backscattering cone, after subtraction of background intensity, for incidence angles of 0° (0 mrad), 30° (524 mrad), 60° (1047 mrad) and 70° (1222 mrad), respectively. The specular reflection measured at the interface silica-sample for the photons that enter the sample is $<1\%$ for all incidence angles. From the intensity of the backscattering cone, we extracted the effective internal reflection felt by the coherently backscattered photons (previously localized) at the interface sample-silica (photons coming out the sample). Notice that the backscattering cone must represent those photons previously localized. Figure 3e shows (left-red) the intensity of backscattering cone ($I_{CBC}(\theta)$) and (black-right) IR (%) as a function of the incidence angle. We calculated IR for each incidence angle, $IR(\theta)$, by the expression $IR(\theta) = 1 - \frac{I_{CBC}(\theta)}{I_{CBC}^*}$, where $I_{CBC}(\theta)$ and I_{CBC}^* are the intensity of backscattering cone measured for each incidence angle θ and the ideal intensity for null internal reflection, respectively. The internal reflection for the coherently backscattered photons at normal incidence ($IR(0^\circ) \approx 3\%$) was determined considering an effective refractive index for *depth* near zero of ~ 2 ¹⁶. From $IR(0^\circ) \approx 3\%$, we can determine I_{CBC}^* and, consequently, $IR(\theta)$ for the other incidence angles. $IR(\theta)$ values, determined for θ of 0° , 30° , 60° and 70° are $\sim 3\%$, $\sim 20\%$, $\sim 45\%$ and $\sim 65\%$, respectively, which are considerably higher than the specular reflection measured for the photons that enter the sample ($<1\%$) in the exact opposite direction. This indicates a non-reciprocal propagation of light, i.e. mirror-symmetry (parity symmetry) breaking. Notice that this large increase in the internal reflection undergone by the photons leaving the sample (coherently backscattered) would only be possible if the effective refractive index is largely enhanced. For a classical refractive index (1.53), the internal reflection for the photons leaving the sample (sample-silica interface) would be $<1\%$ for both polarizations and all incidence angles. A few pioneering theoretical and experimental studies have addressed the mirror-symmetry breaking in photonic crystal cavities⁴⁴⁻⁴⁶, however, no experimental evidence has been reported to date in a three-dimensional (3D) disordered optical medium. This phenomenon can be understood as that the photons that enter the sample feel a classical refractive index, but once they are localized; these photons feel an enhanced refractive index due to the successive elastic polarization of valence electrons to virtual states within the localized states.

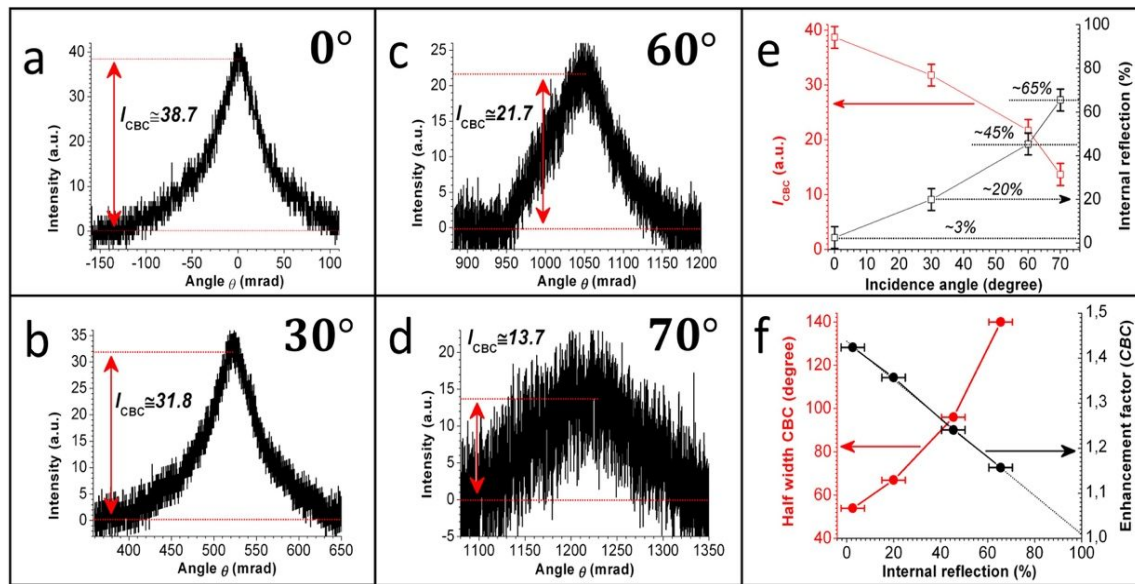


Figure 3. Coherent backscattering cones for incidence angles of: a) 0° , b) 30° , c) 60° and d) 70° . e) (left-red) I_{CBC} and (right-black) IR (%) as a function of the incidence angle. f) (left-red) half width of backscattering cone and (right-black) the enhancement factor of backscattering cone as a function of IR (%). The black dotted line represents a linear fitting with the experimental points. Error bars correspond to the standard deviation of the intensity of the backscattering cone (I_{CBC}) and the calculated IR (%).

Figure 3f shows (left-red) the half width and (black-right) enhancement factor of backscattering cone as a function of the incidence angle. The width of backscattering cone increases monotonically as the incidence angle is increased, which is different to what is expected for a classical diffusive medium where I_T is insensitive to the incidence angle. This latter represents a I_T decrease as IR increases, which indicates an anomalous transport of light. The values of enhancement factor are considerably lower than the expected for a linearly polarized probe beam (~ 1.8). Additionally, the enhancement factor tends to be 1 for $IR \rightarrow 100\%$, which was to be expected. This effect can be explained by: i) the

effective refractive index felt by the coherently backscattered photons (previously localized) is considerably higher than that felt by the incoherently backscattered photons (non-localized photons), which leads to a higher internal reflection for the coherently backscattered photons; ii) the percentage of coherently backscattered photons with orthogonal polarization with regard to the original polarization could increase as the incidence angle is increased. We do not have a clear interpretation for this possible change of polarization. This could be explained by an anomalous nonlinear increase of refractive index, due to the intensity increasing (energy increase) within the localized states during the residence time of localized photons⁴⁷. The latter would give rise to a phase shift that continuously increases during the photon residence time (τ_{co}). This phase accumulation can lead to interference breaking, emitting photons away from the localized state. This nonlinear increase of the refractive index in a localized state (closed loop path) would provoke an elliptic polarization, much like the Pockels effect. A similar nonlinear phenomenon was theoretically addressed by Buttiker and Moskalets (disordered electronic media)⁴⁸, who proposed that when the energy of the localized state changes, the localized state can emit non-equilibrium electrons and holes propagating away from the localized state within the edge state which acts similar to a waveguide. The increase of localization with incidence angle near the input border could be also interpreted as that photons from superficial localized states that would be emitted by nonlinear effects (non-equilibrium)^{47,48} can be again trapped in another superficial localized state, due to the increase of internal reflection. This latter implies in that the density and residence time (Q factor) of superficial localized states would increase as internal reflection (incidence angle) increases, which can be inferred from the theoretical predictions of Mirlin^{36,18} and Ramos and co-workers³⁸ in disordered electronic media. Notice that an increase of the internal reflection with the incidence angle would be remarkable, mainly for the coherently backscattered photons (previously localized), due to the enhanced refractive index that these photons would feel. For the incoherently backscattered photons, this effect would be considerably lower, since such photons would feel a classical refractive index.

3.4 Theoretical simulation

We consider the geometry called a “quantum dot” with three point contacts that connect it to three photon reservoirs: first (N1), input terminal; second (N2), transmission terminal and third (N3), backscattering terminal. In order to simulate the size of the scattering region, we use a number of resonances, which is proportional to this size. We consider that the reflection at the input (IR_1) and transmission (IR_2) point contacts are equal zero ($IR_1=IR_2=0$), i.e. there is no appreciable reflection in the input and output interface. We supposed two different effective internal reflection at the backscattering terminal (N3); an effective internal reflection for the coherently backscattered photons (previously localized photons), IR_{3L} , and another internal reflection for the incoherently backscattered photons (non-localized photons), IR_{3D} . For the incoherently backscattered photons, the internal reflection at the interface sample-silica can be neglected ($IR_{3D}\approx 0$), due to the low contrast between refractive indexes (1.53-1.46). For each effective internal reflection IR_{3L} (backscattering terminal), we computed the conductance from N1 to N2 ($\langle g \rangle_{1-2}(IR_{3L})$) as a function of the number of resonances through the equation (4). To this end, we have taken into account the presence (Gaussian orthogonal ensemble (GOE)) or absence (Gaussian unitary ensemble (GUE)) of time-reversal symmetry (TRS).

$$\langle g \rangle_{1-2}(IR_{3L}) = \langle g \rangle_{GOE}(IR_{3L}) - \langle g \rangle_{GUE}(IR_{3L}) + \langle g \rangle_{GUE}(IR_{3D} = 0) \quad (4)$$

The terms $\langle g \rangle_{GOE}(IR_{3L})$, $\langle g \rangle_{GUE}(IR_{3L})$ and $\langle g \rangle_{GUE}(IR_{3D} = 0)$ represent the conductance from N1 to N2 taking into account: the presence of TRS (IR_{3L}), absence of TRS (IR_{3L}) and absence of TRS with $IR_{3D}=0$, respectively. The $\langle \cdot \rangle$ symbol denotes the mean in the universal ensembles. The first part of equation (4) ($\langle g \rangle_{GOE}(IR_{3L}) - \langle g \rangle_{GUE}(IR_{3L})$) represents the term associated to interference for an effective internal reflection IR_{3L} . Thereby, $\langle g \rangle_{1-2}(IR_{3L})$ is calculated by addition of the unitary term $\langle g \rangle_{GUE}(IR_{3D} = 1)$, computed considering an effective internal reflection in N3 equal zero, plus the interferential term, computed by the $\langle g \rangle_{GOE}(IR_{3L}) - \langle g \rangle_{GUE}(IR_{3L})$ expression considering an effective internal reflection IR_{3L} . In short, we have assumed that the coherently backscattered photons (previously localized) feel an effective internal reflection equal to IR_{3L} , while the incoherently backscattered photons (non-localized) feel an effective Internal reflection $IR_{3D}=0$. In order to compute the conductance at normal incidence, we considered $IR_{3L}=3\%$. Therefore, the asymptotic values (large number of resonances) of relative conductance for each effective internal reflection IR_{3L} ($G_{IR_R}(\infty; IR_{3L})$) can be calculated by the equation (5), considering an internal reflection of reference (IR_R) at normal incidence of $IR_R=3\%$.

$$G_{IR_R=3\%}(\infty; IR_{3L}) = \frac{\langle g \rangle_{GOE}(IR_R = 3\%) - \langle g \rangle_{GUE}(IR_R = 3\%) + \langle g \rangle_{GOE}(IR_{3D} = 0)}{\langle g \rangle_{GOE}(IR_{3L}) - \langle g \rangle_{GUE}(IR_{3L}) + \langle g \rangle_{GUE}(IR_{3D} = 0)} \quad (5)$$

The $\langle g \rangle$ notation represents the asymptotic values of conductance computed for a great number of resonances. Figure 4 shows $G_{IR_R=3\%}(\infty; IR_{3L})$, computed by theoretical simulation (red dots) and, $G(\infty; \theta)$ (triangles) and $G_{abs}(\infty; \theta)$ (open

squares), determined experimentally, as a function of the effective internal reflection IR_{3L} (backscattering terminal). As can be observed, $G(\infty; \theta)$ values for 60° and 70° are lightly higher than $G_{IR_R=3\%}(\infty; IR_{3L})$ values computed by theoretical simulation. This latter can be because the absorption increases appreciably for the incidence angle of 60° and 70° , which provokes an additional decrease of transmitted intensity. However, the theoretical simulation agrees very well with $G_{abs}(\infty; \theta)$ values determined also experimentally but without the absorption effect, which shows the generality of this approach (random-matrix theory) to address transport phenomena indicating that it does not depend on the sample size or degree of disorder. Additionally, we can infer that the conductance dependence with the incidence angle can be described completely through the transport near the input surface (ergodic regime). The latter could be interpreted such that, the dependence of transport of light with the incidence angle must be determined by those superficial localized states⁴⁹, which was previously inferred from the experimental measurements. We must highlight that the number of channels or terminals involved in the propagation experiment (3×10^3) is much higher than one considered in the theoretical simulation. Clearly, an increase of the number of terminals must lead to interferences between the terminals, which would affect the conductance value. However, the asymptotic conductance between input and transmission terminals must be scaled by a factor linked to the number of terminals. This factor is canceled mathematically in the calculus of relative conductance. Thereby, the relative conductance must be insensitive to the number of terminals. The relationship between the asymptotic conductance and the number of terminals is beyond the paper scope, which could be a subject for future research. We must clarify that “channel” is a notation commonly used in optics, which would be equivalent to terminals (notation that we have used in the theoretical simulation).

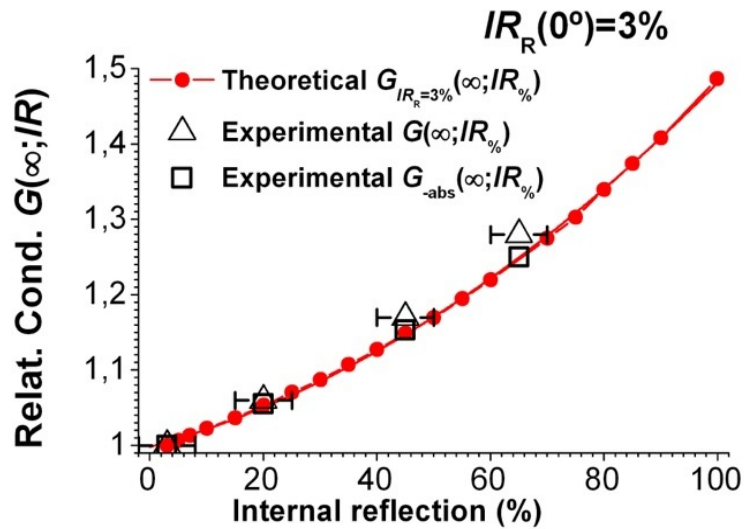


Figure 4. Theoretical and experimental asymptotic values of relative conductance: $G_{IR_R=3\%}(\infty; IR_{3L})$, computed by theoretical simulation (red dots), $G(\infty; IR_{\%})$, determined by $\frac{I(0^\circ)}{I(\theta)}$ ratio (black triangles), and $G_{abs}(\infty; IR_{\%})$ without absorption effect, determined by $\frac{I_{Cent}(0^\circ)}{I_{Cent}(\theta)} \times \frac{\omega_{eff}(0^\circ)}{\omega_{eff}(\theta)}$ expression (black squares), as a function of the effective internal reflection felt by the coherently backscattered photons (internal reflection of reference $IR_R=3\%$). Error bars represent the error in determining the effective internal reflection from figure 3e.

4. CONCLUSION

Core-shell $TiO_2@Silica$ nanoparticles allowed us to obtain a liquid suspension with a significantly high scattering strength. A striking phenomenon of enhanced absorption is observed at $[NPs] \geq 47 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}$, which is strong evidence of approaching localization. A Gaussian probe beam that is propagated through the sample at $[140 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ showed a $e^{-2(|r|/\sigma)^{1+\nu}}$ ($0 < \nu < 1$) intensity profile at the sample output, instead of a Gaussian profile. The integrated intensity of the intensity profile shown a decrease as the incidence angle is increased. Additionally, a decrease of the effective width (intensity profile) is observed for angles of incidence of 60° and 70° . However, for $[14 \times 10^{10} \text{ NPs ml}^{-1}]$ (diffusive regimen), the photon cloud shown a Gaussian profile, whose integrated intensity and effective width are insensitive to the incidence angle. From the experimental results, we inferred that an increase of the internal reflection

(incidence angle) must provoke an increase of the density and residence time (Q factor) of superficial localized states, which is reflected in an increase of localization and absorption near the input border. The specular reflection at the interface silica-sample, measured for the photons that enter the sample, is considerably lower than the effective internal reflection determined for the coherently backscattered photons in the exact opposite direction, which indicates a breaking of the mirror-symmetry (parity symmetry). The relative conductance was computed by random-matrix theory (theoretical simulation) as a function of the effective internal reflection felt by the coherently backscattered photon, revealing a conductance decrease as the effective internal reflection decreases. Theoretical simulation agrees very well with the experimental results, which indicates the generality of random-matrix theory to address the transport phenomena.

ACKNOWLEDGEMENTS

We acknowledge financial support from FACEPE, CNPq and FAPESP (grants 2017 05854-9 and 2017 10765-5).

REFERENCES

- [1] Genovese, M. P., Lightcap, I. V. and Kamat, P. V., “Sun-Believable Solar Paint. A Transformative One-Step Approach for Designing Nanocrystalline Solar Cells,” *ACS Nano* **6**(1), 865–872 (2012).
- [2] Wetter, N. U., Giehl, J. M., Butzbach, F., Anacleto, D. and Jiménez-Villar, E., “Polydispersed Powders (Nd³⁺:YVO₄) for Ultra Efficient Random Lasers,” *Part. Part. Syst. Charact.*, 1700335 (2017).
- [3] Vieira, R. J. R., Gomes, L., Martinelli, J. R. and Wetter, N. U., “Upconversion luminescence and decay kinetics in a diode-pumped nanocrystalline Nd³⁺:YVO₄ random laser,” *Opt. Express* **20**(11), 12487 (2012).
- [4] Jorge, K. C., Alvarado, M. A., Melo, E. G., Carreño, M. N. P., Alayo, M. I. and Wetter, N. U., “Directional random laser source consisting of a HC-ARROW reservoir connected to channels for spectroscopic analysis in microfluidic devices,” *Appl. Opt.* **55**(20), 5393 (2016).
- [5] John, S., “Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge,” *Phys. Rev. Lett.* **53**(22), 2169–2172 (1984).
- [6] Anderson, P. W., “The question of classical localization A theory of white paint?,” *Philos. Mag. Part B* **52**(3), 505–509 (1985).
- [7] John, S., “Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices,” *Phys. Rev. Lett.* **58**(23), 2486–2489 (1987).
- [8] John, S., “Localization of Light,” *Phys. Today* **44**(5), 32 (1991).
- [9] Wiersma, D. S., Bartolini, P., Lagendijk, A. and Righini, R., “Localization of light in a disordered medium,” *Nature* **390**(6661), 671–673 (1997).
- [10] Střezžer, M., Gross, P., Aegerter, C. M. and Maret, G., “Observation of the critical regime near anderson localization of light,” *Phys. Rev. Lett.* **96**(6), 1–4 (2006).
- [11] Sperling, T., Bührer, W., Aegerter, C. M. and Maret, G., “Direct determination of the transition to localization of light in three dimensions,” *Nat. Photonics* **7**(1), 48–52 (2013).
- [12] Wiersma, D. S., Bartolini, P., Gómez Rivas, J., Lagendijk, A. and Righini, R., “Reply: Localization or classical diffusion of light?,” *Nature* **398**(6724), 181 (1999).
- [13] Scheffold, F. and Wiersma, D., “Inelastic scattering puts in question recent claims of Anderson localization of light,” *Nat. Photonics* **7**(12), 934 (2013).
- [14] Van Der Beek, T., Barthelemy, P., Johnson, P. M., Wiersma, D. S. and Lagendijk, A., “Light transport through disordered layers of dense gallium arsenide submicron particles,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85**(11), 1–11 (2012).
- [15] Sperling, T., Schertel, L., Ackermann, M., Aubry, G. J., Aegerter, C. M. and Maret, G., “Can 3D light localization be reached in ‘white paint’?,” *New J. Phys.* **18**(1), 13039 (2016).
- [16] Jimenez-Villar, E., da Silva, I. F., Mestre, V., de Oliveira, P. C., Faustino, W. M. and de Sá, G. F., “Anderson localization of light in a colloidal suspension (TiO₂@silica),” *Nanoscale* **8**(21), 10938–10946 (2016).
- [17] Al'tshuler, B. L. and Shklovskii, B. I., “Repulsion of energy levels and conductivity of small metal samples,” *Sov. Phys. J. Exp. Theor. Phys.* **64**(1), 127–135 (1986).
- [18] Mirlin, A., “Statistics of energy levels and eigenfunctions in disordered systems,” *Phys. Rep.* **326**(5–6), 259–382 (2000).
- [19] Abderrafi, K., Jiménez, E., Ben, T., Molina, S. I., Ibáñez, R., Chirvony, V. and Martínez-Pastor, J. P., “Production of Nanometer-Size GaAs Nanocrystals by Nanosecond Laser Ablation in Liquid,” *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**(8), 6774–6778 (2012).

- [20] Jimenez-Villar, E., Mestre, V., de Oliveira, P. C. and de Sá, G. F., "Novel core-shell (TiO₂@Silica) nanoparticles for scattering medium in a random laser: higher efficiency, lower laser threshold and lower photodegradation," *Nanoscale* **5**(24), 12512 (2013).
- [21] Skipetrov, S. E. and Sokolov, I. M., "Absence of Anderson Localization of Light in a Random Ensemble of Point Scatterers," *Phys. Rev. Lett.* **112**(2), 23905 (2014).
- [22] Jimenez-Villar, E., Mestre, V., de Oliveira, P. C., Faustino, W. M., Silva, D. S. and de Sá, G. F., "TiO₂@Silica nanoparticles in a random laser: Strong relationship of silica shell thickness on scattering medium properties and random laser performance," *Appl. Phys. Lett.* **104**(8), 81909 (2014).
- [23] Rodriguez, E., Jimenez, E., Jacob, G. J., Neves, A. A. R., Cesar, C. L. and Barbosa, L. C., "Fabrication and characterization of a PbTe quantum dots multilayer structure," *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* **26**(1–4), 361–365 (2005).
- [24] Rodriguez, E., Kellermann, G., Craievich, A. F., Jimenez, E., César, C. L. and Barbosa, L. C., "All-optical switching device for infrared based on PbTe quantum dots," *Superlattices Microstruct.* **43**(5–6), 626–634 (2008).
- [25] Jiménez, E., Abderrafi, K., Abargues, R., Valdés, J. L. and Martínez-Pastor, J. P., "Laser-Ablation-Induced Synthesis of SiO₂-Capped Noble Metal Nanoparticles in a Single Step," *Langmuir* **26**(10), 7458–7463 (2010).
- [26] Jiménez, E., Abderrafi, K., Martínez-Pastor, J., Abargues, R., Luís Valdés, J. and Ibáñez, R., "A novel method of nanocrystal fabrication based on laser ablation in liquid environment," *Superlattices Microstruct.* **43**(5–6), 487–493 (2008).
- [27] González-Castillo, J. R., Rodriguez, E., Jimenez-Villar, E., Rodríguez, D., Salomon-García, I., de Sá, G. F., García-Fernández, T., Almeida, D. B., Cesar, C. L., Johnes, R. and Ibarra, J. C., "Synthesis of Ag@Silica Nanoparticles by Assisted Laser Ablation," *Nanoscale Res. Lett.* **10**(1), 399 (2015).
- [28] González-Castillo, J. R., Rodríguez-González, E., Jiménez-Villar, E., Cesar, C. L. and Andrade-Arvizu, J. A., "Assisted laser ablation: silver/gold nanostructures coated with silica," *Appl. Nanosci.* **7**(8), 597–605 (2017).
- [29] Ermakov, V. A., Jimenez-Villar, E., Silva Filho, J. M. C. da, Yassitepe, E., Mogili, N. V. V., Iikawa, F., de Sá, G. F., Cesar, C. L. and Marques, F. C., "Size Control of Silver-Core/Silica-Shell Nanoparticles Fabricated by Laser-Ablation-Assisted Chemical Reduction," *Langmuir* **33**(9), 2257–2262 (2017).
- [30] Sánchez-Muñoz, O. L., Salgado, J., Martínez-Pastor, J. and Jiménez-Villar, E., "Synthesis and Physical Stability of Novel Au-Ag@SiO₂ Alloy Nanoparticles," *Nanosci. Nanotechnol.* **2**(1), 1–7 (2012).
- [31] Rodríguez, E., Jimenez, E., Padilha, L. A., Neves, A. A. R., Jacob, G. J., César, C. L. and Barbosa, L. C., "SiO₂/PbTe quantum-dot multilayer production and characterization," *Appl. Phys. Lett.* **86**(11), 113117 (2005).
- [32] Kellermann, G., Rodriguez, E., Jimenez, E., Cesar, C. L., Barbosa, L. C. and Craievich, A. F., "Structure of PbTe(SiO₂)/SiO₂ multilayers deposited on Si(111)," *J. Appl. Crystallogr.* **43**(3), 385–393 (2010).
- [33] Fuertes, G., Sánchez-Muñoz, O. L., Pedrueza, E., Abderrafi, K., Salgado, J. and Jiménez, E., "Switchable Bactericidal Effects from Novel Silica-Coated Silver Nanoparticles Mediated by Light Irradiation," *Langmuir* **27**(6), 2826–2833 (2011).
- [34] Fuertes, G., Pedrueza, E., Abderrafi, K., Abargues, R., Sánchez, O., Martínez-Pastor, J., Salgado, J. and Jiménez, E., "Photoswitchable bactericidal effects from novel silica-coated silver nanoparticles," *Prog. Biomed. Opt. Imaging - Proc. SPIE* **8092**, R. Sroka and L. D. Lilge, Eds., 80921M (2011).
- [35] Rodríguez, E., Jimenez, E., Cesar, C. L., Barbosa, L. C. and De Araújo, C. B., "1D photonic band gap PbTe doped silica quantum dot optical device," *Glas. Technol.* **46**(2), 47–49(3) (2005).
- [36] Mirlin, A. D., "Spatial structure of anomalously localized states in disordered conductors," *J. Math. Phys.* **38**(4), 1888–1917 (1997).
- [37] Campagnano, G. and Nazarov, Y. V., "G(Q) corrections in the circuit theory of quantum transport," *Phys. Rev. B* **74**(12), 1–15 (2006).
- [38] Barbosa, A. L. R., Bazeia, D. and Ramos, J. G. G. S., "Universal Braess paradox in open quantum dots," *Phys. Rev. E* **90**(4), 42915 (2014).
- [39] Bohigas, O., Giannoni, M. J. and Schmit, C., "Characterization of Chaotic Quantum Spectra and Universality of Level Fluctuation Laws," *Phys. Rev. Lett.* **52**(1), 1–4 (1984).
- [40] Beenakker, C. W. J., "Random-matrix theory of quantum transport," *Rev. Mod. Phys.* **69**(3), 731–808 (1997).
- [41] Imry, Y., "Active Transmission Channels and Universal Conductance Fluctuations," *Europhys. Lett.* **1**(5), 249–256 (1986).
- [42] Jimenez-Villar, E., Mestre, V., Martins, W. S., Basso, G. F., da Silva, I. F. and de Sá, G. F., "Core-shell TiO₂@Silica nanoparticles for light confinement," *Mater. Today Proc.* **4**(11), 11570–11579 (2017).
- [43] van der Mark, M. B., van Albada, M. P. and Lagendijk, A., "Light scattering in strongly scattering media:

- Multiple scattering and weak localization,” *Phys. Rev. B* **37**(7), 3575–3592 (1988).
- [44] Maes, B., Bienstman, P. and Baets, R., “Switching in coupled nonlinear photonic-crystal resonators,” *J. Opt. Soc. Am. B* **22**(8), 1778 (2005).
 - [45] Maes, B., Soljacic, M., Joannopoulos, J. D., Bienstman, P., Baets, R., Gorza, S.-P. and Haelterman, M., “Switching through symmetry breaking in coupled nonlinear micro-cavities,” *Opt. Express* **14**(22), 10678 (2006).
 - [46] Hamel, P., Haddadi, S., Raineri, F., Monnier, P., Beaudoin, G., Sagnes, I., Levenson, A. and Yacomotti, A. M., “Spontaneous mirror-symmetry breaking in coupled photonic-crystal nanolasers,” *Nat. Photonics* **9**(5), 311–315 (2015).
 - [47] Jiménez-Villar, E., da Silva, I. F., Mestre, V., Wetter, N. U., Lopez, C., de Oliveira, P. C., Faustino, W. M. and de Sá, G. F., “Random Lasing at Localization Transition in a Colloidal Suspension (TiO₂ @Silica),” *ACS Omega* **2**(6), 2415–2421 (2017).
 - [48] Büttiker, M. and Moskalets, M., “FROM ANDERSON LOCALIZATION TO MESOSCOPIC PHYSICS,” *Int. J. Mod. Phys. B* **24**(12n13), 1555–1576 (2010).
 - [49] Jimenez-Villar, E., Xavier, M. C. S., Mestre, V., Martins, W. S., Basso, G. F., Wetter, N. U. and de Sa, G. F., “Anderson localization of light: Strong dependence with incident angle” (2017).

PHOTONICS Research

Anomalous transport of light at the phase transition to localization: strong dependence with incident angle

ERNESTO JIMENEZ-VILLAR,^{1,2,*} M. C. S. XAVIER,^{2,3} NIKLAUS U. WETTER,¹ VALDECI MESTRE,⁴ WELITON S. MARTINS,⁵ GABRIEL F. BASSO,⁶ V. A. ERMAKOV,⁷ F. C. MARQUES,⁷ AND GILBERTO F. DE SÁ⁸

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN/IPEN, São Paulo, SP 05508-000, Brazil

²Departamento de Física, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB 58051-970, Brazil

³Departamento de Física, Universidade Estadual da Paraíba, Araruna, PB 58233-000, Brazil

⁴CCEA, Universidade Estadual da Paraíba, Patos, PB 58706-560, Brazil

⁵Departamento de Física, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, PE 52171-900, Brazil

⁶Departamento de Informática, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB 58055-000, Brazil

⁷Departamento de Física Aplicada, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP 13083-859, Brazil

⁸Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil

*Corresponding author: Ernesto.Jimenez@uv.es

Received 26 March 2018; revised 16 May 2018; accepted 5 June 2018; posted 9 July 2018 (Doc. ID 326761); published 7 September 2018

There has been a growing interest in disordered optical media in recent years due to their potential applications in solar collectors, random lasers, light confinement, and other advanced photonic functions. This paper studies the transport of light for different incidence angles in a strongly disordered optical medium composed of core-shell $\text{TiO}_2/\text{Silica}$ nanoparticles suspended in an ethanol solution. A decrease of optical conductance and an increase of absorption near the input border are reported when the incidence angle increases. The specular reflection, measured for the photons that enter the sample, is lower than the effective internal reflection undergone by the coherently backscattered photons in the exact opposite direction, indicating a nonreciprocal propagation of light. This study represents a novel approach in order to understand the complex physics involved at the phase transition to localization. © 2018 Chinese Laser Press

OCIS codes: (290.4210) Multiple scattering; (270.5580) Quantum electrodynamics; (030.5290) Photon statistics; (160.4236) Nanomaterials; (290.1350) Backscattering; (030.1670) Coherent optical effects.

<https://doi.org/10.1364/PRJ.6.000929>

1. INTRODUCTION

Anderson localization of light and associated phenomena have greatly attracted the attention of researchers in the past few decades [1–7]. Localization of light in a three-dimensional (3D) system (true Anderson localization) is an open research frontier in science that shows prospects of completely new optical phenomena, which might one day result in important photonics devices. However, direct observation of localization has shown to be difficult and elusive. Instead, we propose a strategy of observing the phase transition to localization by means of a set of specifically designed experiments. We demonstrate that the outcome of these experiments is completely different than expected in the diffusive regime and can be explained by the onset of localization. Localization (complete halt of transport) in 3D systems is extremely difficult to be obtained. The requirement for localization is known as the Ioffe–Regel criterion ($kl_T \sim 1$) [8], where $k = 2\pi/\lambda$ and l_T are the wavenumber

and transport mean free path, respectively. However, a criterion for the phase transition to localization ($kl_T < x$ and $x > 1$) has not been clearly established. Notice that in realistic disordered optical media, composed of scatterers of size $\sim \lambda$, the interaction between scatterers (mean spacing $<$ size) may lead to some degree of correlations in their positions [9]. The latter would imply that, in certain microscopic regions, kl_T can reach lower values than the macroscopic kl_T value (average) measured experimentally, being able to satisfy the strict criterion for localization ($kl_T \sim 1$). Consequently, both regions with localized and extended modes could coexist within the same sample (localization transition). Non-Brownian motions (out of equilibrium, subdiffusive) of particles in colloidal suspensions have been previously predicted in spatially correlated random potentials [10,11].

Although this transition regime has been theoretically predicted in disordered electronic systems [12,13], its observation has proven elusive in optics, leading to a certain frustration within the optics community with respect to further investigations in this

area [14]. Only very recently, it has been shown, through theoretical simulation, that a probable reason for this difficulty can be attributed to the type of scatterers used in these previous experiments, showing that a core-shell structure could be a promising strategy for reaching localization of light in 3D systems [15]. Because of the difficulty in observing localization of light directly, it is of paramount importance to discover new experiments that are a signature of localization of light. Based on the above arguments, we design for the first time a series of transport experiments as a function of the incidence angle to show the effects of the beginning of the critical regime of localization transition. Two scatterer concentrations, one operating in the purely diffusive regime [14×10^{10} NPs $\cdot$ mL $^{-1}$] and one operating in the localization transition regime [140×10^{10} NPs $\cdot$ mL $^{-1}$], were studied. Historically, various pioneering experiments that studied the transmission of electromagnetic waves through strongly disordered optical media have claimed the observation of localization of light [16–18]. However, these works were questioned first by opponents [19,20] and later refuted by their authors [21,22]. The inelastic scattering processes (absorption or nonlinearity) can lead to a decrease in the photon coherence length, hampering the interference effects (localization) [1,23]. In fact, according to the theoretical prediction of John [1] and our previous experimental finding [6,24], an enhanced absorption arises when the system approaches localization. In a previous work [6], we reported several pieces of experimental evidence of localization transition in a strongly disordered optical medium composed by core-shell TiO₂@Silica nanoparticles (NPs) in an ethanol solution. By using the Stöber method [25,26], TiO₂ NPs were coated with a homogeneous silica shell of ~ 40 nm thickness. The silica coating with thicknesses around or above 40 nm prevents the “optical” junction of the TiO₂ scattering surfaces (steric “optical” effect) [27], decreasing the near-field coupling that could hamper localization [28]. We called this property optical colloidal stability [27]. Additionally, the silica shell provides a light-coupling enhancement with TiO₂ scattering cores [29], inertness [30,31], and high dispersibility [32–35], which has enabled their use in numerous applications [36–38]. Transport experiments in this strongly disordered optical medium (TiO₂@Silica) showed an enhanced absorption when the system approached localization, from which an increase of the effective refractive index was proposed. This enhancement of absorption and refractive index was interpreted as localized photons interacting for several times with the same particles, molecules, or atoms within the localized state. The last phenomenon must be more pronounced near the input border, due to the increase of localization in the vicinity of the sample boundary for an internal reflection at the input border >0 , as was theoretically predicted by Mirlin in disordered electronic media [39,40]. This can be understood as the likelihood of a photon escaping from a hypothetical volume with dimensions of the order of the localization length being strongly dependent on the mean reflectivity that photons would suffer at the borders that limit this volume. If this hypothetical volume is near the input border and the input surface of the sample forms part of this volume, the mean reflectivity that photons would suffer at these borders is always ≥ 0 . However, for a volume that is completely within the scattering medium (away from the input surface), the mean reflectivity at the borders that limits this volume is

equal to zero. The enhancement of the effective refractive index near the sample input border ($n_{\text{eff}0}$) by localization (successive elastic polarization of valence electrons to virtual states) finds a parallel in the dynamic barrier proposed by Campagnano and Nazarov [41] at the border of a disordered electronic medium. This means that the effective refractive index (internal reflection) that the localized photons would feel would be higher than that felt by the photons that enter the sample (nonlocalized photons). Thereby, an increase of the incidence angle (internal reflection) should force the photons’ path to be longer (near the input border). Consequently, the likelihood of interference (near the input border) should increase. This issue was addressed theoretically by Barbosa *et al.* [42], who demonstrated that the presence of a finite barrier (internal reflection) at the border provokes an increase of the quantum interference (localization increase) in a disordered electronic medium. Thereby, a decrease of the optical conductance would be expected when the incidence angle (internal reflection) increases. Clearly, this effect would only be appreciable if the system is at the localization transition such that an appreciable percentage of photons is localized, i.e., the density of localized states is comparable to or higher than that of extended modes. Thereby, an increase of the density of localized states (localization increase) would provoke an appreciable decrease of the optical conductance. Furthermore, the effective refractive index near the input border would also be largely enhanced by localization itself, inducing an appreciable increase of the internal reflection with the incidence angle. For the diffusive regime (classical refractive index), there are a very low percentage of coherently backscattered photons (previously localized) and low contrast between the refractive indexes at the input interface (1.45–1.53 for a silica-sample). Thereby, the internal reflection for the photons leaving the sample (coherently backscattered) would hardly change with the incidence angle. In the specific case that the internal reflection changes appreciably with the incidence angle, but the sample is at the purely diffusive regime (insignificant percentage of coherently backscattered photons, previously localized), an increase of the density of localized states with the internal reflection would not appreciably affect optical conductance either, since the percentage of localized states in comparison with extended modes would be insignificant. In this paper, experiments of total and inelastic transmission, photon cloud propagation, average photon path length, absorption near the input border, and coherent backscattering were performed, demonstrating the strong influence of the incidence angle over optical conductance, absorption near the input border and the enhancement factor, and width of the backscattering cone for the sample at higher NPs concentration [NPs] = 140×10^{10} NPs $\cdot$ mL $^{-1}$. We demonstrate that the transport of light in the low concentration sample behaves insensitively with respect to the incidence angle (internal reflection), as expected in the diffusive regime, while the high concentration sample shows a decrease of optical conductance and an increase of absorption near the input border. We remark that this anomalous behavior of the transport of light near the mobility edge with the internal reflection has been theoretically predicted by Barbosa *et al.* in disordered electronic systems [42] but has never been shown in optics. These results could open new avenues for the design and manufacture of more efficient

photonic devices based on strongly disordered optical media. For example, texturing of input surface, which increases the effective angle of incidence, would enhance notably the light-matter interaction (absorption) near the input border.

2. MATERIALS AND METHODS

A. Sample Preparation

TiO₂@Silica NPs with a homogeneous silica shell of ~40 nm thickness, synthesized by an improved strobe method [25,26], were dispersed in ethanol solution at 140×10^{10} NPs·mL⁻¹. For comparison, a sample with lower [NPs] in the diffusive regime [14×10^{10} NPs·mL⁻¹] [6] was also prepared.

B. Transmission Experiment

For all experiments, a continuous-wave (CW) He–Ne laser, model Uniphase 1125P (10 mW, 633 nm), linearly polarized with polarization perpendicular to the incidence plane, was used. Total transmission is measured with an integrating sphere placed in contact with the back of the sample (fused silica cuvette). The laser spot size on the cell was <0.5 mm. The laser beam's (He–Ne) incidence angles are 0°, 30°, 60°, and 70° with regard to the normal of the cuvette, which correspond to incidence angles into the sample of 0° (0 mrad), 19.07° (333 mrad), 34.47° (600 mrad), and 37.89° (661 mrad), respectively. The reflection coefficients at the interface of air–silica for incidence angles of 0°, 30°, 60°, and 70°, are ~3.5%, ~5%, ~16%, and ~28%, respectively. The specular reflection, measured at the interface of silica–sample, was less than 1% for all incidence angles (negligible). For the experimental setup, see Fig. 4 in Appendix A. The transmission coefficient ($T(d)$) is defined as the ratio between total transmitted flux and the incident flux, and it was determined as a function of slab thickness (d) [Fig. 1(a)].

C. Propagation Experiment

The intensity profile $I(x, y)$ of a probe beam (He–Ne laser) was measured for each incidence angle after propagating a distance $d \approx 2.3$ mm through the scattering medium. A CCD camera collected the image of the photon cloud at the sample output face. The diameter of the input probe beam is <100 μm full width at half-maximum (FWHM). In order to obtain meaningful statistics, a total of 30 images, collected for different input points and intensities, were recorded for each incidence

angle θ . For each incidence angle, the incident intensity entering the sample was corrected by the reflection coefficient at the air–silica interface (light entering the cuvette), which is ~3.5%, ~5%, ~16%, and ~28% for 0°, 30°, 60°, and 70°, respectively. For comparison, the propagation experiment was also performed for a sample with lower [NPs] = 14×10^{10} NPs·mL⁻¹ in the diffusive regime [6]. The experimental setup for the propagation experiment can be found in Fig. 5 of Appendix A.

D. Absorption Experiments

The macroscopic absorption length (l_{MA}) was determined from the exponential decay of the transmitted intensity $I_{TC} \propto \exp(-d/l_{MA})$ for large d using a very small solid detection angle (for experimental setup, see Fig. 7 in Appendix A). In order to measure the average photon path length (l_{eO}) and absorption near the input border as a function of the incidence angle, the incident light, reflected by the samples, was measured with and without dye (Nile blue) [27,43,44]. The Nile blue (Nib) concentration is 1.5×10^{-4} mol/L, which corresponds to a microscopic absorption length $l_{a(Nib)} \approx 335$ μm for 633 nm. We designated the ratio between the intensities reflected by the scattering medium with and without dye as the fraction of absorbed pumping (FAP). For this dye concentration, the macroscopic absorption length is $l_{MA(dye)} \leq 10$ μm. From the FAP measurements, we can estimate the behavior of the average photon path length before being reflected or backscattered (l_{eO}) and the absorption near the input border (≤ 10 μm depth) when the incidence angle is increased. For the experimental setup, see Fig. 6(f) in Appendix A.

E. Backscattering Experiment

For the measurement of coherent backscattering, the sample is illuminated through a beam splitter (BS) that reflects 50% of the laser intensity with a perpendicular polarization to the incidence plane. The light backscattered is collimated by a lens L₃ (25 mm focal length), and a CCD collects it. For the experimental setups, see Fig. 7 in Appendix A.

3. RESULTS AND DISCUSSION

A. Transmission Experiment

In order to study the transport of light as a function of the incidence angle, the transmission coefficient ($T(d)$) was determined for incidence angles (θ) of 0°, 30°, 60°, and 70°.

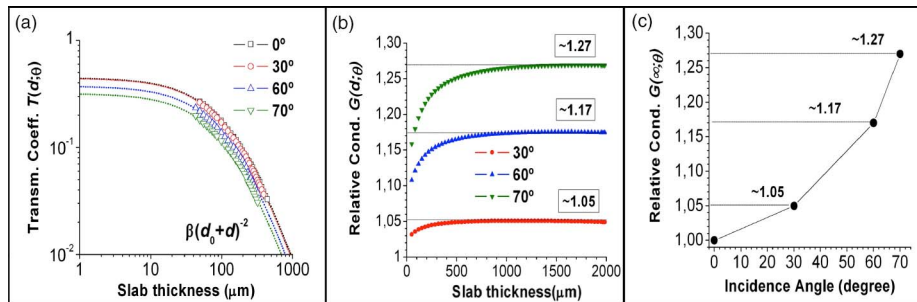


Fig. 1. For sample [140×10^{10} NPs·mL⁻¹], transmitted total intensity versus incidence angle. (a) Transmission coefficient for incidence angles θ of 0°, 30°, 60°, and 70° as a function of slab thickness (d). The black, red, blue, and green dotted lines represent the fitting $\beta(d_0 + d)^{-2}$ with experimental points for 0°, 30°, 60°, and 70°, respectively. (b) Relative conductance $G(d; \theta)$ as a function of d ; (c) asymptotic values of relative conductance $G(\infty; \theta)$ as a function of the incidence angle.

Figure 1(a) shows $T(d; \theta)$ as a function of slab thickness d for θ equal to 0° , 30° , 60° , and 70° . $T(d; \theta)$ can be fitted with a quadratic decay for all incidence angles $T(d; \theta) \propto \beta(d_0 + d)^{-2}$, which would indicate localization transition [2,6,12]. d_0 is an experimental parameter introduced by van der Mark *et al.* [45]. Owing to the light reflection at the interface of air–silica (polarization perpendicular to incident plane), $T(d; \theta)$ tends to present different values for depth $d = 0$ ($T(0; \theta)$), showing lower $T(0; \theta)$ values for incidence angles of 60° and 70° . The $T(d; \theta)$ experimental points were corrected by scaling with the reflection coefficients at the interface of air–silica measured for each incidence angle. After $T(d; \theta)$ correction for reflection at the interface of air–silica, we extracted the derivative of $(T(d; \theta))^{-1}$, $\partial(T(d; \theta))^{-1}/\partial(d)$, from $T(d; \theta) = \beta(d_0 + d)^{-2}$ fittings for each incidence angle. For negligible absorption, the transport mean free path ($l_T(d; \theta)$) is proportional to the inverse of the above derivative, $\partial(T(d; \theta))^{-1}/\partial(d) \propto [l_T(d; \theta)]^{-1}$. In Fig. 1(b), the ratio $[\partial(T(d; \theta))^{-1}/\partial(d)]/[\partial(T(d; 0^\circ))^{-1}/\partial(d)]$, which we denote as relative conductance with regard to the normal incidence ($G(d; \theta)$), is plotted as a function of slab thickness. Notice that for negligible absorption, $G(d; \theta)$ would represent effectively the inverse of the normalized conductance with regard to the normal incidence, since the conductance is proportional to the transport mean free path. For very large $d \rightarrow \infty$, $G(d \rightarrow \infty; \theta)$ tends to be an asymptotic value different for each incidence angle. This asymptotic value ($G(\infty; \theta)$) increases as the incidence angle is increased. Figure 1(c) shows the $G(\infty; \theta)$ increase when the incidence angle is increased. This fact might be explained through an increase of the internal reflection as the incidence angle is increased, which in turn

would lead to an increase of the density of localized states near the input border (superficial localized states) [42], i.e., an increase of localization near the input border. Notice that for a perpendicular polarization with respect to the incidence plane, the internal reflection increases continually as the incidence angle increases. Consequently, those photons with perpendicular polarization with regard to the incidence plane would be localized (preferably near the input surface) when the incidence angle is increased ($\theta > 0^\circ$).

From the above result, a decrease of optical conductance is inferred as the incidence angle is increased. Nevertheless, we must highlight that the data could be potentially affected by absorption, which would yield an inaccurate relative conductance, $G(\infty; \theta)$. Additionally, although we have carefully measured the residual stray light, the $T(d; \theta)$ values, extrapolated for large d by fitting, could be lightly spoiled by it. Therefore, in order to corroborate the above results (extrapolation for large d), an additional experiment of propagation was performed.

B. Propagation Experiment

The intensity profile of a Gaussian probe beam was collected for each incidence angle after propagating a distance $d \approx 2.3$ mm through the sample. In order to corroborate the asymptotic values of the relative conductance $G(\infty; \theta)$, determined by extrapolation from the transmission experiment, the integrated intensity profiles ($I(\theta) = \int I(x, y) dx dy$) were determined for each incidence angle θ . $I(\theta)$ values were corrected by the reflection at the input interface of air–silica. In Fig. 2(a), $I(0^\circ)/I(\theta)$ ratios, which would represent the relative conductance $G(\infty; \theta)$ for a negligible absorption, are plotted as a

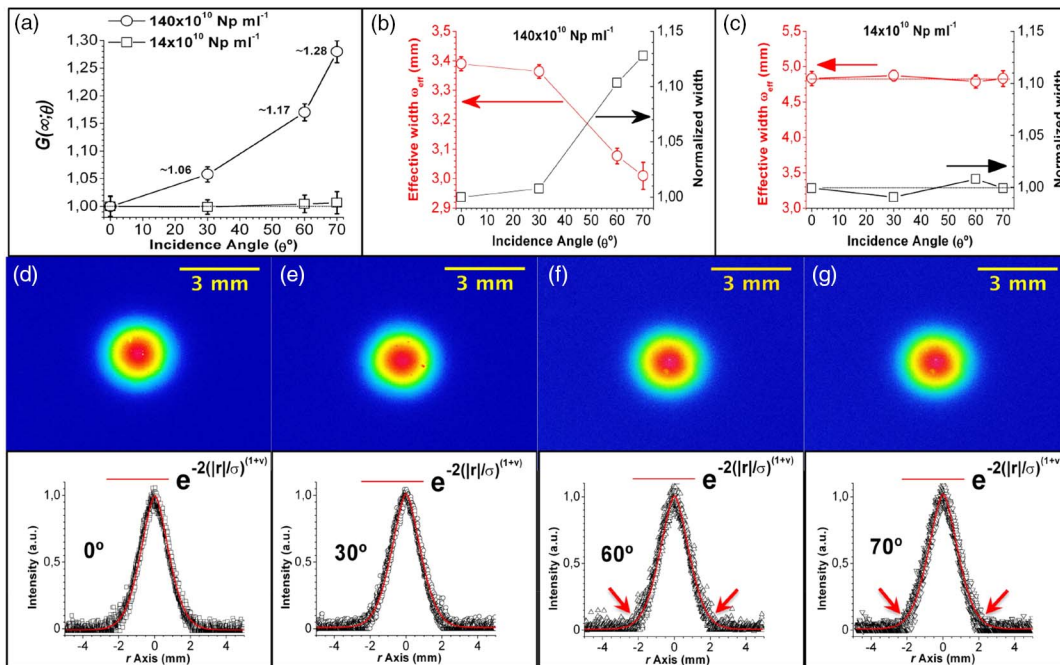


Fig. 2. Measurement of intensity profiles at the sample output face. (a) For $140 \times 10^{10} \text{ NPs mL}^{-1}$ (localization) and $14 \times 10^{10} \text{ NPs mL}^{-1}$ (diffusive regime), $G(\infty; \theta) = I(0^\circ)/I(\theta)$ versus incidence angle. (b) For $140 \times 10^{10} \text{ NPs mL}^{-1}$, (left, red) ω_{eff} and (right, black) the relative effective width (normalized width) versus incidence angle; (c) for $14 \times 10^{10} \text{ NPs mL}^{-1}$ (diffusive), (left, red) ω_{eff} and (right, black) the relative effective width (normalized width) are also plotted as a function of the incidence angle. The error bars are the statistic standard deviation of relative intensity and effective width (ω_{eff}). For $140 \times 10^{10} \text{ NPs mL}^{-1}$ (localization), normalized intensity profiles for incidence angles of (d) 0° , (e) 30° , (f) 60° , and (g) 70° . Red arrows point quicker decay for large r . The intensity profiles are fitted to $\exp(-2(|r|/\sigma)^{1+\nu})$ (red solid lines), where $0 < \nu < 1$.

function of the incidence angle. $G(\infty; \theta)$ shows a behavior similar to that extracted from the total transmission experiment. For incidence angles of 0° , 30° , 60° , and 70° , normalized intensity profiles are displayed in Fig. 2(d)–2(g), respectively. The intensity profiles are not Gaussian; they could be fitted with an $\exp(-2(|r|/\sigma))^{1+\nu}$ function, where r is the radial distance of the beam center and $0 < \nu < 1$. Notice that the $\exp(-2(|r|/\sigma))^{1+\nu}$ function represents the overlap of the Gaussian and Poisson distributions, which is consistent with the localization transition regime (localized and extend modes coexisting). Notice that at localization, strong photon correlation at (x, y, d) emerges [40,46]. Therefore, photons from different points of the scattering medium must be strongly uncorrelated (Poisson law).

For the incidence angles of 60° and 70° , the intensity (profile) decreases more quickly for large r (red arrows pointing in Figs. 2(f) and 2(g); 60° and 70°) and, for r near zero (cusp) the intensity profile adopts an acute form (discontinuous derivative), i.e., the intensity profile adopts a triangular shape. This effect could be caused by an increase of absorption near the input border when the incidence angle is increased, which in turn, would be originated by an increase of the density of superficial localized states. Notice that the intensity for large r must represent those photons with longer paths, which would be those photons previously localized near the input border, since localization must increase near the input border [39,40]. For each incidence angle, the confinement of the beam at the output plane is quantified by the inverse participation ratio

$$P \equiv \left[\int I(x, y)^2 dx dy \right] / \left[\int I(x, y) dx dy \right]^2 \\ = 1/\pi \left[\int I(r)^2 dr \right] / \left[\int I(r) dr \right]^2,$$

which has units of inverse area, and an effective width $\omega_{\text{eff}} = P^{-1/2}$. Figure 2(b) (left) shows the effective width as a function of the incidence angle, revealing an ω_{eff} decrease as the incidence angle is increased above 30° . Figure 2(b) (right) shows the relative effective width with regard to the normal incidence, $\omega_{\text{eff}}(0^\circ)/\omega_{\text{eff}}(\theta)$ (normalized width). For 30° , ω_{eff} decreases less than 1%, which is within the measurement error. However, a significant ω_{eff} decrease is observed for 60° and 70° . This ω_{eff} decrease is associated with the quicker decay of the intensity profile at large r when the incidence angle is increased. For a negligible absorption, ω_{eff} is proportional to the conductance at large depth (~ 2.3 mm). Therefore, if $\omega_{\text{eff}}(0^\circ)/\omega_{\text{eff}}(30^\circ) \approx 1$, then for 30° and large depth $\rightarrow \infty$ (~ 2.3 mm), the conductance $\omega_{\text{eff}}(30^\circ)$ should be equal to the conductance for 0° $\omega_{\text{eff}}(0^\circ)$. Thus, let us introduce the following conjecture. For an incidence angle θ , the conductance for large depth, $\omega_{\text{eff}}(\theta)$, should correspond to the conductance at 0° , i.e., $\omega_{\text{eff}}(\theta) = \omega_{\text{eff}}(0^\circ)$. This would imply that, for a negligible absorption (noninelastic scattering), the conductance for large depth, ω_{eff} , should not change as a function of the incidence angle, i.e., the density of localized states away from the input border must be insensitive to the incidence angle. Moreover, a ω_{eff} decrease with the incidence angle would be directly related to an appreciable increase of the losses of light (by absorption) near the input border, which would be caused by an increase of localization

near the input border (increases of the light-matter interaction). This can be interpreted as the fact that, for a negligible absorption, an increase of the density of superficial localized states (increases of localization near the input border), when the incidence angle is increased, would induce an increase of the total density of localized states throughout the sample. However, the density of localized states for large depth (away from the input border) must remain unaltered. Notice that for large depths $\rightarrow \infty$, the influence of the input surface (internal reflection) becomes insignificant.

For comparison, the propagation experiment was also performed for a sample in the diffusive regime with lower $[\text{NPs}] = 14 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$ [6]. Figures 2(a) (open square) and 2(c) reveal, as expected, that both the integrated intensity ($I(\theta)$) and effective width (ω_{eff}), respectively, are insensitive to the incidence angle.

C. Absorption Experiments

From the latter results, an increase of absorption near the input border was proposed. In order to estimate the influence of the incidence angle on absorption, the transmitted intensity ($I_{\text{TC}}(d; \theta)$) was measured as a function of slab thickness for large d (between 100 and 400 μm) using a very small solid detection angle. The macroscopic absorption length (l_{MA}) can be determined from the inverse slope (log scale) of the exponential decay $\exp(-d/l_{\text{MA}})$ [45]. An $l_{\text{MA}} \approx 104 \pm 2 \mu\text{m}$ was found for all incidence angles, revealing that l_{MA} for large d (away from the input border) is insensitive to the incidence angle (Appendix A). This can be interpreted as the light-matter interaction away from input border remaining unaltered when the incidence angle increases. In order to estimate the dependence of the conductance and absorption near the input border on the incidence angle, FAP measurements were performed as a function of the incidence angle. For the dye concentration used in this experiment [$1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$], an effective macroscopic absorption length $l_{\text{MA(dye)}} \leq 10 \mu\text{m}$ is estimated. Thereby, the absorption of reflected light should come from a layer (near the input surface) with thickness shallower than $10 \mu\text{m}$ (Appendix A). From the FAP values, we can estimate the average photon path length (l_{eO}) inside the scattering medium before being backscattered $l_{\text{eO}} \approx l_{\text{a(Nib)}} \times \ln(\text{FAP})$ [27,43,44], which would yield us an estimate of the increase of light confinement near the input border ($\leq 10 \mu\text{m}$ depth). An increase of the FAP value is observed as the incidence angle is increased [Fig. 6(g), Appendix A], revealing an increase of l_{eO} and absorption near the input border as the incidence angle is increased. The latter can be understood as an increase in the incidence angle provoking an increase in the density of superficial localized states by the increase of the internal reflection [42]. In turn, an increase in the density of superficial localized states leads to an increase of the light-matter interaction [1,6], which would result in an increase of absorption ($(l_{\text{In0}})^{-1}$) and refractive index (n_{eff0}) near the input border. Of course, l_{In0} must be still longer than the microscopic coherence length, $\xi_{\text{Coh}} \leq l_{\text{In0}}$, for the absorption not to dominate the localization phenomenon. For comparison, FAP measurements were also performed for a sample in the diffusive regime with lower $[\text{NPs}] = 14 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$ [6], revealing that the FAP value is insensitive to the incidence angle [Appendix A, Fig. 6(g)].

In the above experiments, we show a decrease of transmitted intensity and infer an increase of localization and absorption near the input border as the incidence angle is increased. This fact was associated with an increase of the density of localized states near the input surface, which in turn was attributed to a large increase of the internal reflection (input border) felt by the coherently backscattered photons (previously localized), due to the enhancement of the effective refractive index near the input border. Therefore, the determination of this internal reflection, as a function of the incidence angle, becomes imperative in order to confirm our hypothesis.

D. Backscattering Experiment

In order to determine experimentally the effective internal reflection felt by the coherently backscattered photons (IR), the intensity of the backscattering cone was measured as a function of the incidence angle. Figures 3(a)–3(d) show the backscattering cone for incidence angles of 0° (0 mrad), 30° (524 mrad), 60° (1047 mrad), and 70° (1222 mrad), respectively. The specular reflection measured at the interface of the silica-sample for the photons that enter the sample is <1% for all incidence angles. From the intensity of the backscattering cone, we extracted the effective internal reflection felt by the coherently backscattered photons (previously localized) at the interface of sample-silica (photons coming out of the sample). Notice that the backscattering cone must represent those photons previously localized.

The background intensity, represented by the red solid lines [Figs. 3(a)–3(d)], was determined by calculating the internal reflection (Fresnel's equations) for the incoherently backscattered photons at the interface of silica–air (Appendix A). The internal reflection at the interface of sample-silica must be negligible for the incoherently backscattered photons (<1%), since the refractive indexes of sample and silica felt by these photons would be very close (1.53 and 1.45). The intensity of backscattered light was scaled by the reflection coefficients at the input interface of air–silica (light entering the cuvette), which are ~3.5%, ~5%, ~16%, and ~28% for 0°, 30°, 60°, and 70°, respectively. The intensities of the backscattering cones were also rescaled by the internal reflection at the silica–air interface (photons coming out of the cuvette in the exact opposite direction). Figure 3(e) (left, red) shows the intensity of the backscattering cone (I_{CBC}) and (right, black) IR (%) as a function of the incidence angle. We calculated IR for each incidence angle, $IR(\theta)$, by the expression $IR(\theta) = 1 - I_{CBC}(\theta)/I_{CBC}^*$, where $I_{CBC}(\theta)$ and I_{CBC}^* are the intensity of backscattering cone measured for each incidence angle θ and the ideal intensity for null internal reflection, respectively. The internal reflection for the coherently backscattered photons at normal incidence ($IR(0^\circ) \approx 3\%$) was determined considering an effective refractive index for depth ~ 0 of ~ 2 (Appendix A) [6]. From $IR(0^\circ) \approx 3\%$, we can determine I_{CBC}^* and, consequently, $IR(\theta)$ for the other incidence angles. $IR(\theta)$ values, determined for θ of 0°, 30°, 60°, and 70° are ~3%,

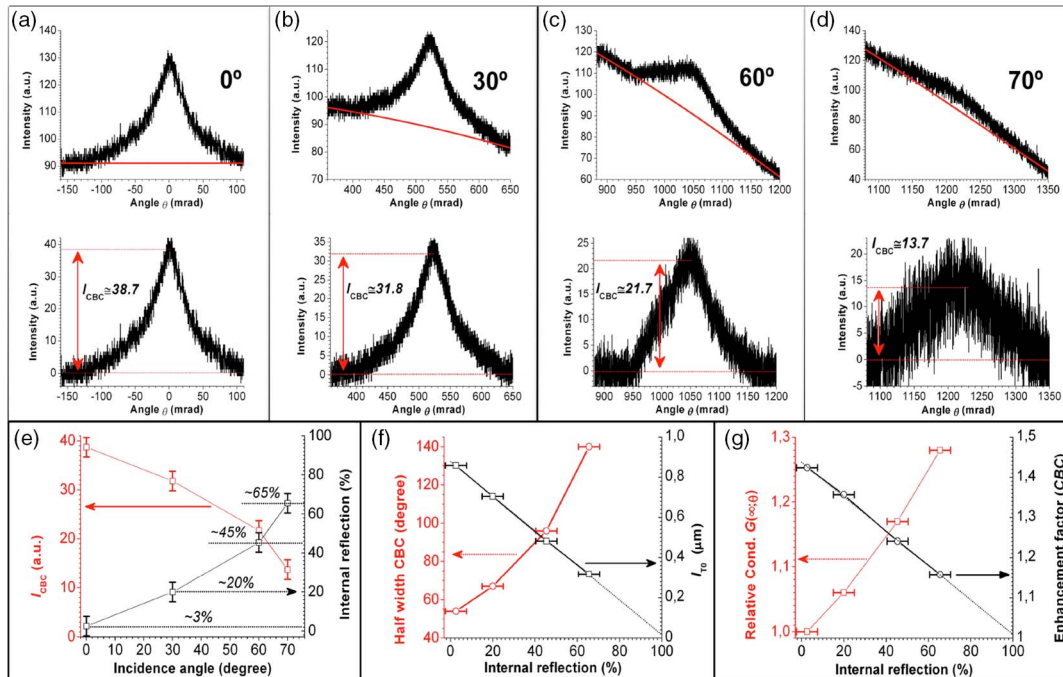


Fig. 3. For 140×10^{10} NPs · mL⁻¹ (localization regime), coherent backscattering cones for incidence angles of (a) 0°, (b) 30°, (c) 60°, and (d) 70°. The red solid lines represent the background intensity (incoherently backscattered photons), taking into account the internal reflection at the interface of silica–air (light coming out of the cuvette). The coherent backscattering cones obtained by subtraction of the background intensity are shown below each graph. (e) (Left, red) I_{CBC} and (right, black) IR (%) as a function of the incidence angle; (f) (left, red) half-width of backscattering cone and (right, black) l_{T0} as a function of IR (%); (g) (left, red) asymptotic values of relative conductance ($G(\infty; \theta)$), extracted from the transmission and propagation experiments, and (right, black) enhancement factor of backscattering cone as a function of IR (%). The black dotted lines in (f) and (g) represent linear fittings with the experimental points. Error bars correspond to the standard deviation of the intensity of the backscattering cone (I_{CBC}) and the calculated IR (%).

~20%, ~45%, and ~65%, respectively, which are considerably higher than the specular reflection measured for the photons that enter the sample (<1%) in the exact opposite direction. This indicates a nonreciprocal propagation of light, i.e., mirror-symmetry (parity-symmetry) breaking. Notice that this large increase in the internal reflection undergone by the photons leaving the sample (coherently backscattered) would only be possible if the effective refractive index is largely enhanced. For a classical refractive index (1.53), the internal reflection for the photons leaving the sample (sample-silica interface) would be <1% for both polarizations and all incidence angles. We remark that absorption cannot cause such a decrease of the intensity of the backscattering cone, since the intensity decrease for the backscattered light with dye (absorption experiment near the input border, $l_{MA(dye)} \leq 10 \mu\text{m}$) for 0° and 70° is 10% and 32%, respectively. Therefore, without dye ($l_{MA} \approx 104 \mu\text{m} > 10 \times l_{MA(dye)}$), the intensity losses (by absorption) of backscattered light should be considerably lower (<3%) for all incidence angles, which is within the measurement error. A few pioneering theoretical and experimental studies have addressed the mirror-symmetry breaking in photonic crystal cavities [47–49]; however, no experimental evidence has been reported to date in a 3D disordered optical medium. This phenomenon can be understood as the photons entering the sample feel a classical refractive index, but once they are localized, these photons feel an enhanced refractive index due to the successive elastic polarization of valence electrons to virtual states within the localized states. Figure 3(f) shows (left, red) the half-width of backscattering cone and (right, black) the transport mean free path (l_{T0}), extracted by the half-angle of the backscattering cone [50], as a function of IR (%). The width of the backscattering cone increases monotonically as the incidence angle is increased, which is different from what is expected for a classical diffusive medium where l_{T0} is insensitive to the incidence angle. l_{T0} shows a decrease as IR increases, tending to be zero for $IR \rightarrow 100\%$. A simple model for the internal reflection was taken into account for l_{T0} correction (Appendix A) [51,52]. l_{T0} values range from $\sim 0.85 \mu\text{m}$ down to $0.3 \mu\text{m}$, which represent $kl_T \sim 3\text{--}8 > 1$. Note that $kl_T \sim 1$ [8] is a general theoretical criterion for a complete halt of transport (complete localization). However, a clear criterion (kl_T) is lacking for the critical regime of localization transition. This is particularly true in a disordered optical medium composed of a colloidal suspension ($\text{TiO}_2/\text{Silica NPs}$), where the interaction between scatterers (repulsion) due to the electric field (ζ -potential = -75 mV) provided by the silica shell [53] can lead to certain correlations in scatterers' positions. For a filling fraction of 10.6% [$140 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$], the mean separation between the scatterers is smaller than their size, which implies a strong interaction between the scatterers. Additionally, the repulsive force between the particles and their length range depends strongly on their size, whose polydispersity is 25%. In this way, an inhomogeneous distribution of scatterer positions should emerge at microscopic scale, leading to micrometric regions with kl_T values that are lower and other regions with higher values than the averaged kl_T value determined experimentally. Thereby, owing to the inhomogeneity at microscopic scale, localized and extended modes, coming from

different regions with kl_T values lower and higher than unity, respectively, can coexist in the same sample. This picture is what we have called in our previous works the localization transition regime [6,7,24,43,54]. In this way, the average kl_T value, extracted from the coherent backscattering experiment, would not provide a definitive criterion for the critical phase of localization transition. Furthermore, an abrupt phase transition from diffusive to localization regime, when scatterers' concentration is increased (disordered increase), would be highly improbable, since for a realistic sample with scatterers highly concentrated (strong correlations in the scatterers' positions), kl_T should cease to be homogeneous at microscopic scale.

Figure 3(g) (left, red) shows $G(\infty; \theta)$ values, determined from transmission and propagation experiments, and (right, black) the enhancement factor of backscattering cone as a function of IR (%). Notice that the enhancement factor tends to be 1 for $IR \rightarrow 100\%$, which was to be expected. These values of enhancement factor are considerably lower than expected for a linearly polarized probe beam (~ 1.8). This effect can be explained by: (i) the effective refractive index felt by the coherently backscattered photons (previously localized) is considerably higher than that felt by the incoherently backscattered photons (nonlocalized photons), which leads to a higher internal reflection for the coherently backscattered photons; (ii) the percentage of coherently backscattered photons with orthogonal polarization with regard to the original polarization could increase as the incidence angle is increased. We do not have a clear interpretation for this possible change of polarization. This could be explained by an anomalous nonlinear increase of refractive index, due to the intensity increasing (energy increase) within the localized states during the residence time of localized photons [43]. The latter would give rise to a phase shift that continuously increases during the photon residence time (τ_{eO}). This phase accumulation can lead to interference breaking, emitting photons away from the localized state. This nonlinear increase of the refractive index in a localized state (closed loop path) would provoke an elliptic polarization, much like the Pockels effect. A similar nonlinear phenomenon (disordered electronic media) was theoretically addressed by Buttiker and Moskalets [55], who proposed that when the energy of the localized state changes, the localized state can emit nonequilibrium electrons and holes propagating away from the localized state within the edge state, which acts similar to a waveguide. A detailed polarization study of the backscattering cone is called for, in order to determine the polarization of the coherently backscattered photons and its relationship with the incidence angle. The increase of localization with the incidence angle near the input border could be also interpreted as photons from superficial localized states being emitted by nonlinear effects (nonequilibrium) [43,55] can be again trapped in another superficial localized state, due to the increase of internal reflection. This latter implies that the density and residence time (Q factor) of superficial localized states would increase as internal reflection (incidence angle) increases, which can be inferred from the theoretical predictions of Mirlin [39,40] and Barbosa *et al.* [42] in disordered electronic media. Notice that an increase of the internal reflection with incidence angle would be remarkable, mainly for the coherently backscattered

photons (previously localized), due to the enhanced refractive index that these photons would feel. For the incoherently backscattered photons, this effect would be considerably lower, since such photons would feel a classical refractive index. This means that the strong influence of the incidence angle over localization near the input border (conductance, absorption, refractive index), inferred from the above experiments, would only be appreciable if the percentage of localized photons is high (system is at localization transition), such that the conductance is strongly dependent on the density of localized states. Moreover, the effective refractive index would be largely enhanced near the input border, which in turn, would lead to an internal reflection strongly dependent on the incidence angle. In the diffusive regime, the conductance, absorption, and refractive index near the input border are insensitive to the incidence angle. From the above results and ideas, we could infer that the dependence of the transmitted intensity (conductance) with the incidence angle can be described through the transport of light near the input border. The latter could be interpreted as the dependence of the light transport on the incidence angle being determined by the superficial localized states. Notice that, away from the input border, the mean reflection at the border of a hypothetical volume with dimensions around the localization length (ζ_L) would remain unchanged, equal to zero, as the incidence angle is increased. Thereby, the density of localized states (away from the input border) should remain unaltered. We remark that the above experimental results contradict the theoretical prediction of Skipetrov and van Tiggelen [56] that there is a decrease of localization near the border. Their conclusion is a result of the assumption that near the boundaries, the waves could easily escape from the sample, reducing the probability of interference effects. However, we think that the important parameter for analyzing should not be the whole sample volume, but a volume with dimensions around the localization length, ζ_L , where the photons are localized. Thereby, the probability of escaping from a hypothetical volume (ζ_L dimensions) located completely within the sample would be higher than from a superficial hypothetical volume where the input surface forms part of this volume, since the internal reflection at the borders of a hypothetical volume completely within the sample is always equal to zero.

4. CONCLUSION

Core-shell TiO_2 @Silica NPs at $140 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$ in an ethanol solution allowed us to study the strong influence of the incidence angle on the transport of light at localization transition. We remark that, owing to the scatterers' interaction (mean spacing < size) and its size dependence, an inhomogeneous scatterers' distribution at microscopic scale should emerge, which can sustain the critical regime of localization transition (localized and extended modes coexisting). A decrease of conductance (localization increase) and an increase of absorption are reported near the input border as the incidence angle is increased. We remark that the values of relative conductance for 60° and 70° , extracted from the above experiments, could be potentially affected by absorption, which would yield inaccurate values. The measurement of the intensity of the backscattering cone allowed us to determine the

effective internal reflection felt by the coherently backscattered photons. From the experimental results, we inferred that an increase of the internal reflection (incidence angle) must provoke an increase of the density and residence time (Q factor) of superficial localized states, which is reflected in an increase of localization and absorption near the input border. The specular reflection at the interface of silica-sample, measured for the photons that enter the sample, is considerably lower than the effective internal reflection determined for the coherently backscattered photons in the exact opposite direction, which indicates a breaking of the mirror symmetry (parity symmetry). This opens a way to manufacture an all-optical diode. The results shown in this work could present important technological applications. For example, the texturing of input surface (increase of the effective incidence angle), which must lead to an enhancement of localization and absorption near the input border, could open an avenue for the design and development of photonic devices based on strongly disordered optical media.

APPENDIX A

A1. Materials

Ethanol of high purity for liquid chromatography with spectroscopic grade purity was supplied by MERCK, tetra-ethyl-ortho-silicate (TEOS) was supplied by Sigma-Aldrich, and the ammonia pro analysis was supplied by MERCK. The TiO_2 with a rutile crystal structure was acquired from DuPont Inc. (R900). The TiO_2 grains have an average particle diameter of 410 nm with a polydispersity of 25%. TiO_2 NPs were coated with a silica shell of ~ 40 nm thickness via the Stöber method. In the first stage, 5 g of TiO_2 NPs was dispersed in 500 mL of ethanol. This suspension was placed in an ultrasound bath for 20 min to disperse the particles, and 6.67 mL of ammonia and 10 mL of TEOS were added. The TEOS and commercial ammonia (NH_4OH 28%–30%) were added alternately in 100 portions of 100 and 220 μL , respectively. The synthesized TiO_2 @Silica NP suspension was rota-evaporated, dried in an oven at 70°C for 2 h, and redispersed in ethanol at $140 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$, equivalent to a filling fraction of 10.6%. Another sample with lower NPs concentration $14 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$ (diffusive regime) was also prepared. The ζ -potential value of the core-shell TiO_2 @Silica NPs dispersed in ethanol, calculated from the electrophoretic mobility using the Henry's approximation, was -75 mV, which implies appreciable and long-range repulsive forces between scatterers.

A2. Measurement of Transmission Coefficient

In order to study the transmitted total intensity for incidence angles of 0° , 30° , 60° , and 70° , the transmission coefficient was measured as a function of slab thickness for each incidence angle. The transmission coefficient is defined as the ratio between the total transmitted flux and the incident flux. The transmitted total intensity is measured with an integrating sphere placed in contact with the back of the cell. Figure 4(a) shows the schematic diagram of this experimental setup. A laser beam (He-Ne, 633 nm) passed through a positive lens L_1 (200 mm focal length), in order to obtain the focus with its waist near the pin-hole PH (600 μm diameter). Another lens, L_2 (50 mm focal length), was positioned 150 mm away from PH, in order to focus the beam on the cell, FF. The spot size on the input face

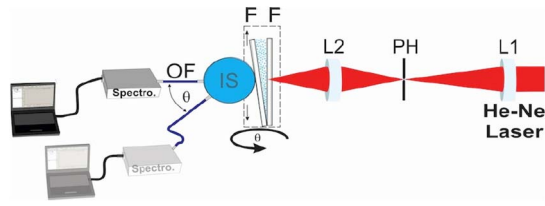


Fig. 4. Schematic diagram of the experimental setup for determination of transmission coefficient. L1 and L2, lens; PH, pinhole; F + F, cell consisting of two optical flat (fused silica) mounted on a translation stage; IS, integrating sphere is placed in contact with the back cell; OF, optical fiber to collect the light in the spectrometer. An He-Ne laser beam with perpendicular polarization with regard to the incidence plane is introduced at different incidence angles, θ , with regard to the normal incidence (0° , 30° , 60° , 70°), which correspond to incidence angles into the sample of 0° (0 mrad), 19.07° (333 mrad), 34.47° (600 mrad), and 37.89° (661 mrad), respectively.

of the sample is less than 0.5 mm. The signal was collected through a multimode optical fiber (OF) (200 μm), coupled to a spectrometer HR4000 UV-VIS (Ocean Optics) with a 0.36 nm spectral resolution (FWHM). A study of the transmission coefficient for incidence angles θ of 0° , 30° , 60° , and 70° was performed as a function of slab thickness d . The beam polarization is perpendicular to the incident plane. The reflection coefficients at the air-silica interface for incidence angles of 0° , 30° , 60° , and 70° , are $\sim 3.5\%$, $\sim 5\%$, $\sim 16\%$, and $\sim 28\%$, respectively. The specular reflection, measured at the silica-sample interface, was less than 1% for all incidence angles. The transmission coefficient ($T(d; \theta)$) can be fitted with a $\beta(d_0 + d)^{-2}$ function for all incidence angles and, for normal incidence, it tends to be ~ 0.45 at $d = 0$. This effect can be explained through two factors: (i) the internal reflection at the output air-silica interface (cuvette), (ii) the light collection geometry of the integrating sphere. Notice that the scattering medium is contained in a fused silica cell. Thereby, an important part of transmitted light is reflected at the silica-air output interface. Additionally, the distance from the sample-silica interface to the entrance aperture of integrating sphere is 6–6.5 mm, and the diameter of the entrance aperture of the integrating sphere is ~ 18 mm. Thereby, the collection angle of the integrating sphere for light coming from the interface of silica-air is 55° – 60° with regard to the normal. Therefore, the collected intensity (coming out of the sample-silica interface) must come from angles less than $\sim 30^\circ$ (with respect to the perpendicular to the cell surface), due to the light refraction at the output interfaces of sample-silica and silica-air.

The total intensity ($T(d)$) that is collected can be expressed by the Eq. (A1). ϑ is the collection angle with respect to the perpendicular to the cell surface, ϑ_1 is the maximum collection angle, and $f(\vartheta)$ is the angular dependence of the transmitted intensity. For an ideal case, ϑ_1 is 90° (almost all scattered power is collected); however, in our case, ϑ_1 is $\sim 30^\circ$, as stated above. From Eq. (A1), the quadratic decay of $T(d)$ can be determined if it would be integrated over all angles (0° – 90°)

$$T(d) = \beta^* (d_0 + d)^{-2} \left[2 \int_0^{\vartheta_1} f(\vartheta) d\vartheta \right], \quad (\text{A1})$$

$$\beta = \left[2 \int_0^{\vartheta_1} f(\vartheta) d\vartheta \right] \beta^*. \quad (\text{A2})$$

If β is defined as in Eq. (A2), it implies that β values must be equal for both cases: ideal (0° – 90°) and our collection (0° – 30°). Notice that, for $d \gg d_0$, $T_{\vartheta_1}(d) = T_{90^\circ}(d) = \beta/d^2$. However, for ideal collections, d_0 must approximately satisfy the relationship [Eq. (A3)]. Notice that, for $d = 0$, $T_{\vartheta_1}(0) = \beta/(d_0^{\vartheta_1})^2$ and, for the ideal case ($\vartheta_1 = 90^\circ$), $T_{90^\circ}(0)$ must tend to unity. $T_{30^\circ}(0)$ can be expressed by Eq. (A4), where $T_{\parallel}(\vartheta)$ and $T_{\perp}(\vartheta)$ are the transmission coefficients at the silica-air interface for parallel and perpendicular polarizations, respectively. Thereby, $T_{30^\circ}(0) \approx 40^\circ/90^\circ$, where 40° is the angle of total internal reflection at the silica-air interface

$$d_0^{90^\circ} = d_0^{30^\circ} \times \sqrt{T_{30^\circ}(0)}, \quad (\text{A3})$$

$$T_{30^\circ}(0) = \int_0^{30^\circ} \left(\frac{T_{\parallel}(\vartheta) + T_{\perp}(\vartheta)}{2} \right) \times \cos \vartheta d\vartheta \approx 0.45 - 0.5 \approx \frac{40^\circ}{90^\circ}. \quad (\text{A4})$$

In this way, for the configuration used in our experiment, $T(d \rightarrow 0; \theta)$ should tend to be around 0.45–0.5 for depth of 0, which corresponds approximately to the value observed in the experiments. For incident angles of 60° and 70° , the transmission coefficient tends to be values appreciably lower than expected, which is the result of the losses of intensity by the reflection at the input interface of air-silica (light entering the cuvette).

A3. Propagation Experiment

The intensity structure of a probe beam was studied after propagating a distance of ~ 2.3 mm through the samples. Figure 5 shows a schematic diagram of the experimental setup for this study. The linearly polarized probe beam (He-Ne laser) passed through a positive lens L1 (200 mm focal length) in order to obtain the focus with its waist near the pinhole PH (600 μm diameter). Another lens, L2 (38 mm focal length), was positioned 250 mm away from PH, in order to focus the beam on the cell, CV. The spot size on the input face of the sample is less than 100 μm . Neutral density filters were used to attenuate the beam intensity (He-Ne). The cell consisted of two optical flats (fused silica, 3.2 mm thickness) separated by ~ 2.3 mm. In order to reduce the stray light, a metallic

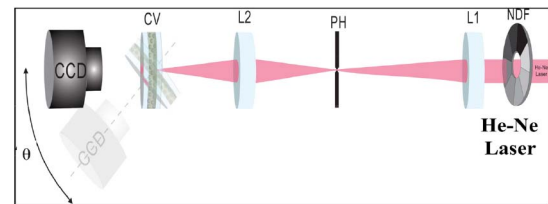


Fig. 5. Schematic diagram of the experimental setup for determination of the intensity profile after propagating through samples. L1 and L2, lens; PH, pinhole; CV, fused silica cuvette of ~ 2.3 mm optical pathlength; CCD, camera; NDF, neutral density filter. At different angles of incidence, θ (0° , 30° , 60° , 70°), an He-Ne laser beam is introduced with perpendicular polarization with regard to the incidence plane.

film with an aperture of ~ 5 mm diameter, through which the probe beam enters, is placed on the substrate at the silica-sample input interface. A CCD camera collected the images of probe beam at the output face. The probe beam was introduced at incidence angles of 0° , 30° , 60° , and 70° . The beam polarization is perpendicular to the incident plane. In order to obtain meaningful statistics, a total of 30 images, collected for different input points and intensities, were recorded for each incidence angle. The integrated intensity profiles ($I(\theta) = \int I(x, y) dx dy$) were determined for each incidence angle θ . For negligible absorption, the ratio of $I(0^\circ)/I(\theta)$ must correspond to $G(\infty; \theta)$ after correction of the losses of intensity by the reflection at the air-silica input interface. When $d \rightarrow \infty \gg d_0$, the asymptotic value of the relative conductance $G(\infty; \theta)$ is approximately equal to the $I(0^\circ)/I(\theta)$ ratio, since

$$\frac{l_T(d; 0^\circ)}{l_T(d; \theta)} = \frac{\frac{\beta(0^\circ)}{2(d+d_0(0^\circ))}}{\frac{\beta(\theta)}{2(d+d_0(\theta))}} \approx \frac{\beta(0^\circ)}{\beta(\theta)};$$

$$\frac{I(0^\circ)}{I(\theta)} \approx \frac{T(d \rightarrow \infty; 0^\circ)}{T(d \rightarrow \infty; \theta)} \approx \frac{\beta(0^\circ)}{\beta(\theta)}.$$

For comparison, the propagation experiment was also performed for a sample in the diffusive regime with lower $[\text{NPs}] = 14 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$. As was expected, both the integrated intensity ($I(\theta)$) and effective width (ω_{eff}) are insensitive to the incidence angle. This is because the transport of light in the diffusive regime must be insensitive to the angle of incidence.

A4. Absorption Measurements

Figure 6(a) shows a schematic diagram of the experimental setup for the measurement of the macroscopic absorption length (l_{MA}) at different angles of incidence. The laser beam (He-Ne) passed through a positive lens L_1 (200 mm focal length) in order to obtain the focus near the sample surface (silica sample input interface). The cell consisted of two optical flats (fused silica, 3.2 mm thickness), F, joined in a wedge and, therefore, the slab thickness depends on the height of the laser beam focus at the cell. In order to measure the absorption, the transmitted intensity ($I_{\text{TC}}(d)$) for large d was measured as a function of slab thickness for four different angles of incidence (0° , 30° , 60° , and 70°), using a very small solid detection angle. The laser spot size on the cell was < 0.5 mm. In order to collect a very small solid angle, a pinhole PH_1 (600 μm diameter) was positioned 20 mm away from the cell. Another pinhole, PH_2 (1200 μm diameter), was also positioned 80 mm away from PH_1 . Yet another lens, L_2 (50 mm focal length), allowed for focalization onto the OF. The multimode OF (200 μm) was coupled to a spectrometer HR4000 UV-VIS (Ocean Optics) with a 0.36 nm spectral resolution (FWHM). Notice that, for a very small solid detection angle and large d , transmitted intensity should decay exponentially, $\exp(-d/l_{\text{MA}})$. In order to reduce the stray light, the fused silica plates (50 mm diameter) that form the wedge cuvette, were glued with opaque silicone glue. The stray light has been measured for all samples at large slab thickness (~ 1 – 2 order lower than signal), and it was subtracted from the I_{TC} signal for each incidence angle. Figures 6(b)–6(e) show the exponential decay of the transmitted intensity at large d for incidence angles of 0° , 30° , 60° , and

70° , respectively. From its inverse slopes, we obtain the macroscopic absorption length (l_{MA}). As can be observed [Figs. 6(b)–6(e)], l_{MA} remains approximately constant ($l_{\text{MA}} \approx 104 \pm 2 \mu\text{m}$) as the incidence angle is increased, which means that the macroscopic absorption (large d) is insensitive to the incidence angle. In order to study the dependence of conductance (localization) and absorption near the input border with the incidence angle, FAP measurements were performed as a function of the incidence angle by introducing $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ of dye (Nib) in the scattering medium. An He-Ne laser (633 nm) with perpendicular polarization with regard to the incidence plane is used.

The samples (CV), with and without dye, were rotated horizontally 30° , 60° , and 70° with respect to the normal incidence. The incident light, reflected by the samples, was measured with and without dye (Nib). We designated the ratio between the intensities reflected by the scattering medium with and without dye as the FAP. For this dye concentration, a microscopic absorption length $l_{a(\text{Nib})} = 335 \mu\text{m}$ was measured, which must correspond approximately to a macroscopic absorption length of, $l_{\text{MA}(\text{dye})} = (l_{T0} \times l_{a(\text{Nib})} \times 1/3)^{1/2} \approx (0.86 \mu\text{m} \times 335 \mu\text{m} \times 1/3)^{1/2} \leq 10 \mu\text{m}$, for the incidence angle of 0° . In this way, from this FAP measurement, we can estimate the dependence on the incidence angle of l_{eO} and absorption near the input border ($\leq 10 \mu\text{m}$ depth). l_{eO} is defined as the average photon path length inside the scattering medium before being backscattered. l_{eO} can be expressed as $l_{eO} \approx l_{a(\text{Nib})} \times \ln(\text{FAP})$ [27,43,44]. For this calculus, we did not take into account the enhancement absorption factor (γ_0) by localization [6].

Figure 6(f) shows the experimental setup for the FAP measurement as a function of angle of incidence (0° , 30° , 60° , and 70°). The samples (with and without dye) are illuminated through a BS. The light backscattered is collected by a multimode OF (200 μm), coupled to a spectrometer HR4000 UV-VIS (Ocean Optics) with a 0.36 nm spectral resolution (FWHM). Figure 6(g) shows, for $140 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$ (localization), the increase of l_{eO} (left, black squares) and FAP (right, red squares) as the incidence angle is increased, which represents an increase of the average photon path length and absorption near the input border. For comparison, FAP measurements were also performed for a sample in the diffusive regime with lower $[\text{NPs}] = 14 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$. Figure 6(g) shows that l_{eO} (left, black dots) and FAP (right, red dots) values in the diffusive regime are insensitive to the incidence angle. We must highlight that at lower NP concentration the macroscopic absorption length is $l_{\text{MA}(\text{dye})} = (l_{T0} \times l_{a(\text{Nib})} \times 1/3)^{1/2} \approx (13.6 \mu\text{m} \times 335 \mu\text{m} \times 1/3)^{1/2} \approx 39 \mu\text{m}$, which represents a depth of analyses higher than at $140 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$. $l_{T0} = 13.6 \mu\text{m}$ was measured in our previous work [6].

A5. Measurement of the Coherent Backscattering Cone

The coherent backscattering cones were measured for incidence angles of 0° , 30° , 60° , and 70° . The experimental setup used to this end is shown in Fig. 7. The linearly polarized laser beam (He-Ne) passed through a positive lens L_1 (200 mm focal length) in order to obtain the focus with its waist near the pinhole PH (600 μm diameter). Another lens, L_2 (150 mm focal length), was positioned 150 mm away from PH (focal length)

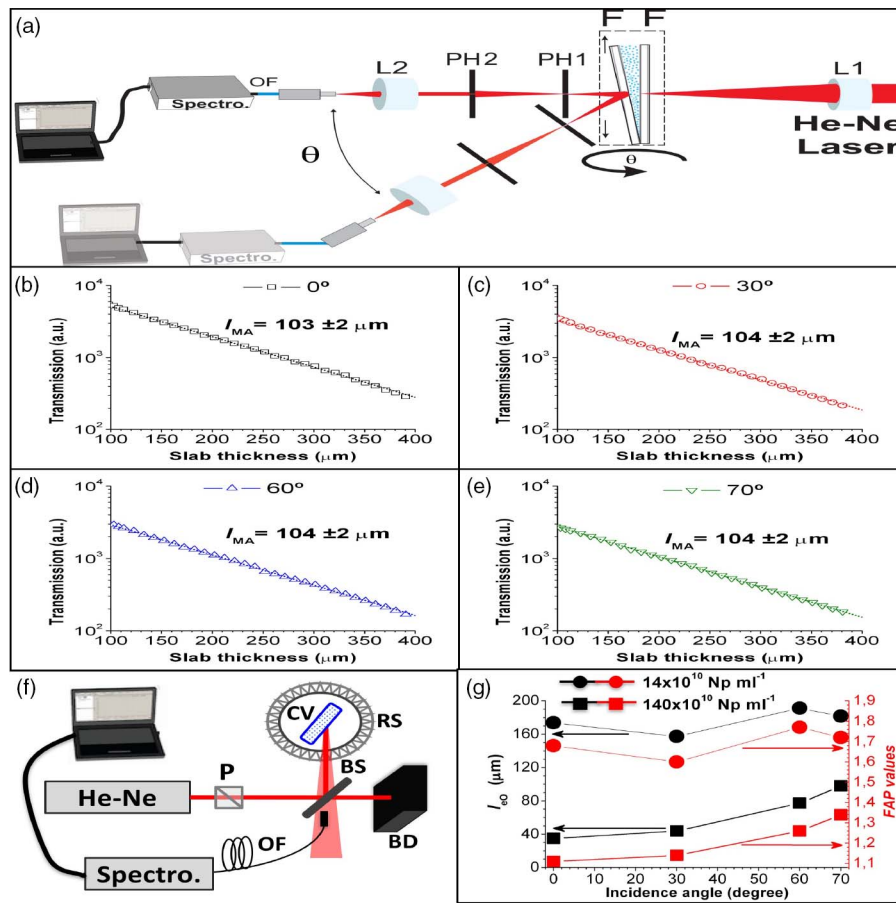


Fig. 6. (a) Schematic diagram of the experimental setup for $I_{TC}(d)$ determination as a function of slab thickness (d) for a very small detection solid angle. L1 and L2, lens; F + F, cell consisting of two optical flats mounted on a translation stage; PH1 and PH2, pinholes; OF, optical fiber to collect the light in the spectrometer. An He-Ne laser beam with perpendicular polarization with regard to the incidence plane is introduced at different incidence angles, θ , with regard to the normal incidence (0° , 30° , 60° , 70°). (b)–(e) Transmission curves for incidence angles of (b) 0° , (c) 30° , (d) 60° , and (e) 70° . The black, red, blue, and green lines represent the fitting with an exponential function $\exp(-d/I_{MA})$ for the respective incidence angle. I_{MA} values are displayed in each figure, and are shown to be insensitive to the incidence angle. (f) Experimental setup for FAP measurement as a function of the incidence angle. The He-Ne laser is polarized perpendicular to the incident plane by a polarizer (P) and reflected by a BS onto the sample (CV), which is mounted on a rotation stage (RS). The samples (CV), with and without dye, were rotated horizontally 30° , 60° , and 70° ; BD, beam dump; OF, optical fiber to collect the backscattered light in the spectrometer. (g) Left, black and right, red represent I_{eo} and FAP values, respectively, measured for $14 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$ (dots) and $140 \times 10^{10} \text{ NPs} \cdot \text{mL}^{-1}$ (squares), as a function of the incidence angle.

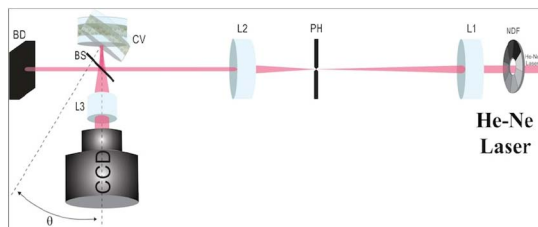


Fig. 7. Experimental setup for determination of the coherent backscattering cone. L1, L2, and L3, lens; PH, pinhole; BS, beam splitter; CV, cuvette of 2 mm optical pathlength; CCD, camera; BD, beam dump. The sample (CV) was rotated horizontally 30° , 60° , and 70° with respect to the normal incidence, which correspond to incidence angles into the sample of 0° (0 mrad), 19.07° (333 mrad), 34.47° (600 mrad), and 37.89° (661 mrad), respectively. The backscattered intensity was measured as a function of the horizontal collection angle.

in order to collimate the beam on the cell, CV. The sample is illuminated through a BS that reflects 50% of the laser intensity. The backscattered light is collimated by a lens L₃ (25 mm focal length), and a CCD collects it. Neutral density filters were used to attenuate the beam intensity (He-Ne). The cell is composed of two fused silica optical flats (6 mm thickness). In order to average out the speckle pattern, the collection time was 500 s, which is enough for particle diffusion in the suspension. To collect the coherent backscattering cone at different angles of incidence, the sample was rotated horizontally 30° , 60° , and 70° , which are equivalent to 523, 1047, and 1222 mrad, respectively. For an incidence angle of 0° , the sample was slightly tilted (horizontally) to keep the specular reflection from reaching the detector. The beam polarization is perpendicular to the incidence plane, which is the same polarization used in the transport and absorption measurements. The reflection coefficients for 0° , 30° , 60° , and 70° are $\sim 3.5\%$, $\sim 5\%$, $\sim 16\%$, and

~28%, respectively. Owing to light refraction at the interfaces of air–silica and silica–sample, the incidence angles into the sample are 0° (0 mrad), 19.07° (333 mrad), 34.47° (600 mrad), and 37.89° (661 mrad). The red solid lines in Figs. 3(a)–3(d) represent the background intensity of backscattering, which was determined taking into account the internal reflection at the silica–air interface (Fresnel’s equations). Owing to the low contrast of refractive index, felt by the incoherently backscattered photons, at the sample–silica interface (1.53–1.45), the internal reflection at this interface was neglected. The multiple-backscattering background must be totally depolarized. Therefore, the background intensity was fitted through Eq. (A5)

$$\left(\frac{RC_{\parallel}(\vartheta) + RC_{\perp}(\vartheta)}{2} \right) \times \frac{\cos \vartheta}{\cos \theta} \times I_0, \quad (\text{A5})$$

where $RC_{\parallel}(\vartheta)$, $RC_{\perp}(\vartheta)$, ϑ , θ and I_0 are the reflection coefficients at the interface of silica–air for the parallel and perpendicular polarizations, the horizontal collection angle, the incidence angle (0° , 30° , 60° , 70°), and a constant that is associated with the incidence intensity (determined by the incidence angle), respectively. The intensity of backscattered light was scaled by the reflection coefficients for each incidence angle at the air–silica input interface (light entering the cuvette), which are ~3.5%, ~5%, ~16%, and ~28% for 0° , 30° , 60° , and 70° , respectively. The intensity of backscattering cones was also rescaled by the internal reflection at the silica–air interface (photons coming out of the cuvette in the exact opposite direction). To this end, we considered the classical refractive index of silica (1.45) and, clearly, a perpendicular polarization to the incidence plane.

The effective internal reflection (for the coherently backscattered photons) for the incidence angle of 0° was calculated through the Fresnel’s equations, considering that the coherently backscattered photons feel an effective refractive index of 2 near the input border (~3% internal reflection) [6]. Notice that the proposed increase in the effective refractive index is connected with the known Kramers–Kronig relations, since the enhanced absorption coefficient, $\alpha_{\text{FF0}}(\omega)$, can be expressed as $\alpha_{\text{FF0}}(\omega) \approx \gamma_0 \times \alpha_0(\omega)$. Owing to the transport of light, measured in our previous work [6], which is approximately similar for a broad range of frequencies (532–633 nm), we consider an enhanced absorption factor approximately constant in ω . Thereby, $n_{\text{eff0}}(\omega_0) = 1 + \gamma_0(n_{\text{eff}}(\omega_0) - 1)$, where $n_{\text{eff}}(\omega_0)$ is the classical refractive index.

From an effective internal reflection for the normal incidence $\text{IR}(0^\circ) \approx 3\%$, we can estimate the absolute intensity of the backscattering cone before being reflected at the interface of sample–silica (I_{CBC}^*). Consequently, $\text{IR}(\theta)$ for incidence angles of 30° , 60° , and 70° , can be determined by a simple mathematical relation $\text{IR}(\theta) = 1 - I_{\text{CBC}}(\theta)/I_{\text{CBC}}^*$, where $I_{\text{CBC}}(\theta)$ is the measured intensity of the backscattering cone for each incidence angle θ . The effective internal reflection undergone by the coherently backscattered photons, $\text{IR}(0^\circ) \approx 3\%$, $\text{IR}(30^\circ) \approx 20\%$, $\text{IR}(60^\circ) \approx 45\%$, and $\text{IR}(70^\circ) \approx 65\%$, is considerably higher than the specular reflection measured for the photons that enter the sample (<1%) in the exact opposite direction. This indicates a nonreciprocal propagation of light, i.e., mirror-symmetry (parity-symmetry) breaking. Notice that this large increase in the effective internal reflection undergone by the photons leaving

the sample (coherently backscattered) would only be possible if the effective refractive index felt by these photons is largely enhanced. For a classical refractive index (1.53), the internal reflection for the photons leaving the sample (sample–silica interface) would be <1% for both polarizations and all incidence angles. Notice that for incidence angles θ of 0° , 30° , 60° , and 70° , the effective incidence angles for the coherently backscattered photons at the interface of sample–silica correspond to 0° , 19.07° , 34.47° , and 37.89° , respectively.

The transport mean free path was extracted from the half-angle of the backscattering cone [Fig. 3(g), right] [50]. A simple model for internal reflection was taken into account for correction of the transport mean free path, considering the effective refractive index for depth near zero (l_{T0}) [51,52]. In order to estimate the internal reflection, different effective refractive indexes were estimated for each incidence angle. The effective refractive index for each incidence angle for depth near zero ($n_{\text{eff0}}(\theta)$) was calculated by Eq. (A6)

$$n_{\text{eff0}}(\theta) = 1 + (n_{\text{eff}} - 1)\gamma_0(\theta), \quad (\text{A6})$$

where $\gamma_0(\theta)$ would be the enhanced absorption factor for each incidence angle θ for depth near zero. n_{eff} is equal to 1.53. $\gamma_0(\theta)$ is estimated by Eq. (A7)

$$\gamma_0(\theta) = \gamma_0 \times G(\infty; \theta), \quad (\text{A7})$$

where $G(\infty; \theta)$ is the asymptotic value of relative conductance, extracted by the transmission and propagation experiments [Figs. 1(c) and 2(a)], for each incidence angle θ . Notice that for negligible absorption, $G(\infty; \theta)$ values would represent the enhancement factor of localization for depth near zero for each incidence angle θ . Table 1 shows the asymptotic value of relative conductance (extracted from the propagation experiment), the enhanced absorption factor for depth near zero [determined by Eq. (A7)], the effective refractive index [determined by Eq. (A6)], and l_{T0} extracted from the half-angle of the backscattering cone, for incidence angles of 0° , 30° , 60° , and 70° .

As can be observed in Fig. 3(f), l_{T0} tends to be zero when the effective internal reflection $\text{IR}(\%) \rightarrow 100\%$, which would be congruent. We must highlight that the correction of internal reflection has been carried out according to the formalisms described by Lagendijk *et al.* [51] and Zhu *et al.* [52] for the diffusive regime. However, at localization, a more complex phenomenon could take place, which would require a new theoretical approach for l_{T0} correction by the internal reflection.

Table 1. For Each Incidence Angle θ (0° , 30° , 60° , and 70°), Asymptotic Value of Relative Conductance ($G(\infty; \theta)$), the Enhanced Absorption Factor ($\gamma_0(\theta)$) and the Effective Refractive Index ($n_{\text{eff0}}(\theta)$) for Depth Near Zero, and the Transport Mean Free Path Corrected by Internal Reflection Considering the Effective Refractive Index $n_{\text{eff0}}(\theta)$

θ	$G(\infty; \theta)$	$\gamma_0(\theta)$	$n_{\text{eff0}}(\theta)$	Half-angle	
				CBC (mrad)	l_{T0} (μm)
0°	1	1.84	1.98	54	0.86
30°	1.06	1.95	2.03	67	0.71
60°	1.17	2.15	2.14	96	0.48
70°	1.28	2.35	2.25	140	0.32

Additionally, the $n_{\text{eff}0}(\theta)$ correction and, consequently, l_{T0} values, could be potentially affected by inaccurate values of relative conductance, which in turn would be affected by absorption near the input border.

Funding. Fundação De Amparo À Pesquisa Do Estado De São Paulo (FAPESP) (2017/05854-9, 2017/10765-5, 2012/10127-5); Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Engenharia de Superfícies (INCT/INES) (465423/2014-0).

Acknowledgment. Thanks to Professors Luis Poveda and Jorge Gabriel for their thoughtful suggestions and discussions. We appreciate useful experimental support of Professors Mario Ugulino and Cid de Araujo. We thank Engineer Ricardo Acosta for his corrections to the text. We extend additional thanks to designer Pedro Silva for the graphical image.

Author Contribution. E. J. V., M. C. S. X., N. U. W., V. M., W. S. M., G. F. B. and G. F. S performed the experiments, E. J. V., M. C. S. X., V. M., V. A. E., and F. C. M. synthesized and characterized NPs and prepared samples, N. U. W. and E. J. V. analyzed the results and wrote the manuscript, and E. J.-V. guided the research.

The authors declare no competing financial interests.

REFERENCES

1. S. John, "Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge," *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2169–2172 (1984).
2. P. W. Anderson, "The question of classical localization: a theory of white paint?" *Philos. Mag. B* **52**, 505–509 (1985).
3. S. John, "Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices," *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2486–2489 (1987).
4. S. John, "Localization of light," *Phys. Today* **44**, 32–40 (1991).
5. M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalae, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, and U. Wiesner, "Demonstration of a spaser-based nanolaser," *Nature* **460**, 1110–1112 (2009).
6. E. Jiménez-Villar, I. F. da Silva, V. Mestre, P. C. de Oliveira, W. M. Faustino, and G. F. de Sá, "Anderson localization of light in a colloidal suspension (TiO₂@silica)," *Nanoscale* **8**, 10938–10946 (2016).
7. E. Jiménez-Villar, M. C. S. Xavier, J. G. S. Ramos, N. U. Wetter, V. Mestre, W. S. Martins, G. F. Basso, V. A. Ermakov, F. C. Marques, and G. F. de Sá, "Localization of light: beginning of a new optics," *Proc. SPIE* **10549**, 1054905 (2018).
8. A. F. Ioffe and A. R. Regel, "Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors," *Prog. Semicond.* **4**, 237–291 (1960).
9. L. Bressel, R. Hass, and O. Reich, "Particle sizing in highly turbid dispersions by photon density wave spectroscopy," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **126**, 122–129 (2013).
10. J.-P. Bouchaud and A. Georges, "Anomalous diffusion in disordered media: statistical mechanisms, models and physical applications," *Phys. Rep.* **195**, 127–293 (1990).
11. P. Tierno, F. Sagués, T. H. Johansen, and I. M. Sokolov, "Antipersistent random walk in a two state flashing magnetic potential," *Phys. Rev. Lett.* **109**, 070601 (2012).
12. E. Abrahams, P. W. Anderson, D. C. Licciardello, and T. V. Ramakrishnan, "Scaling theory of localization: absence of quantum diffusion in two dimensions," *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673–676 (1979).
13. F. Evers and A. D. Mirlin, "Anderson transitions," *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1355–1417 (2008).
14. S. E. Skipetrov and J. H. Page, "Red light for Anderson localization," *New J. Phys.* **18**, 021001 (2016).
15. J. M. Escalante and S. E. Skipetrov, "Longitudinal optical fields in light scattering from dielectric spheres and Anderson localization of light," *Ann. Phys.* **529**, 1700039 (2017).
16. D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk, and R. Righini, "Localization of light in a disordered medium," *Nature* **390**, 671–673 (1997).
17. M. Störzer, P. Gross, C. M. Aegerter, and G. Maret, "Observation of the critical regime near Anderson localization of light," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 063904 (2006).
18. T. Sperling, W. Bührer, C. M. Aegerter, and G. Maret, "Direct determination of the transition to localization of light in three dimensions," *Nat. Photonics* **7**, 48–52 (2013).
19. F. Scheffold, R. Lenke, R. Tweer, and G. Maret, "Localization or classical diffusion of light?" *Nature* **398**, 206–207 (1999).
20. F. Scheffold and D. Wiersma, "Inelastic scattering puts in question recent claims of Anderson localization of light," *Nat. Photonics* **7**, 934 (2013).
21. T. Van Der Beek, P. Barthelemy, P. M. Johnson, D. S. Wiersma, and A. Lagendijk, "Light transport through disordered layers of dense gallium arsenide submicron particles," *Phys. Rev. B* **85**, 115401 (2012).
22. T. Sperling, L. Schertel, M. Ackermann, G. J. Aubry, C. M. Aegerter, and G. Maret, "Can 3D light localization be reached in 'white paint'?" *New J. Phys.* **18**, 013039 (2016).
23. A. A. Chabanov, M. Stoytchev, and A. Z. Genack, "Statistical signatures of photon localization," *Nature* **404**, 850–853 (2000).
24. E. Jiménez-Villar, V. Mestre, W. S. Martins, G. F. Basso, I. F. da Silva, and G. F. de Sá, "Core-shell TiO₂@Silica nanoparticles for light confinement," *Mater. Today* **4**, 11570–11579 (2017).
25. A. F. Demirörs, A. van Blaaderen, and A. Imhof, "Synthesis of eccentric titania-silica core-shell and composite particles," *Chem. Mater.* **21**, 979–984 (2009).
26. K. Abderrafi, E. Jiménez, T. Ben, S. I. Molina, R. Ibáñez, V. Chirvony, and J. P. Martínez-Pastor, "Production of nanometer-size GaAs nanocrystals by nanosecond laser ablation in liquid," *J. Nanosci. Nanotechnol.* **12**, 6774–6778 (2012).
27. E. Jiménez-Villar, V. Mestre, P. C. de Oliveira, and G. F. de Sá, "Novel core-shell (TiO₂@Silica) nanoparticles for scattering medium in a random laser: higher efficiency, lower laser threshold and lower photo-degradation," *Nanoscale* **5**, 12512–12517 (2013).
28. S. E. Skipetrov and I. M. Sokolov, "Absence of Anderson localization of light in a random ensemble of point scatterers," *Phys. Rev. Lett.* **112**, 023905 (2014).
29. E. Jiménez-Villar, V. Mestre, P. C. de Oliveira, W. M. Faustino, D. S. Silva, and G. F. de Sá, "TiO₂@Silica nanoparticles in a random laser: strong relationship of silica shell thickness on scattering medium properties and random laser performance," *Appl. Phys. Lett.* **104**, 081909 (2014).
30. E. Rodríguez, E. Jiménez, G. J. Jacob, A. A. R. Neves, C. L. Cesar, and L. C. Barbosa, "Fabrication and characterization of a PbTe quantum dots multilayer structure," *Physica E* **26**, 361–365 (2005).
31. E. Rodríguez, G. Kellermann, A. F. Craievich, E. Jiménez, C. L. César, and L. C. Barbosa, "All-optical switching device for infrared based on PbTe quantum dots," *Superlattices Microstruct.* **43**, 626–634 (2008).
32. E. Jiménez, K. Abderrafi, R. Abargues, J. L. Valdés, and J. P. Martínez-Pastor, "Laser-ablation-induced synthesis of SiO₂-capped noble metal nanoparticles in a single step," *Langmuir* **26**, 7458–7463 (2010).
33. E. Jiménez, K. Abderrafi, J. Martínez-Pastor, R. Abargues, J. Luís Valdés, and R. Ibáñez, "A novel method of nanocrystal fabrication based on laser ablation in liquid environment," *Superlattices Microstruct.* **43**, 487–493 (2008).
34. J. R. González-Castillo, E. Rodríguez, E. Jiménez-Villar, D. Rodríguez, I. Salomon-García, G. F. de Sá, T. García-Fernández, D. B. Almeida, C. L. Cesar, R. Johnes, and J. C. Ibarra, "Synthesis of Ag@Silica nanoparticles by assisted laser ablation," *Nanosc. Res. Lett.* **10**, 399 (2015).
35. J. R. González-Castillo, E. Rodríguez-González, E. Jiménez-Villar, C. L. Cesar, and J. A. Andrade-Arvizu, "Assisted laser ablation: silver/gold nanostructures coated with silica," *Appl. Nanosci.* **7**, 597–605 (2017).
36. G. Fuertes, O. L. Sánchez-Muñoz, E. Pedrueza, K. Abderrafi, J. Salgado, and E. Jiménez, "Switchable bactericidal effects from novel silica-coated silver nanoparticles mediated by light irradiation," *Langmuir* **27**, 2826–2833 (2011).
37. E. Rodríguez, E. Jiménez, L. A. Padilha, A. A. R. Neves, G. J. Jacob, C. L. César, and L. C. Barbosa, "SiO₂/PbTe quantum-dot multilayer production and characterization," *Appl. Phys. Lett.* **86**, 113117 (2005).

38. G. Kellermann, E. Rodríguez, E. Jiménez, C. L. Cesar, L. C. Barbosa, and A. F. Craievich, "Structure of PbTe(SiO₂)/SiO₂ multilayers deposited on Si(111)," *J. Appl. Crystallogr.* **43**, 385–393 (2010).
39. A. D. Mirlin, "Spatial structure of anomalously localized states in disordered conductors," *J. Math. Phys.* **38**, 1888–1917 (1997).
40. A. Mirlin, "Statistics of energy levels and eigenfunctions in disordered systems," *Phys. Rep.* **326**, 259–382 (2000).
41. G. Campagnano and Y. V. Nazarov, " G_0 corrections in the circuit theory of quantum transport," *Phys. Rev. B* **74**, 125307 (2006).
42. A. L. R. Barbosa, D. Bazeia, and J. G. G. S. Ramos, "Universal Braess paradox in open quantum dots," *Phys. Rev. E* **90**, 042915 (2014).
43. E. Jiménez-Villar, I. F. da Silva, V. Mestre, N. U. Wetter, C. Lopez, P. C. de Oliveira, W. M. Faustino, and G. F. de Sá, "Random lasing at localization transition in a colloidal suspension (TiO₂@Silica)," *ACS Omega* **2**, 2415–2421 (2017).
44. N. U. Wetter, J. M. Giehl, F. Butzbach, D. Anacleto, and E. Jiménez-Villar, "Polydispersed powders (Nd³⁺:YVO₄) for ultra efficient random lasers," *Part. Part. Syst. Charact.* **35**, 1700335 (2017).
45. M. B. van der Mark, M. P. van Albada, and A. Lagendijk, "Light scattering in strongly scattering media: multiple scattering and weak localization," *Phys. Rev. B* **37**, 3575–3592 (1988).
46. B. L. Al'tshuler, I. K. Zharekeshev, S. A. Kotochigova, and V. I. Shklovskii, "Repulsion between energy levels and the metal-insulator transition," *Zhurnal Eksp. i Teor. Fiz.* **67**, 343–355 (1988).
47. B. Maes, P. Bienstman, and R. Baets, "Switching in coupled nonlinear photonic-crystal resonators," *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 1778–1784 (2005).
48. B. Maes, M. Soljacic, J. D. Joannopoulos, P. Bienstman, R. Baets, S.-P. Gorza, and M. Haelterman, "Switching through symmetry breaking in coupled nonlinear micro-cavities," *Opt. Express* **14**, 10678–10683 (2006).
49. P. Hamel, S. Haddadi, F. Raineri, P. Monnier, G. Beaudoin, I. Sagnes, A. Levenson, and A. M. Yacomotti, "Spontaneous mirror-symmetry breaking in coupled photonic-crystal nanolasers," *Nat. Photonics* **9**, 311–315 (2015).
50. E. Akkermans, P. E. Wolf, and R. Maynard, "Coherent backscattering of light by disordered media: analysis of the peak line shape," *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1471–1474 (1986).
51. A. Lagendijk, R. Vreeker, and P. De Vries, "Influence of internal reflection on diffusive transport in strongly scattering media," *Phys. Lett. A* **136**, 81–88 (1989).
52. J. X. Zhu, D. J. Pine, and D. A. Weitz, "Internal reflection of diffusive light in random media," *Phys. Rev. A* **44**, 3948–3959 (1991).
53. O. L. Sánchez-Muñoz, J. Salgado, J. Martínez-Pastor, and E. Jiménez-Villar, "Synthesis and physical stability of novel Au-Ag@SiO₂ alloy nanoparticles," *Nanosci. Nanotechnol.* **2**, 1–7 (2012).
54. E. Jiménez-Villar, V. Mestre, N. U. Wetter, and G. F. de Sá, "Core-shell (TiO₂@Silica) nanoparticles for random lasers," *Proc. SPIE* **10549**, 105490D (2018).
55. M. Büttiker and M. Moskalets, "From Anderson localization to mesoscopic physics," *Int. J. Mod. Phys. B* **24**, 1555–1576 (2010).
56. S. E. Skipetrov and B. A. Van Tiggelen, "Dynamics of Anderson localization in open 3D media," *Phys. Rev. Lett.* **96**, 2–5 (2006).