



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

**NOVO MEIO ESPALHADOR ( $\text{TiO}_2@$ Sílica)  
PARA UM LASER ALEATÓRIO**

Por

**VALDECI MESTRE DA SILVA JÚNIOR**

**TESE DE DOUTORADO**

João Pessoa – PB, Brasil

Dezembro – 2014

**NOVO MEIO ESPALHADOR (TiO<sub>2</sub>@Sílica)  
PARA UM LASER ALEATÓRIO**

Por

**VALDECI MESTRE DA SILVA JÚNIOR**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira

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

Dezembro – 2014

Catálogo na publicação  
Seção de Catalogação e Classificação

S586n Silva Junior, Valdeci Mestre da.  
NOVO MEIO ESPALHADOR (TiO<sub>2</sub>@Sílica) PARA UM LASER  
ALEATÓRIO / Valdeci Mestre da Silva Junior. - João  
Pessoa, 2014.  
83 f.

Orientação: Paulo Cesar de Oliveira.  
Coorientação: Ernesto Jimenez Villar.  
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Meio espalhador. 2. Laser aleatório. 3.  
Fotodegradação rodamina 6G. 4. Caminho livre médio. 5.  
Nanopartículas núcleo-casa TiO<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>. I. Oliveira,  
Paulo Cesar de. II. Villar, Ernesto Jimenez. III.  
Título.

UFPB/CCEN

# **NOVO MEIO ESPALHADOR (TiO<sub>2</sub>@Sílica) PARA UM LASER ALEATÓRIO**

Por

**VALDECI MESTRE DA SILVA JÚNIOR**

Área de concentração: Ótica

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira (Orientador-UFPB)

Prof. Dr. Ernesto Jimenez-Villar (Co-orientador-UFPE)

Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter (IPEN)

Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva - (UFAL)

Prof. Dr. Knut Bakke Filho (DF-UFPB)

Prof. Dr. Claudio Benedito Silva Furtado – (DF-UFPB)

# **NOVO MEIO ESPALHADOR (TiO<sub>2</sub>@Sílica) PARA UM LASER ALEATÓRIO**

Por

**VALDECI MESTRE DA SILVA JÚNIOR**

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.

Aprovada por,



Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira (DF-UFPB)

Orientador

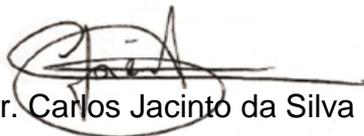


Prof. Dr. Ernesto Jimenez-Villar (UFPE)

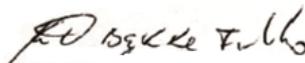
Co-orientador



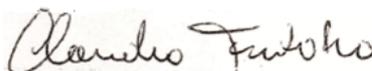
Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter (IPEN)



Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva - (UFAL)



Prof. Dr. Knut Bakke Filho (DF-UFPB)



Prof. Dr. Claudio Benedito Silva Furtado - (DF-UFPB)

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de  
**Doutorado** do aluno **Valdeci Mestre da Silva  
Júnior**, candidato ao Título de Doutor em  
Física na Área de Concentração Ótica.

1 Aos dezanove dias do mês de dezembro do ano de dois mil e quatorze, às 10h00, no  
2 Auditório da Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da  
3 Universidade Federal da Paraíba, reuniram-se os membros da Banca Examinadora  
4 constituída para examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Ótica,  
5 **Valdeci Mestre da Silva Júnior**. A comissão examinadora foi composta pelos  
6 professores doutores: *Paulo César de Oliveira* (UFPB), orientador e presidente da  
7 banca examinadora, *Ernesto Jimenez Villar* (UFPE), co-orientador, *Cláudio Furtado*  
8 (UFPB), *Knut Bakke Filho* (UFPB), *Niklaus Ursus Wetter* (IPEN) e *Carlos Jacinto*  
9 (UFAL). Dando início aos trabalhos, o Prof. *Paulo César de Oliveira* comunicou aos  
10 presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra ao candidato para que o  
11 mesmo fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de tese intitulado "*Novo meio*  
12 *espalhador (TiO<sub>2</sub>@silica) para lasers aleatórios*". Concluída a exposição, o candidato  
13 foi arguido pela Banca Examinadora que emitiu o seguinte parecer: "**aprovado**". Assim  
14 sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o respectivo diploma de Doutor  
15 em Física na forma da lei. E para constar, eu, Danilo Wilson Lemos Menezes, servindo  
16 de Secretário, lavrei a presente ata que vai assinada por mim mesmo e pelos membros  
17 da Banca Examinadora. João Pessoa, Paraíba, **19 de dezembro de 2014**.

18

Prof. Dr. Paulo César de Oliveira

Orientador - UFPB

Ernesto Jimenez Villar

Co-orientador - UFPE

Prof. Dr. Cláudio Furtado

UFPB

Prof. Dr. Knut Bakke Filho

UFPB

Prof. Dr. Niklaus Ursus Wetter

IPEN

Prof. Dr. Carlos Jacinto

UFAL

Danilo Wilson Lemos Menezes

Secretário



*“A vida é como andar de bicicleta:  
Para manter o equilíbrio é preciso se manter em  
movimento.”*

*Albert Einstein, em 5/2/1930*

## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer a Deus pelo presente da vida, por ter me dado saúde para desfrutar plenamente desse presente.

Ao Professor Paulo pela orientação, paciência, ensinamentos, amizade e confiança depositada em mim. Sendo uma honra desenvolver este trabalho sob a orientação de pessoas de muitas virtudes.

Ao pesquisador Ernesto Jimenez-Villar pela amizade, pelos ensinamentos do dia a dia de trabalho no laboratório, pelas sugestões durante o desenvolvimento desse trabalho e pela colaboração quanto à discussão dos resultados obtidos. Sua contribuição foi de suma importância para realização desse trabalho.

Aos professores do Departamento de Física da UFPB, especialmente a Fernando Moraes. Aos professores Knut Bakke, Claudio Furtado, Niklaus Wetter e Carlos Jacinto pela participação na minha defesa de tese.

Agradeço ainda a meus amigos Bruno Cesar e Natan pelo apoio fornecido nos momentos mais difíceis durante a realização deste trabalho.

À minha noiva Rayssa Anc'ley por todo o carinho, a paciência e o apoio fornecido na realização deste trabalho.

À minha família por sempre me apoiar de forma direta ou indireta. Agradeço a todos os meus parentes, em especial aos meus primos Sivaldo e Josenildo e meu tio João e tia Gloria, que sempre me incentivaram a lutar para realizar os meus sonhos. Agradeço aos meus pais, em especial à minha querida mãe, pelo carinho e ensinamentos de vida. Agradeço ainda a minhas irmãs Fabrícia e Flávia e ao meu cunhado Júnior pelo apoio fornecido nos momentos mais difíceis durante a realização deste trabalho.

Aos amigos Weliton, Taciano Sorrentino, Bertúlio, César Soares, Rubens, Emerson, Gilson, Samuel, Gabriel e Farinaldo pelos momentos de discussão e descontração. A todos vocês desejo muito sucesso.

Agradeço a minhas amigas Pollyanna e Juliana pela amizade e incentivos.

Ao meu sobrinho, Daniel Mestre de Lucena, que me proporciona muita alegria e diversão.

E todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o andamento deste trabalho.

Agradeço a CAPES pelo suporte financeiro.

Enfim, agradeço a todos os que me ajudaram.

# PRODUÇÃO CIENTÍFICA

## 1. Formação Acadêmica

- 1.1 Bacharelado em Física – Universidade Federal da Paraíba – UFPB – (2002 – 2008).
- 1.2 Mestrado em Física – Universidade Federal da Paraíba – UFPB – (2008 – 2011).

## 2. Publicações

### 2.1 Artigos completos publicados em periódicos

- 2.1.1 Jimenez-Villar, Ernesto; Mestre, Valdeci; de Oliveira, Paulo C.; de Sá, Gilberto F.. *Novel core-shell (TiO<sub>2</sub>@Silica) nanoparticles for scattering medium in a random laser: higher efficiency, lower laser threshold and lower photodegradation. **Nanoscale**, v. 5, p. 12512-12517, 2013.*
- 2.1.2 Jimenez-Villar, Ernesto; Mestre, Valdeci; de Oliveira, Paulo C.; Faustino, Wagner M.; Silva, D. S.; de Sá, Gilberto F.. *TiO<sub>2</sub>@Silica nanoparticles in a random laser: Strong relationship of silica shell thickness on scattering medium properties and random laser performance. **Applied Physics Letters**, v. 104, p. 081909, 2014.*

### 2.2 Artigo completo submetido a um periódico

- 2.2.1 Ernesto Jimenez-Villar, Iran F. da Silva, Valdeci Mestre, Paulo C. de Oliveira, Wagner M. Faustino, Gilberto F. de Sá. *Anderson localization of light in a colloidal suspension ((TiO<sub>2</sub>@Silica). **Nanoscale**.*
- 2.2.2 Ernesto Jimenez-Villar, Iran F. da Silva, Valdeci Mestre, Niklaus U. Wetter, Cefer Lopez, Paulo C. de Oliveira, Wagner M. Faustino, Gilberto F. de Sá. *Random lasing at localization transition in a colloidal suspension (TiO<sub>2</sub>@Silica). **ACS OMEGA**.*

## ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	ii
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	iii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	vii
<b>INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 1</b> .....	5
Introdução ao Laser .....	5
1.1 <i>Introdução</i> .....	5
1.2 <i>Laser Convencional</i> .....	5
1.3 <i>Laser Aleatório</i> .....	12
1.3.1 <i>Espalhamento de Luz</i> .....	12
1.3.2 <i>Propriedades Ópticas dos Corantes</i> .....	14
1.3.3 <i>Dióxido de Titânio (TiO<sub>2</sub>)</i> .....	18
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	21
Preparação das Amostras .....	21
2.1 <i>Revestimento das Partículas</i> .....	21
2.2 <i>Caracterização</i> .....	23
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	27
Estudo da Ação Laser e da Fotodegradação Para Baixa Concentração de Partículas .....	27
3.1 <i>Aparato Experimental</i> .....	27
3.2 <i>Estudo da Ação Laser</i> .....	29
3.2.1 <i>Fração de Luz Absorvida – FAP</i> .....	31
3.2.2 <i>Deslocamento do Espectro de Emissão</i> .....	34
3.2.3 <i>Cálculo do Caminho Livre Médio (<i>ls</i>)</i> .....	37
3.2.3.1 <i>Montagem Experimental</i> .....	38
3.3 <i>Fotodegradação em Função do Número de Pulsos</i> .....	42
3.4 <i>Fotodegradação em Função da Fluência</i> .....	45
3.5 <i>Fotodegradação Estudada Através do FAP</i> .....	47
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	50
Estudo da Ação Laser Para Alta Concentração de Partículas .....	50
4.1 <i>Estudo da Ação Laser</i> .....	50
4.1.1 <i>Fração de Luz Absorvida (FAP)</i> .....	52
4.1.2 <i>Deslocamento do Espectro de Emissão</i> .....	54
4.1.3 <i>Cálculo do Caminho Livre Médio (<i>ls</i>)</i> .....	55
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	58
Conclusões .....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	59

## RESUMO

O interesse por meios desordenados aumentou nos últimos anos devido às suas promissoras aplicações em células solares, fotocatalisadores, lasers aleatórios e em outros novos dispositivos ópticos. Neste trabalho, introduzimos um novo meio espalhador para laser aleatório, composto de nanopartículas núcleo-casca  $\text{TiO}_2$ @Sílica. As partículas de  $\text{TiO}_2$  com um diâmetro médio de 410 nm foram revestidas com uma casca de sílica através do método de Stober, usando o precursor da sílica ortosilicato de tetraetil. Foram estudados dois tipos de amostras para fabricação do laser aleatório, ambos contendo uma concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M de Rodamina 6G (R6G), uma amostra com nanopartículas espalhadoras de  $\text{TiO}_2$  e a outra com  $\text{TiO}_2$  cobertas com uma camada de sílica ( $\text{TiO}_2$ @Sílica). Com estas amostras, foram investigadas a ação laser e o processo de fotodegradação do corante e das partículas de  $\text{TiO}_2$ . Além disso, foi observado um fenômeno de saturação por absorção/emissão no laser aleatório composto de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ @Sílica. Foi introduzido um novo método ou parâmetro (fração de luz absorvida), que abre um caminho complementar para caracterizar e estudar os meios espalhadores. O laser aleatório composto de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ @Sílica mostrou uma maior eficiência, menor limiar laser e um maior tempo de fotodegradação. Estas melhorias foram atribuídas aos efeitos de estabilidade coloidal óptico e o melhoramento do acoplamento da luz com o meio espalhador  $\text{TiO}_2$ . Uma camada apropriada de sílica (espessura e homogeneidade) sobre as nanopartículas  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ @Sílica) permitiu a obtenção de uma suspensão coloidal com um poder de espalhamento significativamente alto. Estudos em andamento neste meio fortemente espalhador demonstraram o confinamento parcial da luz (“transição para localização”), o que representa a confirmação de um dos fenômenos mais interessantes da física de muitos corpos (meios altamente desordenados) denominado localização de Anderson (“Anderson Localization”).

*Palavras-chave:* 1. Meio espalhador 2. Laser aleatório 3. Fotodegradação rodamina 6G 4. Caminho livre médio. 5. Nanopartículas núcleo-casca  $\text{TiO}_2$ @ $\text{SiO}_2$ .

## ABSTRACT

Interest in disordered media has increased in recent years due to its promising applications in solar collectors, photocatalyzers, random lasers and other novel optical devices. In this work, we introduce a new novel core-shell scattering medium for a random laser composed of core-shell  $\text{TiO}_2$ @Silica nanoparticles. The  $\text{TiO}_2$  particles having an average diameter of 410 nm were coated with a silica shell via of the Stober method using tetraethyl-orthosilicate (TEOS) as the silica precursor. Two kinds of random laser samples were studied, both containing a concentration of  $1 \times 10^{-4}$  M of Rhodamine 6G (R6G), one sample with  $\text{TiO}_2$  scattering nanoparticles and the other with  $\text{TiO}_2$ @Silica coated with a layer of silica. With these samples, the laser action and photodegradation process of the dye and the  $\text{TiO}_2$  particles we investigated. In addition, an absorption-emission saturation phenomenon was observed in the random laser composed by  $\text{TiO}_2$ @Silica Nps. A new method or parameter (fraction of absorbed pumping) has been introduced, which opens a new avenue to characterize and study the scattering media. The random lasers composed of core-shell  $\text{TiO}_2$ @Silica showed higher efficiency, lower laser threshold and long photobleaching lifetime. These improvements were attributed to the effects of optical colloidal stability and the light coupling enhancement with the  $\text{TiO}_2$  scattering medium. Core-shell  $\text{TiO}_2$ @Silica with an appropriate silica shell (thickness and homogeneity) allowed to obtain a colloidal suspension with a significantly high scattering strength. Studies in progress in this strongly scattering media have demonstrated the partial confinement of light ("localization transition"), which represents the confirmation of one of the most interesting phenomena of many bodies physics (highly disordered means) called Anderson Localization.

*Keywords: 1. Scattering media 2. Random laser 3. Rhodamine 6G Photodegradation 4. Mean free path 5. core-shell  $\text{TiO}_2$ @Silica nanoparticles.*

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Primeiro laser de rubi .....	7
<b>Figura 2.</b> Configuração esquemática de um laser .....	9
<b>Figura 3.</b> Mecanismo de excitação eletrônica .....	11
<b>Figura 4.</b> Representação pictórica do meio de ganho com as partículas espalhadoras e do volume envolvente que proporciona a realimentação necessária para o processo laser.....	13
<b>Figura 5.</b> Estrutura química do corante rodamina 6G (R6G) .....	15
<b>Figura. 6</b> Espectros de absorção (preto) e fluorescência (vermelho) da rodamina 6G diluída em etileno/glicol. Esta figura foi retirada de Silva [46] ....	16
<b>Figura 7.</b> Níveis de energia para um corante em solução .....	17
<b>Figura 8.</b> Formas estruturais do TiO <sub>2</sub> :a) rutilo, b) anatase .....	19
<b>Figura 9.</b> Mecanismo simplificado para fotoativação de uma partícula de TiO <sub>2</sub> .....	20
<b>Figura 10.</b> Amostras preparadas após a síntese contendo uma concentração de 1x10 <sup>-4</sup> M de R6G .....	23
<b>Figura 11.</b> Estrutura molecular do TEOS .....	23
<b>Figura 12.</b> Superfície do TiO <sub>2</sub> recoberto com sílica .....	24
<b>Figura 13.</b> (a) Imagem de TEM para o revestimento da sílica sobre a superfície das Np's TiO <sub>2</sub> @Silica, (b) Imagem de TEM da superfície das Np de TiO <sub>2</sub> . A barra de escala representa 200 nm. As setas amarelas indicam o revestimento de sílica e a margem em baixo-relevo é uma ampliação da superfície das partículas, moldado com o quadrado amarelo .....	26

**Figura 14.** Imagens do mapeamento químico de TEM-EELS das nanopartículas  $\text{TiO}_2$ @Silica demonstrando a presença de silício (vermelho) sobre a superfície da (a)  $\text{TiO}_2$ @Silica; e titânio (azul) dentro do núcleo da (b)  $\text{TiO}_2$ @Silica. (c) A área (superficial) de TEM da imagem das nanopartículas de (c)  $\text{TiO}_2$ @Silica. A barra da escala representa 200 nm .....27

**Figura 15.** Montagem experimental do RL. NDF: filtros de densidade neutra .....27

**Figura 16.** Espectrômetro HR4000 UV-VIS (Ocean Optics), com 0,36 nm de resolução espectral (FWHM) .....30

**Figura 17.** (a) A intensidade de pico emitida e (b) a emissão espectral FWHM do RL em função da fluência, para os dois tipos de nanopartículas ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ @Silica), a tabela mostra o ajuste teórico para encontrar o limiar laser ( $\text{TiO}_2$ @Silica). As linhas sólidas representam o ajuste com os pontos experimentais .....31

**Figura 18.** FAP das amostras, (a) sem e (b) com R6G, para os dois meios espalhadores ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ @Silica) .....32

**Figura 19.** O *FAP* em função da fluência (os valores do *FAP* para fluências bem abaixo  $FAP_{bT}$  e acima  $FAP_{aT}$  do limiar do RL são incluídas no gráfico). A concentração das nanopartículas espalhadas foi  $5.6 \times 10^{10}$  Np/ml e  $1 \times 10^{-4}$ M para R6G .....33

**Figura 20.** O espectro de emissão (alargamento da banda espectral) abaixo e acima (estreitamento da banda espectral) do limiar RL: a) No sistema de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e (b) no sistema de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ @Silica. No interior, é mostrado o máximo dos picos de emissão formados com círculos azuis .....36

**Figura 21.** Influência da fluência em função do espectro de emissão do pico do comprimento de onda. A concentração das nanopartículas foi  $5,6 \times 10^{10}$  Np/ml e  $1 \times 10^{-4}$  M para R6G .....38

**Figura 22.** Diagrama esquemático do esquema experimental para a determinação da intensidade transmitida em função de espessura da cubeta. Lentes,  $L_1$  e  $L_2$ ; F+F, as janelas ópticas montados em um translador acoplado a um micrômetro; pinhole,  $PH_1$  e  $PH_2$ ; OF, fibra ótica para coletar a luz no espectrômetro .....40

**Figura 23.** Curva típica de transmissão de luz versus a espessura da cubeta para o sistema  $TiO_2@Silica$ : Para concentração de  $5,6 \times 10^{10}$  Np/ml, o  $l_s$  determinado foi de  $(20,6 \pm 0,2)$   $\mu m$ . A linha vermelha sólida corresponde a um ajuste da função exponencial .....40

**Figura 24.** Fotografia da solução de etanol com R6G contendo nanopartículas de  $TiO_2$  e  $TiO_2@Silica$ . A densidade calculada das partículas foi  $5,6 \times 10^{10}$  Np.ml<sup>-1</sup> e uma concentração de R6G foi de  $1 \times 10^{-4}$  M .....43

**Figura 25.** Processo de fotodegradação da ação do RL em função do número de pulsos (a fluência foi de  $180 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ): (a) (■) sistema com Np  $TiO_2+R6G$ , (▲) re-adição de R6G (Np de  $TiO_2+2R6G$ ); (b) (■) sistema com Np de  $TiO_2@Silica+R6G$ , (▲) re-adição de R6G (Np de  $TiO_2@Silica+2R6G$ ) .....45

**Figura 26.** O número de pulsos necessários para a diminuição de 50% na intensidade de emissão do RL, em função da fluência: (a) o sistema Np  $TiO_2$ , (b) o sistema Np  $TiO_2@Silica$ . As linhas sólidas correspondem ao ajuste das funções para cada conjunto de pontos experimentais.....47

**Figura 27.** Valores do *FAP* em função do número de pulsos para: (a) o sistema Np  $TiO_2$  e (b) o sistema Np  $TiO_2@Silica$  .....49

**Figura 28.** Influência da fluência a uma concentração elevada de nanopartículas ( $\sim 8.9 \times 10^{11}$  Np.cm<sup>-3</sup>) em R6G ( $10^{-4}$ M): (a) a Intensidade de pico emitida, (b) largura espectral FWHM da emissão do RL. As linhas sólidas: a linha azul e vermelha correspondem respectivamente aos sistemas TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@Silica. Os círculos fechados e os triângulos abertos representam respectivamente os sistemas TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@Silica .....51

**Figura 29.** O *FAP* em função da fluência (os valores do *FAP* para fluências bem abaixo  $FAP_{bT}$  e acima  $FAP_{aT}$  do limiar do RL são incluídas no gráfico). A concentração das nanopartículas espalhadas foi  $8,9 \times 10^{11}$  Np/ml e de  $1 \times 10^{-4}$  M para a R6G .....53

**Figura 30.** Influência da fluência em função do espectro de emissão do pico do comprimento de onda. A concentração das nanopartículas foi  $\sim 8,9 \times 10^{11}$  Np.cm<sup>-3</sup> e  $1 \times 10^{-4}$  M para R6G .....54

**Figura 31.** Curva típica de transmissão de luz versus a espessura da cubeta para o sistema TiO<sub>2</sub>@Sílica: Para concentração de  $8,9 \times 10^{10}$  Np/ml, o  $l_s$  determinado foi de  $(2,1 \pm 0,04)$   $\mu$ m. A linha vermelha sólida corresponde a um ajuste da função exponencial .....56

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1.** Os valores do *FAP* e da *ABS* para uma concentração de  $5,6 \times 10^{10}$  Np  $\text{ml}^{-1}$  das Np's de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica .....34

**Tabela 2.** Os valores de  $l_s$  obtido a partir da experiência de transmissão [69]. A concentração das Np's de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica foi de  $5,6 \times 10^{10}$  Np  $\text{ml}^{-1}$  .....41

**Tabela 3.** Os valores de  $l_s$  obtido a partir da experiência de transmissão [69]. A concentração das Np's de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica foi de  $8,9 \times 10^{10}$  Np  $\text{ml}^{-1}$  .....56

# INTRODUÇÃO

Meios fortemente espalhadores são de grande interesse atualmente, devido às suas grandes aplicações em células fotovoltaicas [1,2], fotocatalisadores eficientes [3], confinamento de luz [4], lasers aleatórios [5,6] e novos possíveis dispositivos ópticos [7,8]. As superposições de campos eletromagnéticos coerentes podem dar origem a efeitos fundamentais, tais como confinamento de luz [9], intensificação da luz retroespalhada [10], intensificação coerente da absorção [11], ação laser aleatória com realimentação coerente intensificada [12], ou mesmo uma transmissão através da amostra que é capaz de ir muito mais longe do que o caminho livre médio [13].

O laser aleatório foi previsto por Letokhov em 1967 [14]. Ele propôs um modelo teórico que prevê a ação laser no meio puramente desordenado, o qual só foi observada experimentalmente por Gouedard *et al* em 1993 [15]. Posteriormente Lawandy *et al* [16] estudaram emissão laser em uma solução de Rodamina 640 com nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , em suspensão. Os efeitos de fotodegradação e a incapacidade de garantir uma dispersão coloidal estável têm limitado o seu desenvolvimento e as aplicações deste tipo de laser aleatório.

Um dos problemas do laser aleatório com meio espalhador nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  é a fotodegradação dos compostos e a aglomeração e precipitação da partículas de  $\text{TiO}_2$  em suspensão, o que limita as suas aplicações. A suspensão das partículas em álcool afeta ainda mais a estabilidade coloidal do sistema [17], proporcionando a aglomeração e precipitação das partículas.

A ação de lasers aleatórios, composto de nanofios, núcleo-casca ( $\text{ZnO}/\text{MgO}$ ), fixados em um substrato de vidro ITO, têm sido apresentados recentemente [18]. No entanto, embora a casca de  $\text{MgO}$  deva melhorar o acoplamento óptico entre a luz e os nanofios, este sistema não está sujeito a

aglomeração, pois estes ficam na superfície. Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  revestida de uma camada de 10 nm de  $\text{SiO}_2$  foram sintetizados anteriormente [19], e estudou o espectro de emissão e o tempo de vida da fluorescência das moléculas do corante R6G adsorvidas na superfície das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  revestida com uma camada de  $\text{SiO}_2$ , exibindo um aumento do tempo de vida e eficiência quântica, quando a espessura de sílica aumenta entre 1 nm e 10 nm [20].

### ➤ **Motivação**

Meus estudos em lasers aleatórios iniciaram no início de 2012 no doutorado, onde surgiu a oportunidade de estudar a propagação de luz em meios espalhadores com ganho. Nesta tese a motivação foi eliminar ou reduzir os efeitos de fotodegradação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e garantir uma dispersão coloidal estável do laser aleatório, reduzindo assim a aglomeração das nanopartículas. Portanto, foi introduzida uma camada adequada nas nanopartículas para espalhamento da luz com uma espessura e índice de refração adequada no qual evitaria efeitos de fotodegradação e junção "óptica" das superfícies de espalhamento do  $\text{TiO}_2$ , preservando a força média de espalhamento. Além disso, a camada de sílica deve melhorar o acoplamento da luz com as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por refração da luz na interface etanol-sílica, sendo assim, capaz de aumentar a força média de espalhamento.

Portanto, nesse trabalho propomos o revestimento da superfície das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com uma camada de sílica adequada de 40 nm, e depois usamos essas nanopartículas ( $\text{TiO}_2@40$  nm de sílica) como meio espalhador em um laser aleatório. Para o nosso conhecimento, a estratégia núcleo-casca ( $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ ) como um meio espalhador (em suspensão coloidal) para um laser aleatório ainda não foi apresentado. A camada de sílica irá atuar como uma barreira para evitar a transferência de carga, que foi mostrado como a causa da degradação do corante [21]. Além disso, os revestimentos com espessuras de cerca de aproximadamente 40 nm evitaria a junção "óptica" das

superfícies de  $\text{TiO}_2$ , resultando em melhor acoplamento de luz com as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Por sua vez, a camada de sílica é particularmente vantajosa, devido à sua elevada solubilidade, baixa densidade e a inatividade das nanopartículas, juntamente com as numerosas possibilidades para a sua utilização [22–27]. Portanto, meios fortemente espalhadores revestido com uma camada, com espessura adequada e índice de refração poderia proporcionar novas oportunidades e obter melhorias significativas no funcionamento dos lasers aleatórios e dispositivos fotônicos como meios espalhadores altamente desordenados.

### ➤ Estrutura da Tese

A presente tese está dividida em cinco capítulos. Inicialmente apresentaremos uma revisão básica do laser convencional e do laser aleatório, os princípios físicos básicos e a teoria relacionada ao espalhamento de luz em um meio óptico, as propriedades do corante utilizado como meio de ganho e as características das partículas espalhadoras utilizadas, que poderá nos ajudar a compreender melhor as experiências relatadas nesta tese. No segundo capítulo apresenta-se a descrição dos materiais e métodos empregados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa como, por exemplo, a preparação das amostras (síntese e sua caracterização). No terceiro capítulo, são apresentados os resultados das medidas da intensidade emitida, limiar laser, largura espectral (FWHM) em função da energia de bombeio (fluência) para uma concentração de  $5,6 \times 10^{10}$  Np.ml<sup>-1</sup> de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ @Sílica. Foi introduzido um novo método ou parâmetro, fração de luz absorvida *FAP* para caracterizar e estudar os meios espalhadores e realizou-se medidas do caminho livre médio para nanopartículas espalhadoras ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ @Sílica). Em seguida foi estudado o comportamento do processo de fotodegradação do corante R6G manifestado pela diminuição do pico da intensidade do sinal do laser aleatório, da fluência e da fração de luz absorvida (*FAP*) em função do número de pulsos do laser de bombeamento para os sistemas  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ @Sílica. No quarto

capítulo são apresentados os resultados das medidas da intensidade emitida, limiar laser, largura espectral (FWHM) e o *FAP*, em função da energia de bombeio (fluência) para uma concentração de  $9,8 \times 10^{11}$  Np.ml<sup>-1</sup> (TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@Sílica). Realizaram-se medidas do *FAP* e também do caminho livre médio para esta concentração de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@Sílica. Por fim, no quinto capítulo, apresentam-se as principais conclusões deste trabalho e discutem-se as perspectivas de continuação para esta linha de pesquisa.

# *Capítulo 1*

## **Introdução ao Laser**

### **1.1 Introdução**

Para um entendimento fenomenológico de um laser aleatório, é necessário um bom entendimento do laser convencional. Os conceitos básicos a respeito de um laser convencional serão aqui apresentados de maneira que eles possam ser convenientemente adaptados para uma compreensão geral do funcionamento de um laser aleatório. Serão descritos de forma geral os elementos básicos para a construção de um laser, passando seus fundamentos teóricos baseados no modelo de Einstein para a interação de átomos com um campo de radiações em equilíbrio térmico, e descrevendo o mecanismo de bombeamento que gera a inversão de população em meios atômicos.

### **1.2 Laser Convencional**

Os lasers são fontes de radiação cuja emissão abrange toda a faixa espectral do infravermelho distante (comprimentos de onda mais longos 0,1 - 1mm) até a região do ultravioleta. Eles provaram ser ferramentas valiosas, não só para a solução de muitos problemas científicos, mas também para inúmeras aplicações técnicas. Nesta seção, serão apresentadas uma introdução ao laser, e os seus princípios físicos básicos. Discussões mais detalhadas da física do laser podem ser encontradas na vasta literatura sobre lasers (ver, por exemplo, [28-30]).

A invenção do laser foi possível graças a várias contribuições, a começar pela introdução do conceito de quantização da energia a partir de 1900, com a teoria de Planck para a radiação do corpo negro, no qual a interação entre a matéria e o campo eletromagnético ocorre pela troca de

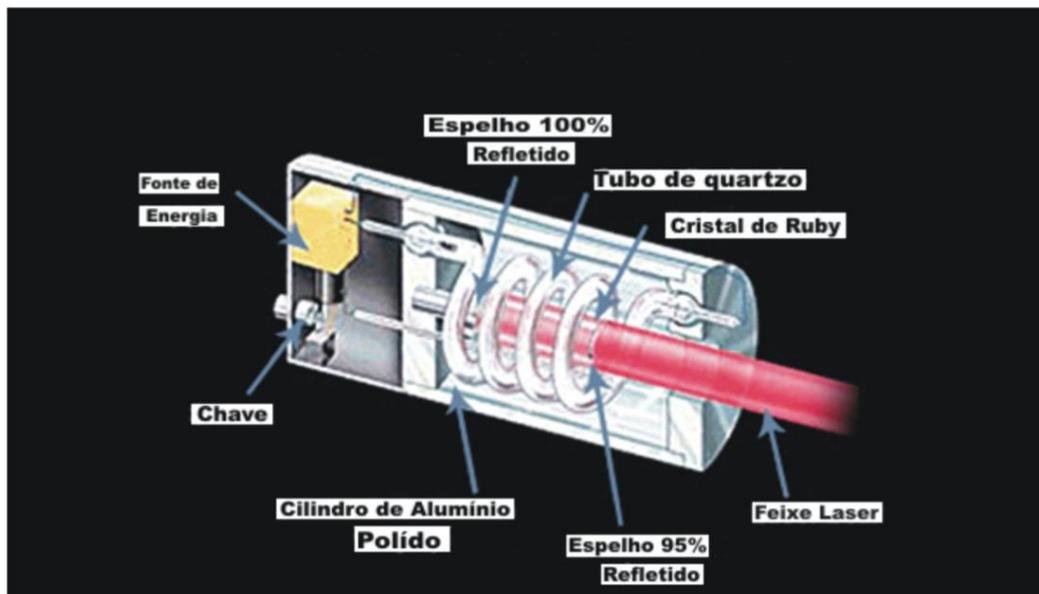
quantidades determinadas de energia. O conceito de quantum como menor quantidade de energia que pode ser trocada entre a matéria e o campo em uma dada frequência foi introduzido por Einstein em 1905 na descrição do efeito fotoelétrico [31]. Em 1917, Einstein [32] publicou um artigo intitulado "*Sobre a Teoria Quântica da Radiação*", onde introduz a ideia do processo de emissão estimulada, base teórica fundamental para o desenvolvimento do laser. Einstein percebeu que, além da emissão espontânea de fótons por átomos excitados, deveria existir uma emissão forçada quando os átomos são expostos à radiação ressonante. A probabilidade deste efeito aumenta com a densidade espectral da radiação na frequência da transição atômica. Se essa for a única componente da radiação que promove a emissão estimulada, os fótons emitidos têm exatamente a mesma frequência, direção e fase dos fótons que os estimularam. O processo pode então ser repetido se os próprios fótons emitidos por sua vez forem usados para estimular a emissão de mais fótons. Essa realimentação dos fótons estimulados é obtida colocando-se o meio de ganho dentro de uma cavidade ressonante. O resultado é um processo em cascata, formando um feixe coerente (mesma direção e fase) de fótons monocromáticos (mesma frequência). Este é o princípio do laser.

O primeiro passo concreto na realização do laser aconteceu em 1953, com o desenvolvimento do maser, um amplificador de microondas introduzido pela primeira vez por Charles Townes, James Gordon e Zeiger Herbert [33]. Eles conseguiram obter uma inversão de população isolando moléculas de amônia excitadas e extraíndo-as para uma cavidade ressonante a 24 GHz, fazendo portanto, uso de dois níveis de energia. No entanto, nessas condições não se conseguia manter continuamente a emissão estimulada. Para a emissão estimulada manter-se como processo dominante frente à absorção e a emissão espontânea, é necessária uma inversão de população no meio, ou seja, a transição radioativa deve acontecer entre dois níveis tais que a população no nível superior (de maior energia) é maior que no nível inferior. Para contornar essa dificuldade, os cientistas da URSS, Nikolai Basov e Alexander Prokhorov, trabalharam em sistemas multi-níveis bombeados óticamente, que podem manter a inversão de população.

Em 1957, Charles Townes e Artur Schawlow, no laboratório da Bell começam também a trabalhar sobre a ideia de um “maser ótico”, ou seja, um “maser” emitindo radiação de frequência na faixa ótica (UV-visível-Infravermelho), em oposição ao maser que emite radiação na faixa de microondas. Um ano depois publicaram os conceitos teóricos de emissão de radiação em comprimentos de onda visível [34]. Foi Gordon Gould que introduziu em 1959 o termo laser (palavra acrônimo de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) durante uma conferência onde especulou-se sobre possíveis aplicações deste dispositivo, tais como espectroscopia, interferometria por radar e fusão nuclear [35].

A primeira realização do laser foi feita em 16 de maio de 1960, no Laboratório de Investigação Hughes, na Califórnia, por T.H. Maiman [36]. Maiman foi o primeiro a apresentar um laser operacional usando uma lâmpada tipo “flash” de alta potência em forma de espiral para estimular a emissão em um cilindro de rubi sintético revestido com prata (Figura 1).

Figura 1 – Primeiro laser de rubi.



Em um laser de rubi, o cristal de rubi tem um formato cilíndrico com um espelho 100% refletor colocado em uma extremidade e um espelho parcialmente refletor na outra. Uma lâmpada em forma de espiral de alta

intensidade é inserida em torno do cilindro de rubi para fornecer um flash de luz branca que desencadeia a ação laser. Esse modelo de laser ainda é nos dias de hoje bastante usado. Principalmente como fonte de luz para procedimentos médicos, cosméticos, etc.

Esta realização é considerada pela comunidade científica como um grande avanço científico e tecnológico e marco para a realização de novas descobertas e experimentos. Logo depois da realização desse primeiro dispositivo laser, que funcionava em regime pulsado com um meio de ganho sólido, foram obtidos o primeiro laser de gás (Hélio-Neônio) [37], o primeiro laser de estado sólido contínuo (Rubi) [38] e o primeiro laser de CO<sub>2</sub> [39].

Conforme está esquematizado na Figura 2, um laser é constituído, basicamente por três ingredientes: um meio ativo (também conhecido como meio laser), um mecanismo de bombeamento e uma cavidade ressonante apresentando um esquema de retro-alimentação (conjunto de espelhos R1 e R2, um totalmente refletor e outro parcialmente refletor).

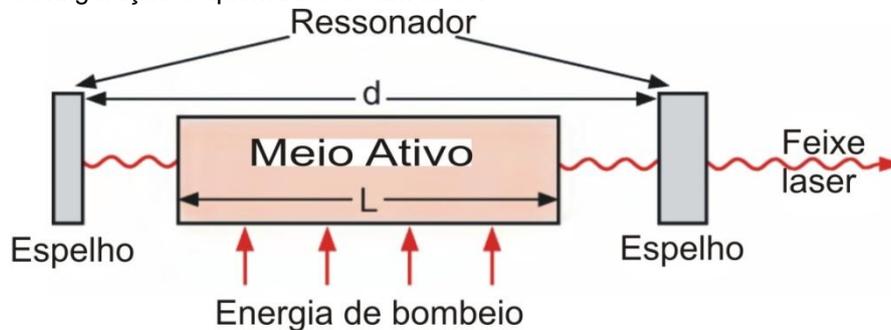
O **meio ativo** consiste de um meio de ganho que é composto por grande número de átomos, moléculas ou íons que devem ser excitados a estados de energia mais altos do que o estado fundamental. Podemos encontrá-lo em estado gasoso, líquido ou sólido. O processo de decaimento nesses sistemas pode ser classificado em três tipos: decaimento espontâneo, estimulado e não radiativo.

A **energia de bombeio** (fonte externa como descarga de gás, outro laser ou corrente elétrica), além de excitar os átomos (ou moléculas, ou íons), deve ser capaz de produzir inversão de população entre dois níveis quaisquer de energia, acima do estado fundamental.

O **ressonador óptico** é uma cavidade de realimentação em geral constituída de dois espelhos R1 e R2, um totalmente refletor (à esquerda) e o outro parcialmente refletor (à direita) alinhados nas extremidades da cavidade, cujo papel é refletir os fótons emitidos pelo meio ativo de volta neste mesmo meio ativo que os amplifica. A cavidade também seleciona os fótons em modos espaciais e espectrais determinados. Nesses modos o número de fótons

crece,  $N_{fóton} \gg 1$ . Portanto, nesses modos, a emissão induzida torna-se muito maior do que a emissão espontânea. A realimentação e a amplificação da radiação levam à oscilação laser.

Figura 2 – Configuração esquemática de um laser.



Na presença de um campo de radiação eletromagnético numa transição atômica, ocorrem três mecanismos básicos ilustrados na Figura 3: *absorção estimulada*, *emissão espontânea* e *emissão estimulada*. Os critérios gerais para ocorrer um ganho líquido de fótons (ou seja, um ganho laser) é que a taxa de emissão estimulada deve exceder todas as perdas da emissão espontânea.

- Absorção (Fig. 3a) ocorre quando a radiação ressonante contendo fótons de energia [40]

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu, \quad (1.2.1)$$

incide sobre o meio ativo contendo átomos, moléculas ou íons num estado de menor energia  $E_1$  e energia de um estado excitado  $E_2$  arbitrário. A energia do fóton é então transferida para o átomo que aumenta sua energia de  $E_1$  para  $E_2$ .

A taxa de absorção de fótons depende do número de átomos no estado fundamental  $N_1$  (Ou seja, o número de átomos disponível para absorver fótons), bem como a densidade de energia dos fótons incidentes  $h\nu$ . Portanto quanto mais fótons para absorver, maior é taxa de absorção. Matematicamente, a taxa de absorção pode ser escrita como.

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = B_{12}\rho N_1 , \quad (1.2.2)$$

onde  $B_{12}$  é a constante de proporcionalidade chamada coeficiente de Einstein para absorção,  $N_1$  o número de átomos no estado de energia mais baixo, e  $\rho$  é a densidade de energia. A densidade de energia, neste caso, é específica: representa o número de fótons que têm a energia exata para a transição entre os níveis de energia  $E_1$  e  $E_2$ .

- Emissão espontânea (Fig. 3b) ocorre quando os átomos estão no estado excitado. Nenhuma radiação externa é necessária para iniciar o processo. Um átomo no estado excitado  $E_2$  espontaneamente perde sua energia e decai para o estado de energia mais baixa  $E_1$ , após um tempo de permanência característico do estado  $E_2$  chamado de tempo de vida  $\tau_{21}$ . Onde  $\tau_{21}$  é o tempo de vida para a radiação espontânea do nível 2. Este tempo de vida da radiação é igual ao inverso do coeficiente de Einstein para emissão espontânea,

$$\tau_{21} = \frac{1}{A_{21}} .$$

Neste caso o átomo emite um fóton com energia  $h\nu = E_2 - E_1$  em uma direção aleatória qualquer. Mesmo se há alguma radiação externa (não ressonante) presente, o fóton é emitido em direção completamente descorrelacionada da direção da radiação externa. Matematicamente, a taxa de emissão espontânea pode ser escrita como [40].

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = A_{21}N_2 , \quad (1.2.3)$$

onde  $A_{21}$  é uma constante de proporcionalidade chamada coeficiente de Einstein para emissão espontânea com dimensão  $s^{-1}$ . A quantidade  $A_{21}$ , sendo uma característica do par de níveis de energia em questão, é chamada de probabilidade de transição espontânea porque este

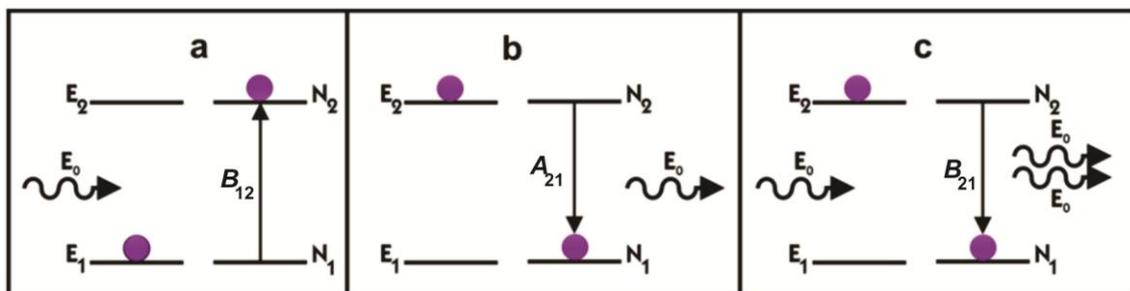
coeficiente indica qual a probabilidade de um átomo do nível 2 mudar espontaneamente à um nível inferior 1 dentro de uma unidade de tempo.

- Emissão estimulada (Fig. 3c) ocorre quando, sobre o átomo, incide um fóton de energia ressonante  $h\nu = E_2 - E_1$ , perturbando o átomo no estado excitado  $E_2$ . O átomo então “cai” para o estado de energia mais baixa  $E_1$  emitindo um fóton com as mesmas características do fóton incidente  $\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$ : energia, direção e fase. O resultado do processo é que dois fótons idênticos “emergem” do átomo em vez de um só. Além de aumentar o número de fótons do campo de radiação em torno do átomo (amplificação), os fótons emitidos são coerentes, i.e., guardam uma correlação de fase entre si oscilando juntos no espaço e no tempo. Este mecanismo é o principal fundamento da geração de luz laser. Matematicamente, a taxa de emissão estimulada pode ser escrita como [40].

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = B_{21}\rho N_2, \quad (1.2.4)$$

onde  $B_{21}$  é coeficiente de Einstein,  $N_2$  o número de átomos no estado de energia excitado, e  $\rho$  é a densidade de energia.

Figura 3 – Mecanismo de excitação eletrônica - (a) absorção, (b) emissão espontânea e (c) emissão estimulada.



Um aspecto importante a ser ressaltado é que os três processos descritos acima ocorrem simultaneamente.

### **1.3 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 [14] e Sorokin *et al* [41].

Nesta seção discorreremos a respeito da teoria relacionada ao espalhamento de luz em um meio óptico, as propriedades do corante utilizado como meio de ganho e as características das partículas espalhadoras utilizadas.

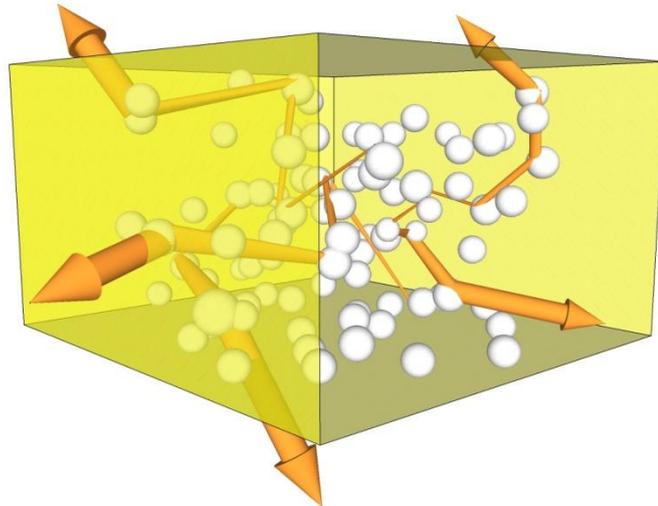
#### **1.3.1 Espalhamento de Luz**

Um evento de dispersão ocorre quando um fóton sofre uma mudança na sua direção depois de uma interação com um átomo, devido ao índice de refração óptico do material. Espalhamento múltiplo é um fenômeno bem conhecido que ocorre em quase todos os materiais ópticos que se mostra opaco, como as nuvens, leite, tintas brancas, nevoeiro, etc. Os fótons neste tipo de meio devem realizar vários eventos de espalhamento antes de sair do material. A luz que se propaga no meio faz um passeio aleatório, tal como o movimento browniano das partículas em suspensão num líquido, como descrito na Fig. 4.

Desta forma, um fóton pode ter um caminho livre médio grande. Em um espalhamento de laser convencional os espalhamentos múltiplos deve ser evitados porque aumenta as perdas indesejáveis de fótons pelos espelhos [42].

No entanto, em um sistema óptico comum é difícil se evitar completamente o processo de difusão devido a defeitos do material. Em um laser aleatório quanto mais espalhamento, melhor.

Figura. 4. Representação pictórica do meio de ganho com as partículas espalhadoras e do volume envolvente que proporciona a realimentação necessária para o processo laser.



As grandezas de comprimento relevantes que descrevem o processo de espalhamento são o caminho livre médio de espalhamento  $l_s$  e o caminho livre médio de transporte  $l_t$ . O primeiro é definido como a distância média que a luz viaja entre dois eventos de dispersão consecutivos, e o último é a distância média que a luz viaja antes da sua direção de propagação se tornar completamente aleatória.

Para se construir um laser aleatório é importante se ter uma espessura óptica da amostra maior que o caminho livre médio de espalhamento das partículas no meio de ganho. O caminho livre médio  $l_s$  deve ser, pelo menos, 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.

Estas duas grandezas  $l_s$  e  $l_t$  são relacionadas

$$l_t = l_s / (1 - \langle \cos\theta \rangle), \quad (1.3)$$

onde  $\langle \cos\theta \rangle$  é o cosseno médio do ângulo de espalhamento. Para o espalhamento do tipo Rayleigh nós temos  $\langle \cos\theta \rangle = 0$  e assim  $l_t = l_s$  enquanto para espalhamento Mie nos temos  $\langle \cos\theta \rangle \approx 0.5$  e assim  $l_t \approx 2l_s$ . Assim, a 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 do comprimento  $l_g$ . No regime de difusão,  $l_{amp} = \sqrt{Dt}$ , onde  $D$  é o coeficiente de difusão,  $t = l_g/v$  e  $v$  é a velocidade da luz. Em um sistema tridimensional,  $D = vl_t/3$ , assim

$$l_{amp} = \sqrt{l_t l_g / 3}. \quad (1.3.1)$$

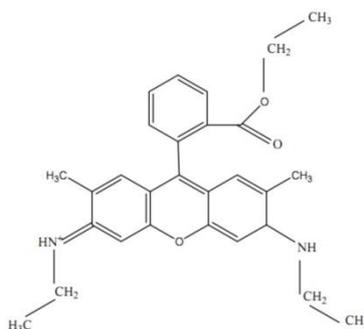
### 1.3.2 Propriedades Ópticas dos Corantes

Corantes, em geral, são compostos orgânicos, ou seja, compostos contendo o elemento carbono em sua composição molecular, sendo bastante utilizados em indústrias têxteis, de couro, produção de papéis, alimentícia, em cosméticos e células fotoeletroquímicas. Uma das características dos corantes é possuir uma forte banda de absorção e de emissão na região do visível, em faixas que vão desde o ultravioleta ao infravermelho próximo (comprimentos de onda mais curtos  $10^{-3}$  -  $10^{-1}$  mm). Sua estrutura química é formada por elementos de carbono alternando em ligações simples e duplas (ligações conjugadas) como mostrado abaixo:



As características dos corantes de absorverem e emitirem luz são determinadas pela cadeia de átomos com ligações conjugadas (simples e duplas alternadas), a qual é chamada de grupo cromóforo. A figura 5 apresenta a estrutura química do corante da família da rodamina, que é a rodamina 6G, muito utilizada em lasers, tintas, células biológicas e como corante têxtil para algodão [43].

Figura 5 – Estrutura química do corante rodamina 6G (R6G).



Corantes têm sido usados como meio de ganho por quatro décadas desde a descoberta de emissão estimulada pelo composto orgânico chloro-aluminiumphthalocyanine por Sorokin e Lankard em 1966 [41]. Desde então um grande número de corantes vêm sendo analisados para uso como meio de ganho. Famílias de corantes como xantenes, coumarins e recentemente o pirometeno tem permitido aos experimentais pensar sobre uma fonte de luz laser com uma larga faixa espectral, passível de sintonização.

A maioria dos corantes orgânicos possui uma largura de linha de fluorescência entre 50 e 100 nm. Para selecionar o comprimento de onda de operação pode-se incorporar um elemento óptico dispersivo no trajeto da luz emitida, tal como uma grade de difração ou um prisma. Dessa forma, é possível se obter uma largura de linha de operação muito estreita.

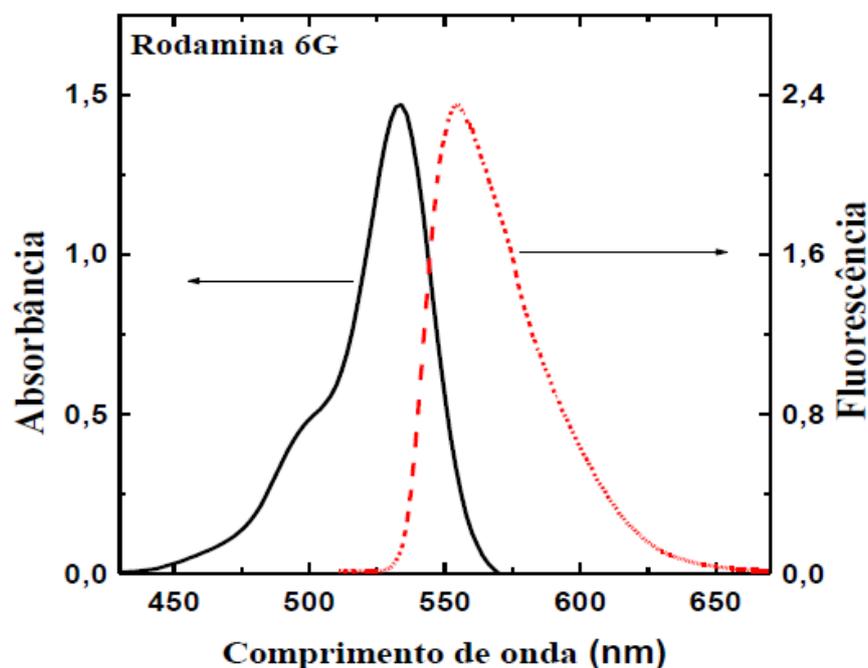
Podemos encontrar corantes na forma sólida, líquida ou de vapor, permitindo certo controle sobre as propriedades de ganho e absorção óptica. Entretanto, lasers de corantes no estado líquido têm se apresentado com melhores resultados, pois o meio óptico resultante é de alta qualidade, fácil

confeção e, diferentemente do laser no estado sólido onde os danos são permanentemente introduzidos pela energia do feixe de bombeio, o meio líquido é auto-reparante ou facilmente trocado, como descrito na referência [44].

Solventes para corantes tais como: metanol, etanol, água e muitos outros podem ser usados para esses fins. A escolha do solvente depende da solubilidade e eficiência quântica do corante nesse solvente. O problema com os lasers de corante no estado líquido é que desta forma torna-se possível o contato do corante com o operador e isto se mostra bastante perigoso, visto que muitos desses corantes possuem propriedades toxicológicas e carcinogênicas [45].

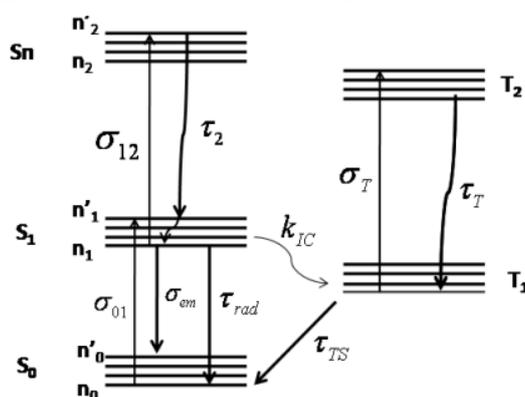
Na figura 6 é mostrado os espectros de absorção e de emissão do corante quando submetido à ação de bombeamento laser. Este corante é da família das rodaminas, neste caso é uma rodamina 6G diluída em etanol, sendo um dos mais usados na fabricação de lasers de corante [42].

Figura. 6 - Espectros de absorção (preto) e fluorescência (vermelho) da rodamina 6G diluída em etileno/glicol. Esta figura foi retirada da referência [42].



Como já foi dito anteriormente, corantes orgânicos usualmente mostram bandas de absorção e fluorescência largas de modo que a fluorescência é deslocada para comprimentos de onda maiores em relação à banda de absorção, formando uma espécie de espelho-imagem dessa banda de absorção devido ao princípio de Franck-Condon [46]. Para entender a origem destas características mostrado na Figura 6, é necessário considerar os níveis de energia de uma molécula de corante. A Figura 7 mostra a estrutura dos níveis de energia de uma molécula de corante em solução, com  $S_0$  sendo o estado fundamental e  $S_1$  o primeiro estado singlete excitado.  $T_1$  e  $T_n$  representam o primeiro e os estados  $n$  tripletos excitado [46].

Figura 7 – Níveis de energia para um corante em solução



O diagrama completo envolve um grande número de estados eletrônicos singletos ( $S_0...S_n$ ) e tripletos ( $T_0...T_n$ ) [47].

A estrutura consiste de bandas de energia singletos e tripletos. Moléculas de corantes típicas possuem um grande número de átomos resultando num grande número de subníveis vibracionais. Esses são acoplados a transições eletrônicas pela mudança nas densidades eletrônicas constituindo a cadeia conjugada. Além disso, há um número grande de estados rotacionais associados com todo nível vibracional. Colisões com as moléculas do solvente vizinho resultam num alargamento desses estados. As linhas horizontais em negrito representam os subníveis vibracionais do estado eletrônico, enquanto as linhas mais fracas representam os subníveis rotacionalmente excitados.

Uma vez que as moléculas são excitadas, elas permanecem no estado  $S_1$  por um período de tempo  $\tau$  que é usualmente da ordem de vários nanosegundos, criando uma inversão entre os níveis rotacionais-vibracionais mais baixos de  $S_1$  e os níveis rotacionais-vibracionais excitados de  $S_0$ . Além disso, esses níveis excitados de  $S_0$  relaxam rapidamente, e uma pequena população em  $S_1$  pode criar uma inversão de população.

### **1.3.3 Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ )**

O elemento titânio foi descoberto em 1791, como óxido (“terra titanosa”), pelo químico e metalurgista inglês William Gregor nas areias ferríferas constituídas principalmente pelo mineral ilmenita ( $FeTiO_3$ ). Foi redescoberto em 1794 por Martin Heinrich Klaproth, que o extraiu do mineral rutilo ( $TiO_2$ ) [48].

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é o composto de titânio mais comum e não tóxico. É encontrado uma vasta e diferenciada gama de aplicações como, por exemplo, na produção de tintas e de cosméticos (como pigmento), na fotocatalise, em células fotovoltaicas, em sensores de gás, em revestimentos anticorrosão, em revestimentos ópticos e em dispositivos eletrônicos [49].

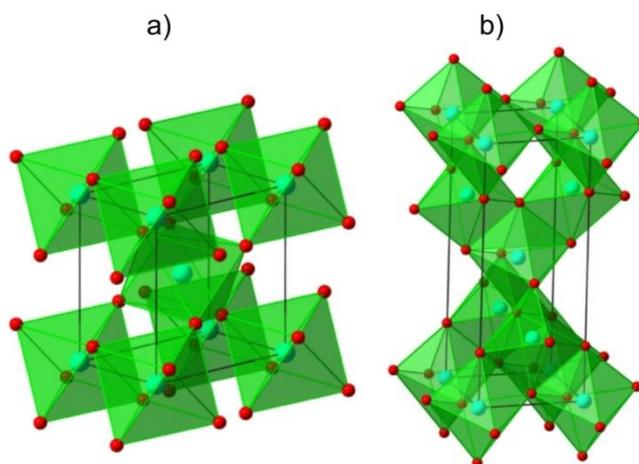
O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ) é um semicondutor que apresenta-se na forma de um pó branco ultrafino, com tamanho da ordem de nanômetros e pode se apresentar em três fases cristalinas: anatase, rutilo e brookita. Das três fases acima referidas, as fases rutilo e anatase são as que apresentam maior interesse do ponto de vista das aplicações tecnológicas. Ambas são tetragonais e a anatase tem um índice de refração em torno de 2,5, apresentando um estado metaestável a altas temperaturas. A fase rutilo é termodinamicamente estável a altas temperaturas [50–53], com baixo poder catalítico, possuindo um índice de refração em torno de 2,7.

O semicondutor ( $TiO_2$ ) recebe este nome por apresentar uma condutividade intermediária em relação a outros materiais condutores e isolantes, possuindo duas regiões energéticas: a banda de menor energia e ocupada eletronicamente, sendo chamada de banda de valência (**BV**) e por

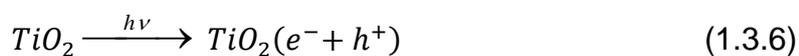
uma banda mais energética e desocupada, chamada de banda de condução (**BC**). A diferença de energia entre estas duas bandas é chamada de energia de *band gap*. A fase anatase é normalmente considerada com a maior atividade fotoativa [54,55], com *band gap* de 3,2 eV, a fase rutilo, tem um *band gap* de 3,0 eV [56].

A Figura 8 representa as estruturas das duas principais geometrias cristalinas do TiO<sub>2</sub> [57].

Figura 8 – Formas estruturais do TiO<sub>2</sub>:a) rutilo, b) anatase.

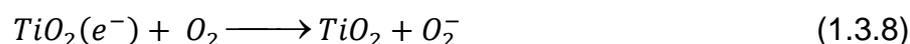


O princípio de fotocatalise que envolve a ativação do TiO<sub>2</sub> se baseia na incidência de radiação com comprimento de onda adequado, promovendo os elétrons da banda de valência para a banda de condução e deste modo um par elétron-buraco é formado e é responsável pelo início da catálise da degradação dos compostos orgânicos [58].



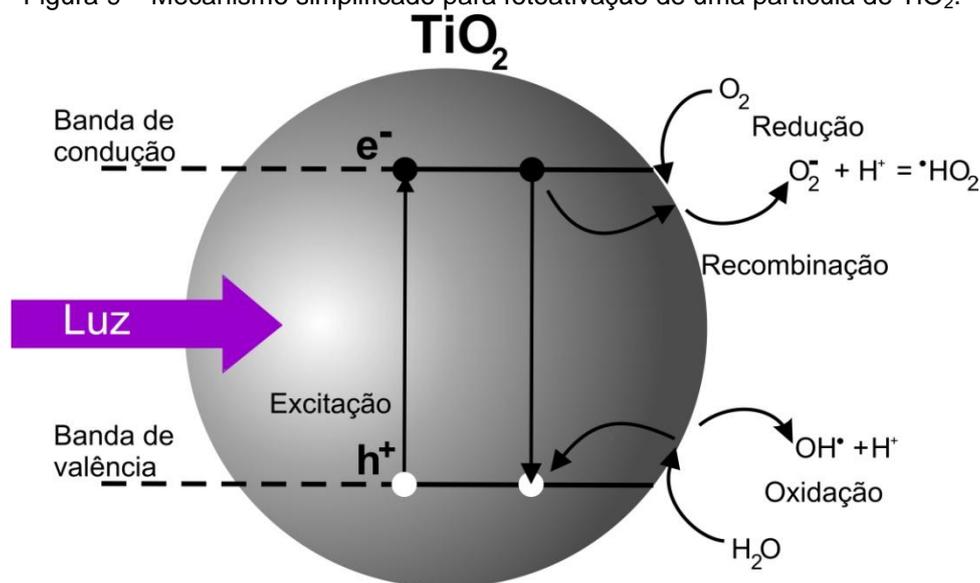
A etapa seguinte é a formação do radical, que atacará as moléculas orgânicas complexas, utilizando seu grande potencial de oxidação, ou ainda, pode ocorrer a oxidação/redução direta dessas moléculas através de cargas positivas e negativas que estão sobre a superfície do semiconductor.

Conforme pode ser observado na Figura 9, o buraco produzido na banda de valência na superfície do  $\text{TiO}_2$  reage com a molécula de água presente no etanol produzindo uma espécie altamente reativa: o radical hidroxila,  $\text{OH}^\bullet$  e o cátion  $\text{H}^+$ , enquanto o elétron promovido na banda de condução, combina-se com o oxigênio molecular dissolvido, produzindo o radical superóxido,  $\text{O}_2^-$  [58].



O princípio da fotocatálise no  $\text{TiO}_2$  pode ser compreendido analisando-se a figura a seguir.

Figura 9 – Mecanismo simplificado para fotoativação de uma partícula de  $\text{TiO}_2$ .



Portanto, para ser considerado um bom catalisador o semiconductor deve apresentar algumas características importantes, como: elevada área superficial, distribuição uniforme de tamanho, partícula na forma esférica e ausência de porosidade interna, não toxicidade, insolubilidade em água, etc.

# *Capítulo 2*

## **Preparação das Amostras**

Este capítulo é destinado à descrição dos materiais e métodos empregados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa. Apresentamos algumas propriedades espectroscópicas do corante rodamina 6G, das nanopartículas (Np's)  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ @Sílica, assim como, a síntese e a caracterização do meio espalhador.

Para tal, utilizamos como meio de ganho o corante R6G ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ ), com o peso molecular de 479,02 g/mol, fornecido pela Fluka; o álcool utilizado foi o etanol espectroscópico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) com alto grau de pureza, fornecido pela Alphatec; o precursor da sílica foi o Tetra-ethylortho-silicato (TEOS), fornecido pela Sigma-Aldrich. O meio espalhador foi o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ , nanopartículas com tamanho de  $\approx 410$  nm) com estrutura cristalina de rutilo, adquirida a partir da DuPont Inc (R900).

### **2.1 Revestimento das Partículas**

A síntese química da camada de sílica nas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foi realizada no Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica e Quimiometria – (LAQA), na Universidade Federal da Paraíba – UFPB (Coordenado pelo Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo).

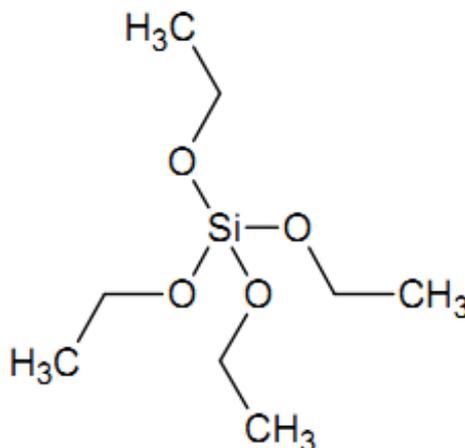
Foram preparados dois tipos de amostras, ambos contendo uma concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M de R6G, uma com Np's de  $\text{TiO}_2$  e outra com Np's de  $\text{TiO}_2$ @Sílica (Figura 10).

Figura 10 – Amostras preparadas após a síntese contendo uma concentração de  $1 \times 10^{-4}$  M de R6G.



O revestimento de sílica nas Np de  $\text{TiO}_2$  foi feito através do método de Stober [59,60], usando o tetraetilortosilicato (TEOS, Figura 11) ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) como o precursor da sílica.

Figura 11 – Estrutura molecular do TEOS.

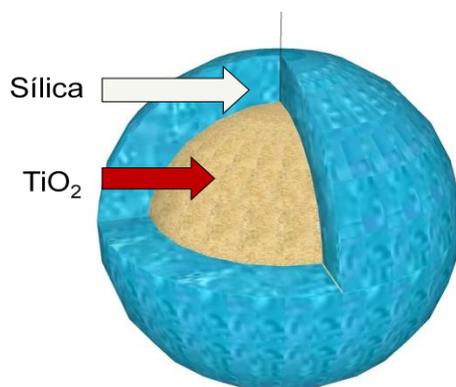


Na primeira fase, 2 g de Np de  $\text{TiO}_2$  foram diluídas em 250 ml de etanol absoluto e foi colocada em um banho de ultrassom durante 20 minutos para dispersar as partículas. A solução das Np's de  $\text{TiO}_2$  foi então dividida em duas partes iguais de 125 ml. Uma das partes foi colocada em um banho com temperatura de  $5^\circ\text{C}$  e foi adicionado 1,1 ml de TEOS na solução, previamente diluído em 11 ml de etanol. Essa solução diluída a 10% de TEOS foi adicionada em 110 frações de 100  $\mu\text{l}$  em um banho de ultrassom durante o período de 1

hora. A outra parte foi armazenada e utilizada como uma referência em cada experiência.

A hidrólise do TEOS e a subsequente condensação da sílica na superfície do  $\text{TiO}_2$  (Ver Figura 12), foi provocada tirando proveito do efeito catalisador nas redondezas do  $\text{TiO}_2$  [61,62]. Além disso, a possível acumulação de moléculas de água em torno das Np's de  $\text{TiO}_2$  favoreceria a hidrólise do TEOS. Provavelmente, o potencial elétrico associado à superfície das próprias Np's, em conjunto com uma maior permissividade dielétrica da água, promoveria a acumulação e polarização de moléculas de água na vizinhança do  $\text{TiO}_2$  [63]. Uma hidrólise auto superficial das Np's de  $\text{TiO}_2$  também favoreceriam a hidrólise do TEOS [64]. As irregularidades superficiais das Np's de  $\text{TiO}_2$  causariam uma intensificação superficial do potencial elétrico nas regiões com um raio de curvatura menor. Este fenômeno deve aumentar a polarização média, o acúmulo de água e efeitos catalisadores nestas regiões, levando a irregularidades do revestimento de sílica. A metodologia e as análises das amostras foram realizadas conforme descrito a seguir.

Figura 12 – Superfície do  $\text{TiO}_2$  recoberto com sílica.



## 2.2 Caracterização

O revestimento de sílica sobre as Np's de  $\text{TiO}_2$  foi examinado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de perda de

energia de elétrons (EELS) e por energia dispersiva de fluorescência de raios-X (ED-XRF).

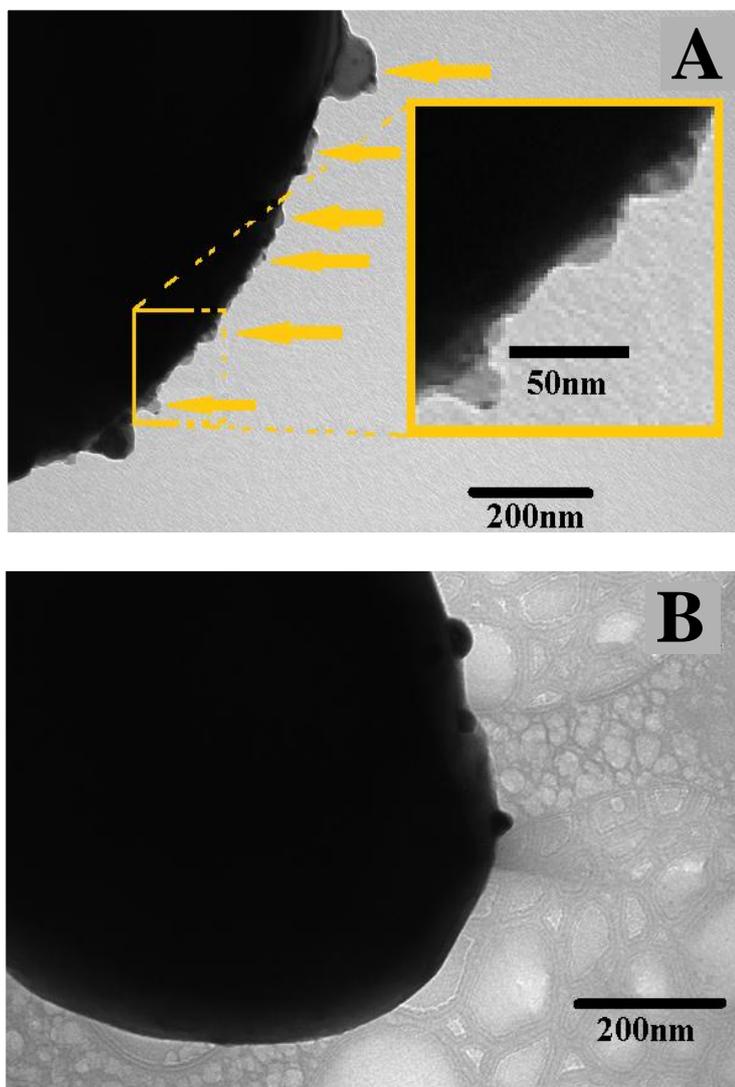
A caracterização das amostras via TEM foi realizada no Instituto de Ciência Molecular, na Universidade de València – Espanha (Pelo professor Dr. Ernesto Jimenez Villar). Foi usado um microscópio JEOL de 100 kV, modelo 1200EX. Uma grade de carbono comercial revestido de cobre (Cu) para o TEM foi mergulhado na solução das Np's de TiO<sub>2</sub>@Sílica previamente diluído 50 vezes e, em seguida, deixou-se secar, antes de ser introduzida no microscópio.

A caracterização das amostras por (EELS) foi realizada no Laboratório do Instituto de Química, na Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP (Pelo professor Dr. Ernesto Jimenez Villar). Foi usado um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) Carl Zeiss Libra de 120 kV, utilizando a técnica de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS). A grade de carbono comercial revestido de cobre para o TEM foi mergulhado na solução das Np's de TiO<sub>2</sub>@Sílica previamente diluído 100 vezes e, em seguida, deixou-se secar, antes de ser introduzida no microscópio.

A caracterização das amostras por ED-XRF foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais, na Universidade Federal da Paraíba – UFPB (Pelo professor Dr. Ernesto Jimenez Villar). A proporção (razão) estequiométrica (Ti/Si) das Np's (TiO<sub>2</sub>@Sílica) foi determinada, utilizando um espectrômetro de raio-X SIEMENS D5000. A amostra foi preparada em três etapas: precipitação, lavagem e secagem. A Np (TiO<sub>2</sub>@Sílica) em pó foi prensada (com uma força de 50 kN) em forma de comprimido com um diâmetro de 12 mm.

Nas imagens de TEM observa-se o revestimento de sílica nas Np's de TiO<sub>2</sub>, tal como indicado pelas setas amarelas (Fig. 13A). Esta camada de sílica apresenta uma morfologia irregular, com uma espessura que varia entre 20 e 80 nm. A Fig. 13B mostra a superfície de uma Np de TiO<sub>2</sub> antes do revestimento de sílica ser aplicado.

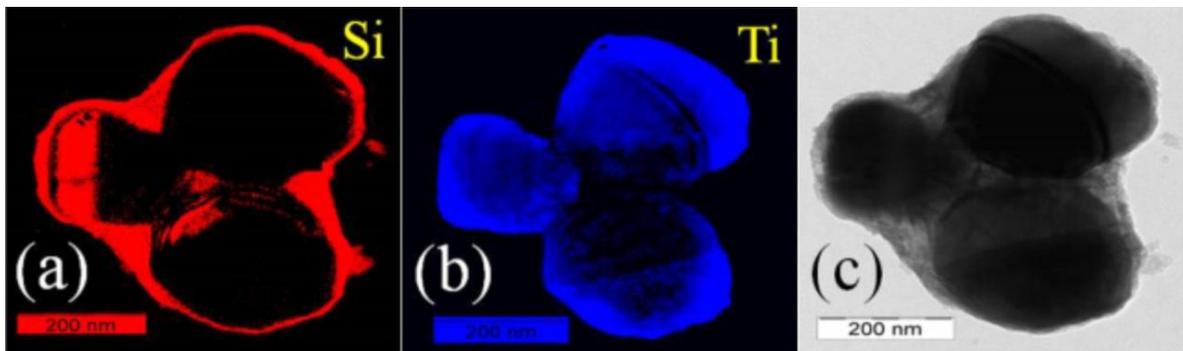
Figura 13 – (A) Imagem de TEM para o revestimento da sílica sobre a superfície das Np's de  $\text{TiO}_2$ @Silica, (B) Imagem de TEM da superfície das Np de  $\text{TiO}_2$ . A barra da escala representa 200 nm. As setas amarelas indicam o revestimento de sílica e a margem em baixo-relevo é uma ampliação da superfície das partículas, moldado com o quadrado amarelo.



Observa-se que a superfície das Np's é irregular; isto determinaria a subsequente morfologia do revestimento de sílica.

A Figura 14 mostra as imagens de TEM e o mapeamento EELS (Si,Ti) para as Np's de  $\text{TiO}_2$ @Silica. Para ambas as amostras a camada de sílica apresenta uma morfologia irregular, com uma espessura que varia entre 20 e 70 nm (Figuras 14(a) –14(c)).

Figura – 14 Imagens do mapeamento químico de TEM-EELS das Np's TiO<sub>2</sub>@Silica demonstrando a presença de silício (vermelho) sobre a superfície da (a) TiO<sub>2</sub>@Silica; e titânio (azul) dentro do núcleo da (b) TiO<sub>2</sub>@Silica. (c) A área (superficial) de TEM da imagem das três Np's de TiO<sub>2</sub>@Silica. A barra da escala representa 200 nm [79].



Já a relação percentual de massa (Ti/Si) determinada por ED-XRF foi Ti<sub>70</sub>/Si<sub>30</sub>. Tendo em vista a densidade típica da sílica obtida pela hidrólise de TEOS entre 2,0 e 2,2 g/cm<sup>3</sup> [65], obteve-se uma espessura média da camada de sílica entre 38 e 42 nm. Desta forma, a espessura da camada de sílica representa exatamente uma barreira que impede a ligação “óptica” das superfícies dispersadas de TiO<sub>2</sub>, e com uma vantagem adicional de proporcionar uma superfície quimicamente estável.

# Capítulo 3

## Estudo da Ação Laser e da Fotodegradação Para Baixa Concentração de Partículas

Neste capítulo vamos apresentar e discutir os resultados obtidos para um sistema espalhador com ganho, onde o meio de ganho é a rodamina 6G (R6G) e o meio espalhador são as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ @Sílica; o solvente utilizado foi o etanol espectroscópico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Nosso objetivo principal foi analisar o comportamento da intensidade emitida (eficiência laser), limiar laser e largura espectral (FWHM), em função da fluência (energia de bombeio) para uma concentração ( $5,6 \times 10^{10} \text{ Np.ml}^{-1}$ ) de partículas espalhadoras ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ @Sílica). Logo em seguida estudamos o comportamento do processo de fotodegradação do corante R6G manifestado pela diminuição do pico da intensidade do sinal do laser aleatório, da fluência e do *FAP* em função do número de pulsos lasers para os sistemas  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ @Sílica. A análise dos dados foi ajustada através do programa Origin 8.0.

O estudo da Ação Laser e da Fotodegradação foram realizados nas dependências do Laboratório de Ótica Não Linear – (LONL), localizado no Departamento de Física da Universidade Federal da Paraíba – UFPB (Coordenado pelo Prof. Dr. Paulo Cesar de Oliveira).

### 3.1 Aparato Experimental

A Figura 15 mostra um diagrama esquemático do aparato experimental para o estudo da Ação Laser e da Fotodegradação. A fonte de bombeio para o laser aleatório foi o segundo harmônico de um laser de Nd: YAG Q-switched, modelo Continuum Minilite II (25 mJ,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , com um pulso de largura de  $\approx 6 \text{ ns}$ , taxa de repetição de até 15 Hz), multimodo, polarização linear, com uma cintura de 3 mm de diâmetro. O feixe laser foi incidido sobre a amostra a um

ângulo de  $15^\circ$  em relação normal. A potência do laser foi regulada através de filtros de densidade neutra (FDN), um polarizador e uma placa de meia onda.

As amostras foram colocadas em uma cubeta de quartzo de comprimento óptico de 2 mm. Os espectros de emissão foram coletados através de uma fibra ótica multimodo (200  $\mu\text{m}$ ), acoplada a um espectrômetro HR4000 UV-VIS (Ocean Optics) (Ver Figura 16), com 0,36 nm de resolução espectral (FWHM). O ângulo de coleta foi de  $\approx 60^\circ$  em relação à superfície da amostra, ou seja,  $45^\circ$  com respeito ao feixe de bombeio incidente. As amostras líquidas foram colocadas em um banho ultrassom durante cerca de 10 minutos antes da obtenção do espectro, a fim de obter a mesma dispersão (condições iniciais) de Np's em todas as medições.

Figura 15 – Montagem experimental do laser aleatório. NDF: filtros de densidade neutra.

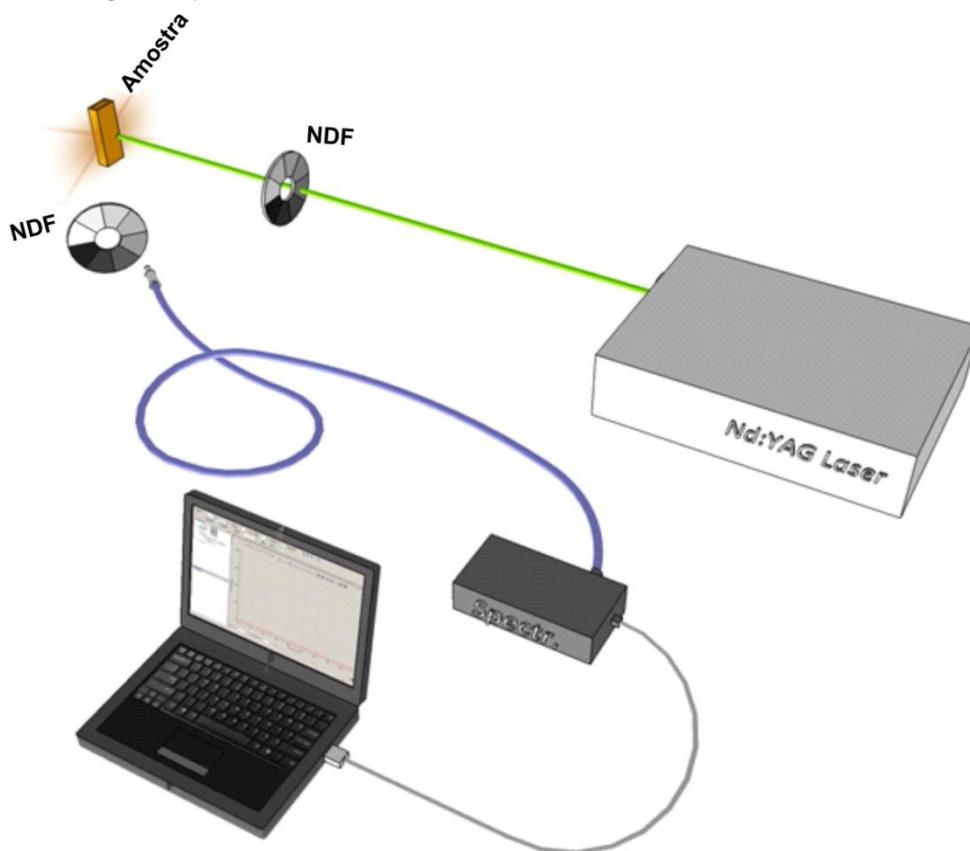


Figura 16 – Espectrômetro HR4000 UV-VIS (Ocean Optics), com 0,36 nm de resolução espectral (FWHM).

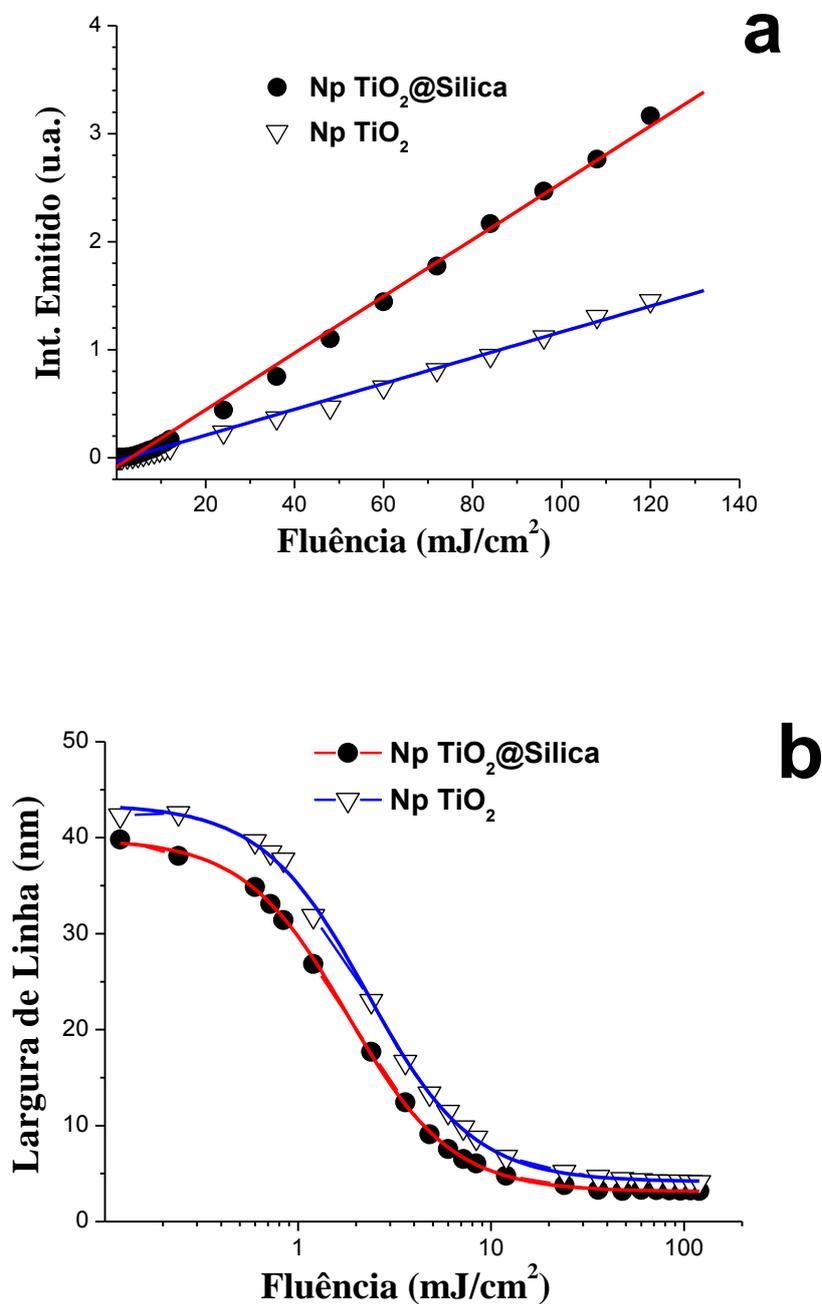


### 3.2 Estudo da Ação Laser

As Figuras 17a e b mostram o comportamento da intensidade emitida e a largura espectral (FWHM), em função da fluência para os dois tipos de partículas espalhadoras suspensas na solução ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica). A concentração das Np's espalhadoras foi de  $5,6 \times 10^{10}$  Np.ml<sup>-1</sup>. Para este cálculo, as Np's suspensas foram consideradas como sendo completamente dispersas, sem a formação de qualquer tipo de aglomerados.

Então iniciamos as medidas variando a fluência entre 0,12 e 120 mJ.cm<sup>-2</sup> para o estudo da ação do RL (laser aleatório). As Figuras 17a e b mostram cada valor da intensidade de emissão e da largura espectral feitas por meio da integração de 10 pulsos, que nos permitiu excluir quaisquer efeitos de fotodegradação durante a medição. Na Figura (Fig. 17a e b) a intensidade do laser aleatório para o sistema  $\text{TiO}_2@$ Silica, apresentou uma inclinação com maior eficiência, largura espectral (de banda) mais estreita e limiar laser inferior. Para o sistema  $\text{TiO}_2@$ Sílica, a relação de eficiência do RL ( $\text{RL}_{\text{eff}}$ ) foi **(2,15 ± 0,06)** vezes maior do que para o sistema  $\text{TiO}_2$ . Os valores de limiar laser extraídos a partir da Figura 17b (foi utilizado a equação  $y = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{(1 + (\frac{x}{x_0})^p)}$  para fazer o ajuste da curva) para os sistemas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica foram  $(2,28 \pm 0,04)$  mJ.cm<sup>-2</sup> e  $(1,81 \pm 0,03)$  mJ.cm<sup>-2</sup>. As medidas da reflexão especular para ambas as amostras não apresentaram nenhuma diferença.

Figura 17 – (a) A intensidade de pico emitida e (b) a emissão espectral FWHM do RL em função da fluência, para os dois tipos de Np's ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica). A tabela mostra o ajuste teórico para encontrar o limiar laser ( $\text{TiO}_2@$ Sílica). As linhas sólidas representam os ajustes dos pontos experimentais.



### 3.2.1 Fração de Luz Absorvida – FAP

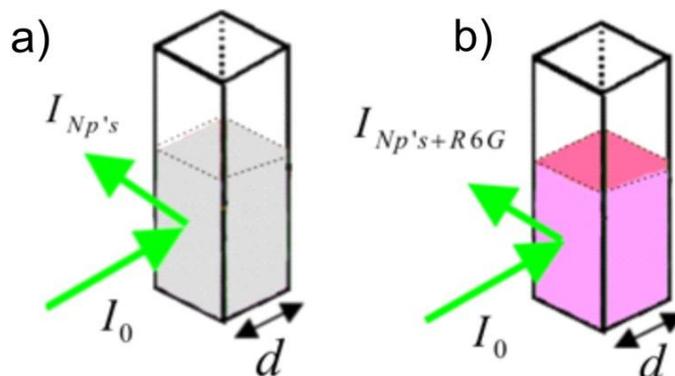
A fim de entender esse aumento na eficiência laser, estreitamento da largura espectral e uma diminuição do limiar laser, introduzimos um novo método para compreender os resultados de forma mais clara. Medimos a partir dos pulsos de bombeio a luz refletida pelas amostras (ver Figura 18), sem e com R6G, para os dois meios espalhadores ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica). A relação (razão) entre as intensidades de bombeio refletida pelos meios espalhadores, sem e com R6G foi denominado como a fração de luz absorvida pela rodamina (FAP):

$$FAP = (I_{RNP} / I_{RNP+R6G}) = e^{(l_{eo}/l_a)}$$

$$(l_{eo}/l_a) = \ln[FAP], \quad (3.1)$$

onde  $I_{RNP}$  é a intensidade refletida sem o corante (R6G) e  $I_{RNP+R6G}$  é a intensidade refletida com corante (R6G),  $l_{eo}$  é o caminho médio percorrido pelo fóton no interior do meio espalhador antes de ser refletido e  $l_a$  é o comprimento de absorção balístico do corante (R6G). A relação  $l_{eo}/l_a$  é conhecida como absorbância (ABS).

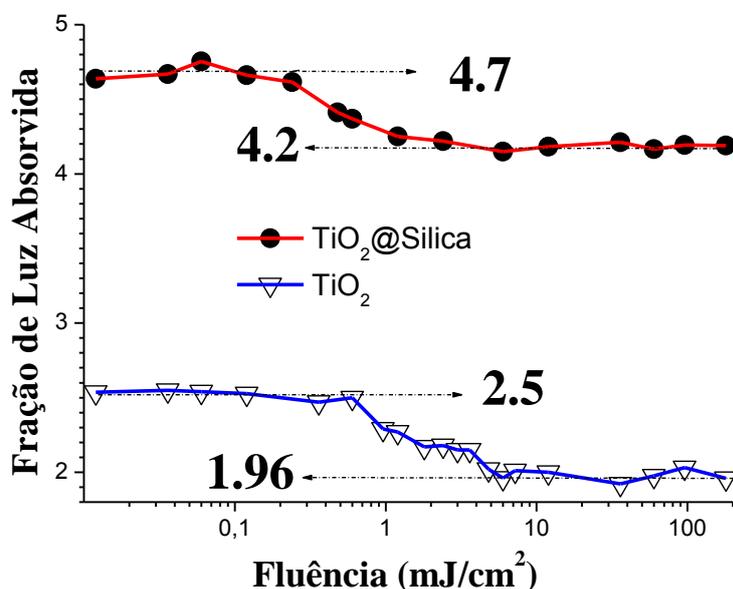
Figura 18 – FAP das amostras, (a) sem e (b) com R6G, para os dois meios espalhadores ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica).



A figura 19 mostra a fração de luz absorvida  $[FAP = (I_{RNP}/I_{RNP+R6G}) = 1/e^{-l_{eo}/l_a}]$  em função da fluência para os dois sistemas ( $\text{TiO}_2@$ Sílica,  $\text{TiO}_2$ ). Os valores do  $FAP$  em função da fluência abaixo ( $FAP_{bT}$ ) e acima ( $FAP_{aT}$ ) do limiar laser são constantes para qualquer um dos sistemas ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2@$ Sílica).

O valor do  $FAP$  diminui para fluências de  $0,24 \text{ mJ/cm}^2$  até  $2,4 \text{ mJ/cm}^2$  para o sistema  $\text{TiO}_2@$ Sílica. Para o sistema  $\text{TiO}_2$ , o valor do  $FAP$  diminui para fluências mais altas de  $0,6 \text{ mJ/cm}^2$  até  $4,8 \text{ mJ/cm}^2$ . Este efeito deve estar associado a uma diminuição das moléculas de R6G no estado fundamental ( $S_0$ ) e/ou o aumento da população do estado singleto excitado, o que requer fluências mais elevadas para o sistema de  $\text{TiO}_2$ .

Figura 19 – O  $FAP$  em função da fluência (os valores do  $FAP$  para fluências bem abaixo  $FAP_{bT}$  e acima  $FAP_{aT}$  do limiar do RL são incluídas no gráfico). A concentração das Np's espalhadas foi  $5.6 \times 10^{10}$  Np/ml e  $1 \times 10^{-4}$  M para R6G.



A Tabela 1 mostra os valores do  $FAP$  e  $ABS$  para fluências bem abaixo ( $FAP_{bT}$  e  $ABS_{bT}$ ) e acima ( $FAP_{aT}$  e  $ABS_{aT}$ ) dos limiares do RL para ambos os sistemas.

Tabela 1 – Os valores do  $FAP$  e da  $ABS$  para uma concentração de  $5,6 \times 10^{10}$  Np  $\text{ml}^{-1}$  das Np's de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Silica.

$\text{TiO}_2$				$\text{TiO}_2@$ Silica			
$FAP_{bT}$	$FAP_{aT}$	$ABS_{bT}$	$ABS_{aT}$	$FAP_{bT}$	$FAP_{aT}$	$ABS_{bT}$	$ABS_{aT}$
<b>2,5</b>	<b>1,96</b>	<b>0,92</b>	<b>0,67</b>	<b>4,7</b>	<b>4,2</b>	<b>1,55</b>	<b>1,44</b>

Para ambos os sistemas, o  $l_a$  bem abaixo do limiar laser (regime passivo) não deve mudar ( $l_a = 885 \mu\text{m}$  para uma concentração de  $10^{-4}\text{M}$  da R6G). Portanto, a partir do valor do  $FAP_{bT}$ , o  $l_{eo}$  pôde ser determinado. Para o sistema  $\text{TiO}_2@$ Silica,

$$l_{eo} = l_a \times \ln FAP_{bT} \quad (3.2)$$

$$l_{eo} = 885 \times \ln (4,7) \approx 1370 \mu\text{m} \quad (3.3)$$

Desta forma, o tempo de residência do fóton ( $\tau_{eo}$ ) no meio espalhador pode ser expresso como:

$$\tau_{eo} = (l_{eo}/c) \times n_{e\text{tanol}} \quad (3.4)$$

$$\tau_{eo} = \left( \frac{1370 \times 10^{-6}}{3 \times 10^8} \right) \times 1,36 \text{ s}$$

$$\tau_{eo} = 6,2 \text{ ps} \quad (3.5)$$

onde  $n_{e\text{tanol}}$  e  $c$  são respectivamente o índice de refração do etanol e a velocidade da luz no vácuo.

O processo rápido de relaxamento vibracional das moléculas da R6G é de  $\approx 2 \text{ ps}$  impedindo uma maior queda nos valores do  $FAP$  ( $FAP_{bT}/FAP_{aT}$ ). A razão entre o tempo de residência do fótons ( $\tau_{eo}$ ) e os tempos de relaxação

vibracionais ( $\tau_{R6G}$ ) das moléculas de R6G ( $\tau_{eO}/\tau_{R6G}$ ) deve determinar a relação entre valores do  $FAP$ , acima e abaixo do limiar laser ( $FAP_{bT}/FAP_{aT}$ ).

Por outro lado, a razão dos valores da  $ABS_{aT}$

$$\left(ABS_{(TiO_2 @ Silica)} / ABS_{(TiO_2)}\right) = 1,44 / 0,67 = 2,15 \quad (3.6)$$

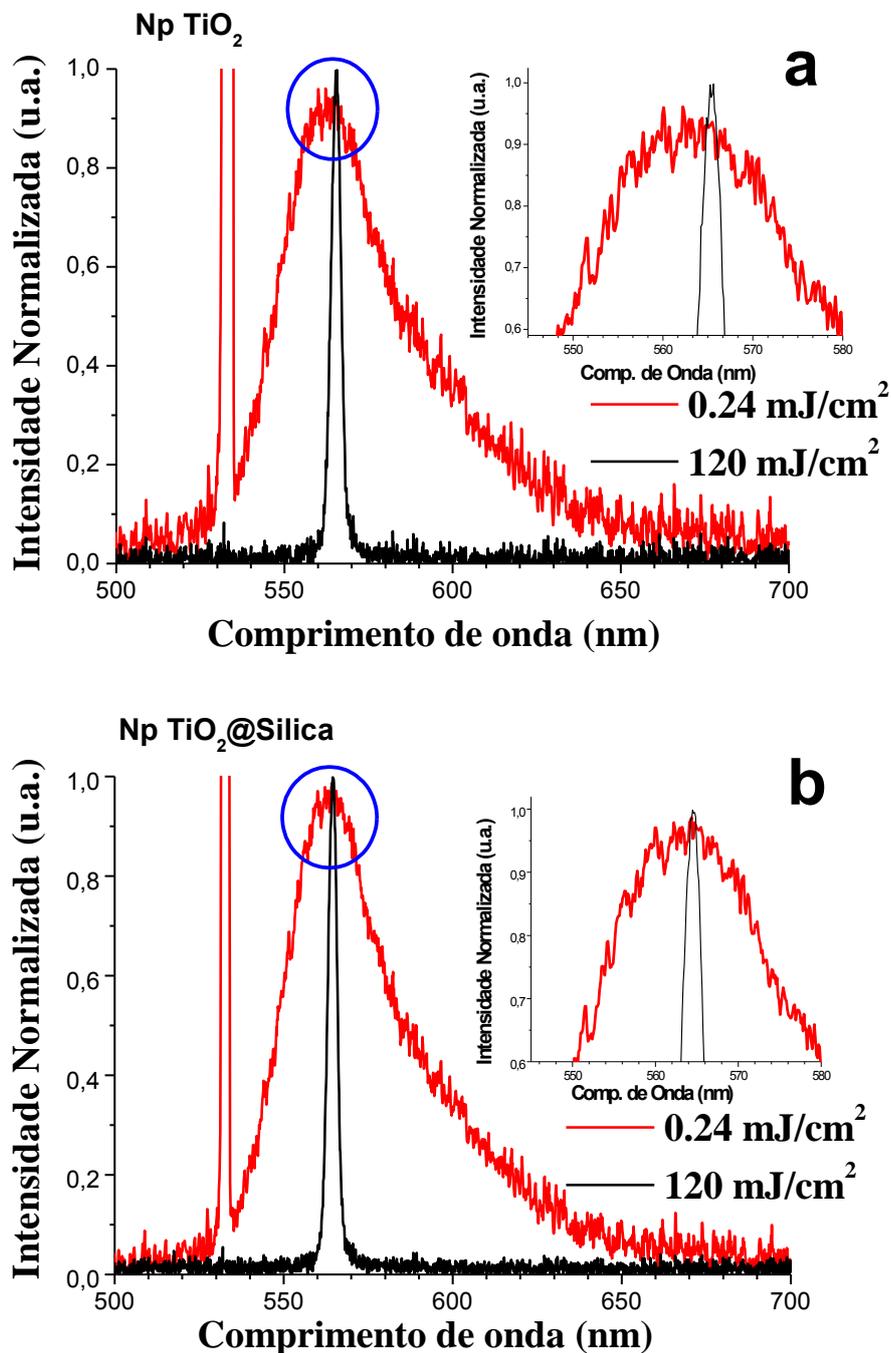
corresponde à razão entre a relação da eficiência do RL (2,15) (Ver Figura 17a). Assim, um resultado importante é destacado: a relação da eficiência do RL ( $RL_{eff}$ ) é igual à absorbância acima do limiar laser ( $RL_{eff} = ABS_{aT} = l_{eO}/l_{aT}$ ), onde o  $l_{aT}$  é o comprimento de absorção balístico acima do limiar laser.

Devemos notar que todas as medidas, da ação laser do RL e o  $FAP$  foram repetidos três vezes produzindo os mesmos resultados. Portanto, podemos excluir qualquer possível efeito da fotodegradação nas amostras durante as medidas.

### 3.2.2 Deslocamento do Espectro de Emissão

Outro fator de suma importância na análise da emissão laser (RL) foi uma comparação entre o comprimento de onda e o pico do espectro de emissão, em função da fluência (entre 0,12 e 120  $mJ.cm^{-2}$ ), foram realizados para ambos os sistemas ( $TiO_2$  e  $TiO_2@S\acute{il}ica$ ). As Figuras 20a e b mostram duas curvas típicas de emissão espectral para a solução de corante (R6G) para os dois tipos de Np's ( $TiO_2$ ,  $TiO_2@S\acute{il}ica$ ) com uma concentração de  $5,6 \times 10^{10}$  Np/ml; O espectro de emissão (fluorescência) foi obtido bem abaixo do limiar laser (0,24  $mJ/cm^2$ ), enquanto o espectro de emissão (laser), mais estreito, foi obtido para uma fluência de 120  $mJ/cm^2$ .

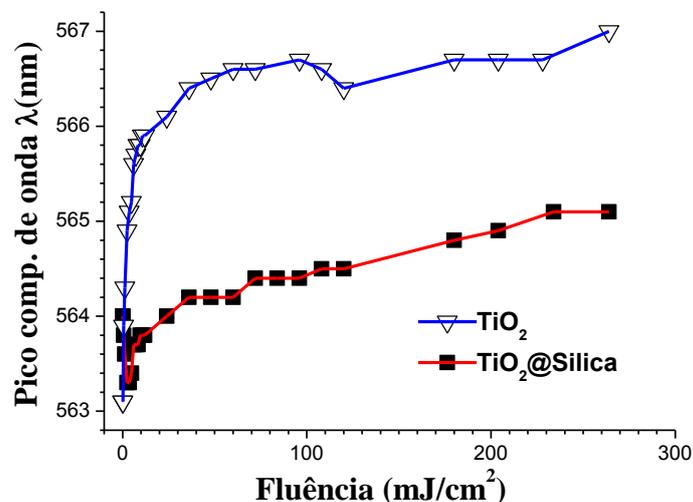
Figura 20 – O espectro de emissão (alargamento da banda espectral) abaixo e acima (estreitamento da banda espectral) do limiar RL: a) No sistema de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e (b) no sistema de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ @Sílica. No interior é mostrado o máximo dos picos de emissão formados com círculos azuis.



O pico de intensidade das bandas estreitas e largas foi normalizado para mostrar o efeito de estreitamento mais claramente. Para os sistemas  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica, a relação da intensidade de pico (estrito/largo) é de 3,6 a 4 ordens de magnitude, respectivamente. Nota-se que o espectro do RL é deslocado para o vermelho em relação ao centro do espectro de luminescência para baixa intensidade de bombeio com deslocamento maior que 3 nm para o sistema de  $\text{TiO}_2$  (ver a Figura 21). Essa mudança foi previamente observada e explicada por um modelo considerando a absorção e emissão na zona de transição entre o estado fundamental e o primeiro singlete excitado da molécula da R6G [66]. O deslocamento para o vermelho do espectro do RL é quase nulo (menor que 0,5 nm) para o sistema  $\text{TiO}_2@$ Sílica. Este efeito deve-se provavelmente ao fato de que a proporção entre o total de moléculas de R6G e moléculas de R6G envolvidos na emissão estimulada está perto de uma unidade, ou seja,  $(R6G/R6G_{estimulada}) \approx 1$  com fluência de  $120 \text{ mJ/cm}^2$ , o que é evidenciado por uma maior eficiência do RL ( $\text{TiO}_2@$ Sílica).

A posição do pico do espectro de emissão foi medida em função da fluência (entre  $0,12$  e  $120 \text{ mJ/cm}^2$ ). A figura 21 mostra uma comparação destas posições de pico com a fluência para os sistemas  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica. O espectro de emissão mostra um deslocamento para o vermelho no sistema de  $\text{TiO}_2$ , que é submetido a um grande aumento da fluência entre  $0,12$  e  $12 \text{ mJ/cm}^2$  (de 0 para 2,8 nm). Este deslocamento para o vermelho aumenta ligeiramente (entre 3 e 3,6 nm) para fluências maiores que  $12 \text{ mJ/cm}^2$ . Em vez disso, o pico de espectro de emissão para o sistema  $\text{TiO}_2@$ Sílica mostra um deslocamento para o azul para fluências menores que  $12 \text{ mJ/cm}^2$ . Para fluências entre  $12$  e  $120 \text{ mJ/cm}^2$ , o deslocamento para o vermelho aumenta da mesma forma, a partir de 0 até  $\sim 0,5 \text{ nm}$ .

Figura 21 – Influência da fluência em função do espectro de emissão do pico do comprimento de onda. A concentração das Np's foi  $5,6 \times 10^{10}$  Np/ml e  $1 \times 10^{-4}$  M para R6G



O deslocamento do espectro para o vermelho do RL com respeito ao centro da luminescência do espectro para baixa intensidade é quase nulo (<0,5 nm) para o sistema de TiO<sub>2</sub>@Sílica a  $120 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Portanto, deduzimos que a porcentagem de moléculas R6G envolvidas na emissão estimulada é de quase 100%. Esses resultados acima podem estar associados com um menor caminho livre médio de espalhamento ( $l_s$ ) (maior força de espalhamento), causada por uma superfície de espalhamento altamente efetiva (maior estabilidade “óptica” coloidal). Isto significa que a energia de bombeio é confinada em um volume menor (fluência altamente efetiva). Além disso, a quantidade de moléculas de R6G dentro deste volume seria menor, sendo capaz de excitar um maior percentual de moléculas (maior inversão de população).

### 3.2.3 Cálculo do Caminho Livre Médio ( $l_s$ )

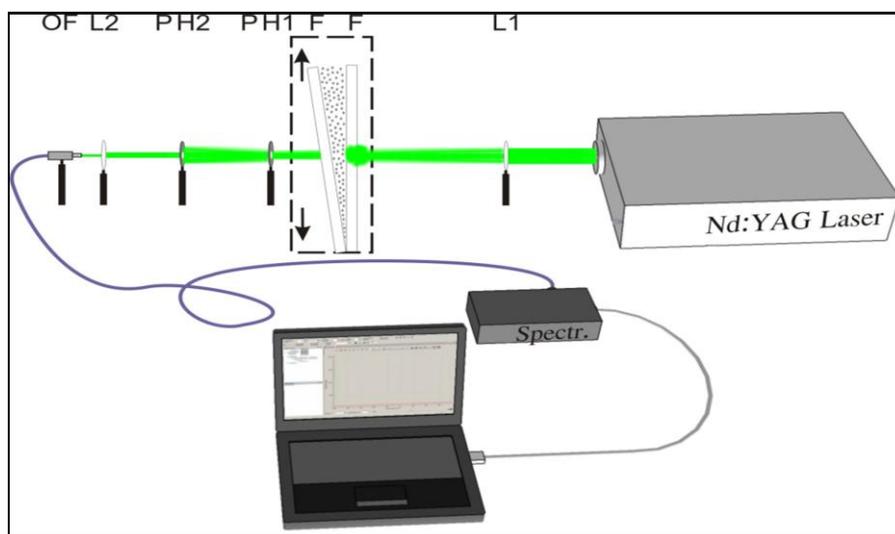
Já é de conhecimento que resultados obtidos para a ação do RL (lasers aleatórios) podem está associados com uma maior estabilidade coloidal das Np's de TiO<sub>2</sub>@Sílica, que representariam uma superfície de espalhamento altamente efetiva. Sabemos que as Np's de sílica têm alta estabilidade coloidal

superior as Np de TiO<sub>2</sub> [67,68]. A questão relacionada com a estabilidade coloidal do meio espalhador não tem sido muito discutida em relação ao tratamento dos RL's. Assim, não levamos em consideração os efeitos de aglomeração das partículas que compõem o meio espalhador, o que mudaria significativamente o caminho livre médio de espalhamento ( $l_s$ ), um parâmetro fundamental para a operação de RL's. Além disso, a interação elétrica entre as moléculas de rodamina e as componentes das Np's do meio espalhador deve aumentar a concentração local de rodamina em torno das Np's, afetando a estabilidade coloidal. O fato de que o íon reativo da rodamina ser muito mais pesado do que o Cl<sup>-</sup>, iria causar uma diminuição do potencial zeta associado com as Np's (negativas) de TiO<sub>2</sub>, aproximando do zero.

### **3.2.3.1 Montagem Experimental**

Para suspensão coloidal com concentração de  $5,6 \times 10^{10}$  Np/ml para o sistema TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@Sílica, determinamos o caminho livre médio de espalhamento a partir da experiência de transmissão [69]. A figura 22 mostra um diagrama esquemático da medida do caminho livre médio de espalhamento. A intensidade transmitida ( $I_t$ ) foi determinada em função da espessura da cubeta: O feixe laser utilizado foi o segundo harmônico de um laser pulsado Nd:YAG Continuum Minilite II, emitindo em 532 nm, com uma energia de 1  $\mu$ J (energia de 1 mJ atenuado  $10^3$  vezes por filtros de densidade neutra), com uma largura de pulso de  $\approx 6$  ns, com taxa de repetição de 10 Hz, passando através de uma lente positiva de distância focal  $L_1 = 200$  mm de modo a se obter a focalização com a sua cintura perto do pinhole PH<sub>1</sub> com diâmetro de 600  $\mu$ m. A cubeta é formada por duas janelas ópticas **F** em forma de **V**, desta forma, a espessura da profundidade da cubeta depende do ponto de incidência na cubeta. O outro pinhole PH<sub>2</sub>, com diâmetro de 1200  $\mu$ m, foi posicionado a 80 mm de distância do PH<sub>1</sub>, a fim de reduzir a luz difusa. Ainda uma outra lente, de distância focal  $L_2 = 50$  mm, permitindo a focalização da luz coerente sobre a fibra ótica (200  $\mu$ m).

Figura 22 – Diagrama esquemático do esquema experimental para a determinação da intensidade transmitida em função de espessura da cubeta. Lentes,  $L_1$  e  $L_2$ ; F+F, as janelas ópticas montados em um translador acoplado a um micrômetro; pinhole,  $PH_1$  e  $PH_2$ ; OF, fibra ótica para coletar a luz no espectrômetro.



A figura 23 mostra a curva típica para a amostra  $TiO_2@Silica$  (concentração de  $5,6 \times 10^{10}$  Np/ml) versus a espessura da cubeta.

Figura 23 – Curva típica de transmissão de luz versus a espessura da cubeta para o sistema  $TiO_2@Silica$ : Para concentração de  $5,6 \times 10^{10}$  Np/ml, o  $l_s$  determinado foi de  $(20,6 \pm 0,2) \mu m$ . A linha vermelha sólida corresponde a um ajuste exponencial através do programa Origin 8.0 com a equação  $I = I_0 \cdot \exp(-d/l_s)$ .

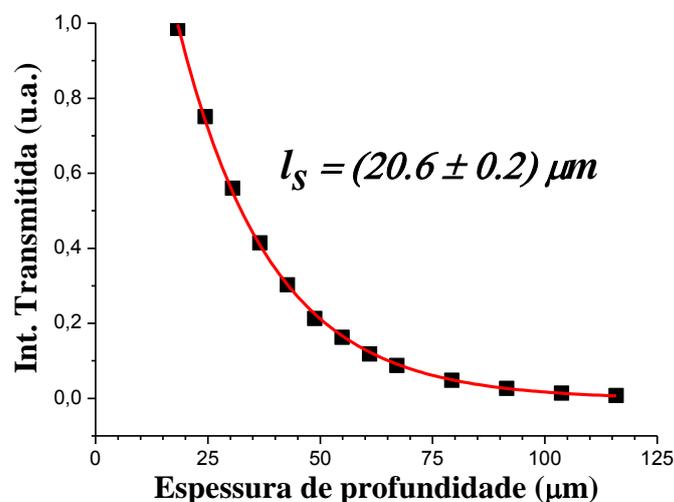


Tabela 2 – Os valores de  $l_s$  obtido a partir da experiência de transmissão [33]. A concentração das Np's de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Silica foi de  $5,6 \times 10^{10}$  Np  $\text{ml}^{-1}$ .

	$\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2@$ Silica
$l_s$ ( $\mu\text{m}$ )	$52 \pm 4$	$20,6 \pm 0,2$

Os valores do  $FAP_{bT}$  (abaixo do limiar laser) nos permitiu determinar o caminho médio percorrido pelo fóton ( $l_{e0} = l_a * \ln[FAP_{bT}]$ ). Desta forma, o número de espalhamento médio sofrido por cada canal incidente  $N_i$  na amostra antes de ser refletido pode ser determinado a partir de valores de  $l_{e0}$ . Cada canal  $N_i$  de um feixe de bombeio seria espalhado em média  $N_d$  vezes em um volume  $V_{l_s} \approx l_s^3$ , onde

$$N_d = l_{e0}/l_s \quad (3.7)$$

e  $V_{l_s}$  é o volume de um cubo com lados iguais à  $l_s$ .

Os números de canais  $N_p$  que se propagam na amostra através da área  $A_{l_s}$  com comprimento de onda de  $\lambda = 532 \text{ nm}$ , pode ser estimado por:

$$N_p = A_{l_s}/\lambda^2_s \quad (3.8)$$

onde

$$A_{l_s} = l_s^2 \quad (3.9)$$

Com o valor do  $FAP_{bT} = 4,7$  obtido anteriormente, o valor de  $l_{e0}$  para o sistema  $\text{TiO}_2@$ Silica foi

$$l_{e0} \approx 1370 \mu\text{m} \quad (3.10)$$

no entanto, o valor medido do  $l_s$  foi  $(20,6 \pm 0,2) \mu\text{m}$ , o que é  $\approx 67$  vezes menor (inferior). Isto poderia significar que os fótons (radiação de bombeio) submetem, em média, à 67 espalhamentos antes de serem refletidos.

Os números de canais  $N_p$  que se propagam na amostra é dado por:

$$\begin{aligned} N_p &= (20,6\mu\text{m})^2 / (0,532\mu\text{m})^2 \\ N_p &\approx 1500 \text{ canais} \end{aligned} \quad (3.11)$$

E os números de espalhamentos  $N_d$  que se propagam dentro da amostra em um volume  $V_{l_s} \approx l_s^3$  é dado por:

$$\begin{aligned} N_d &= 1370\mu\text{m} / 20,6\mu\text{m} \\ N_d &\approx 66 \end{aligned} \quad (3.12)$$

Resultando em

$$N_d \ll N_p \quad (3.13).$$

Para a amostra contendo  $N_p$ 's de  $\text{TiO}_2$  e  $FAP_{bT} = 2,5$ :

$$\begin{aligned} l_{e0} &= 885\mu\text{m} \times \ln(2,5) \approx 810 \mu\text{m}, \\ N_p &= (52,4\mu\text{m})^2 / (0,532\mu\text{m})^2 \approx 9700 \text{ canais} \end{aligned} \quad (3.14)$$

e

$$N_d = 810\mu\text{m} / 52,4\mu\text{m} \approx 15. \quad (3.15)$$

Resultando, em

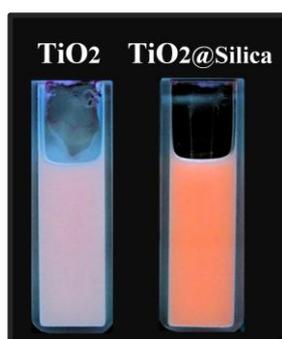
$$N_d \ll N_p. \quad (3.16)$$

Portanto, para baixa concentração  $N_d \ll N_p$ . Isso pode significar que eventos interferenciais são altamente improváveis de ocorrer.

Entretanto, a concentração e o índice de refração das amostras são semelhantes. As reflexões especulares são similares para ambos os sistemas ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica), de modo que o acoplamento da radiação de bombeio para as amostras é a mesma. Note que, a esta concentração, o volume de partículas representa menor que 1% das amostras. Portanto, a partir destes fatos podemos supor (deduzir) que estamos na presença de dois sistemas coloidais com diferentes estabilidades ( $\text{TiO}_2@$ Silica >  $\text{TiO}_2$ ). Isto significa dizer que a concentração efetiva de Np's  $\text{TiO}_2$  é menor, sugerindo a formação de aglomerados. Em outras palavras, a superfície de espalhamento efetiva no sistema de  $\text{TiO}_2$  é menor. Mesmo quando as Np's de  $\text{TiO}_2@$ Sílica se aglomeram, a superfície de espalhamento efetiva seria preservada, ao contrário das Np's de  $\text{TiO}_2$ .

A Figura 24 mostra uma fotografia das suspensões das Np's de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica em uma solução de etanol com R6G. Observamos que a solução contendo Np's de  $\text{TiO}_2$  apresenta uma aparência mais opaca do que as Np's de  $\text{TiO}_2@$ Sílica que é mais acentuado (brilho), onde o pigmento da rodamina é mais pronunciado.

Figura 24 – Fotografia da solução de etanol com R6G contendo Np's de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica. A densidade calculada das partículas foi  $5,6 \times 10^{10}$  Np. $\text{ml}^{-1}$  e a concentração de R6G foi de  $1 \times 10^{-4}$  M.



### **3.3 Fotodegradação em Função do Número de Pulsos**

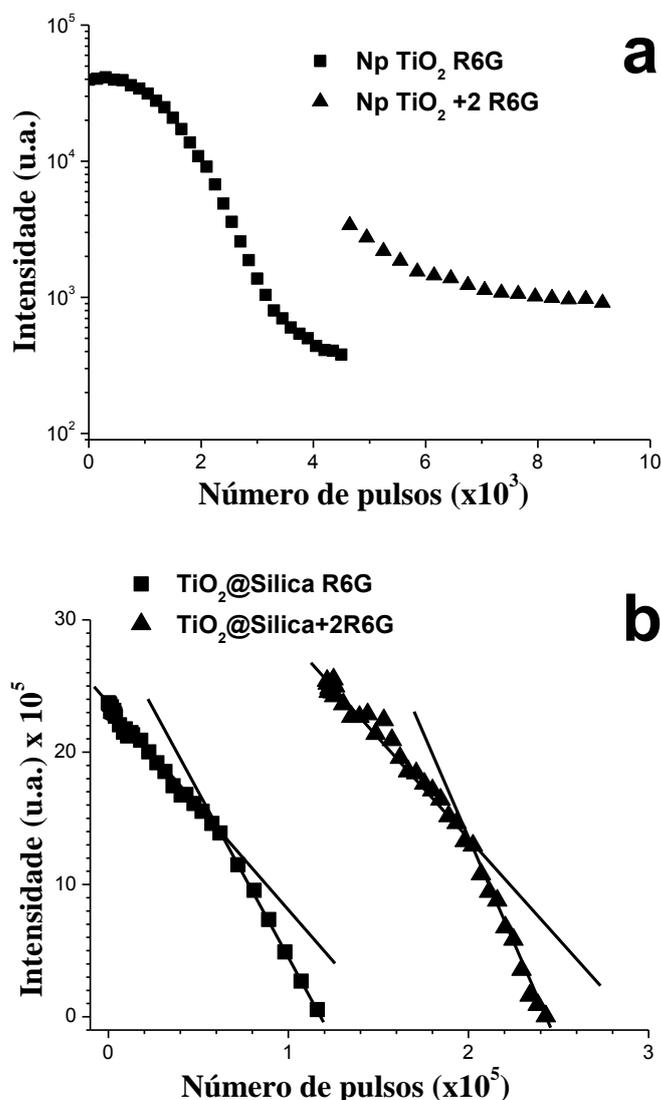
A Fig. 25 mostra o processo de fotodegradação do corante R6G manifestado pela diminuição do pico da intensidade do sinal do laser aleatório

em função do número de pulsos do laser de bombeamento para os sistemas  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica. O feixe laser usado para bombear as amostras tem um diâmetro de 3 mm e uma fluência de  $180 \text{ mJ/cm}^{-2}$ , o volume de solução para este estudo foi de 200  $\mu\text{l}$  acomodados em uma cubeta de quartzo com 2 mm de comprimento óptico. Cada ponto dos gráficos abaixo foi feito pela integração de 10 pulsos laser.

As Figuras 25a e b mostram uma diminuição na intensidade emitida com o aumento do número de pulsos. O sistema  $\text{TiO}_2$  mostra um decaimento exponencial rapidamente. O número de pulsos para o qual houve uma diminuição da intensidade de emissão em 50% foi de  $\approx 1540$  pulsos. No entanto, para o sistema  $\text{TiO}_2@$ Sílica, o número de pulsos necessários foi muito mais elevado  $\approx 72000$  pulsos, o que representa mais de 46 vezes do que o sistema  $\text{TiO}_2$ . As propriedades fotocatalíticas do  $\text{TiO}_2$  é um estudo precioso e têm sido utilizados para remover ou degradar corantes do ambiente [70].

A diminuição exponencial da intensidade do RL para o sistema  $\text{TiO}_2$ , indica que a fotodegradação é proporcional à sua derivada, ou seja, a própria taxa de fotodegradação. Isto significa que a transferência de carga [71] e, portanto, a reação de oxidação-redução [72] causará uma maior transferência de carga no próximo pulso laser devido à degradação do  $\text{TiO}_2$ . Assim, com as altas concentrações de cargas criadas pelas nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em altas fluências deve reagir com a própria superfície das Np's, reduzindo  $\text{Ti}^{4+}$  e oxidando  $\text{O}^{2-}$ . Esse processo resulta em vacâncias de oxigênio [73], que age como armadilhas para os fotoelétrons. Estes elétrons, presos perto da superfície, agem como uma fonte de transferência de elétrons vindas destas armadilhas superficiais, aumentando a eficiência do processo de oxidação-redução [74]. Além disso, a criação de vacâncias de oxigênio no  $\text{TiO}_2$  causaria uma diminuição progressiva na estrutura da banda (gap) nas superfícies das Np's de  $\text{TiO}_2$ , o que se reflete no aumento progressivo da criação de pares de elétrons-buracos. Esse efeito de foto-escurecimento é observado em películas de  $\text{TiO}_2$  expostas à sucessivas irradiações de pulsos laser [73,75].

Figura 25 – Processo de fotodegradação da ação do RL em função do número de pulsos (a fluência foi de  $180 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ): (a) (■) sistema com Np  $\text{TiO}_2$ +R6G, (▲) re-adição de R6G (Np de  $\text{TiO}_2$ +2R6G); (b) (■) sistema com Np de  $\text{TiO}_2$ @Silica+R6G, (▲) re-adição de R6G (Np de  $\text{TiO}_2$ @Silica+2R6G).



O processo de fotodegradação para o sistema  $\text{TiO}_2$ @Silica apresenta um comportamento linear. Entretanto, o módulo da inclinação da reta aumenta levemente depois que a intensidade de emissão diminui para 50%. Isto indica que a taxa de fotodegradação da R6G permanece constante até que a intensidade de emissão diminui para 50%. Subsequentemente, na experiência a taxa de fotodegradação tem um leve aumento, mas permanece constante.

Este fenômeno pode-se dar devido à diminuição de absorção da R6G, provocando um aumento da fluência efetiva dentro do meio espalhador ( $\text{TiO}_2@$ Silica), o que aumentaria a taxa de fotodegradação da R6G.

A fim de estudar a fotodegradação no meio espalhador, a R6G foi re-adicionado às amostras que foram depois fotodegradadas. Nestes gráficos (ver as Figs. 25a e b) correspondentes à readição de R6G, pode ser visto que a intensidade da emissão do RL para o sistema de Np's  $\text{TiO}_2$  atinge apenas 10% do valor inicial. No entanto, para o sistema  $\text{TiO}_2@$ Sílica, a intensidade de emissão do RL retorna para o valor inicial. Isto sugere que as Np's de  $\text{TiO}_2@$ Sílica, ao contrário das Np's  $\text{TiO}_2$ , não sofrem nenhuma alteração em suas propriedades óticas, em condições que alteram significativamente o  $\text{TiO}_2$  sozinho.

O caminho fotocatalítico envolve uma reação na superfície de  $\text{TiO}_2$  seguindo vários passos:

- 1) Fotogeração dos pares elétrons-buracos pela excitação do semicondutor com luz  $> 3.2$  eV,
- 2) Separação dos elétrons e buracos por armadilhas existentes na superfície do  $\text{TiO}_2$ ,
- 3) De um processo de oxidação-redução induzido pela separação de elétrons e buracos com as absorbância presentes na superfície.

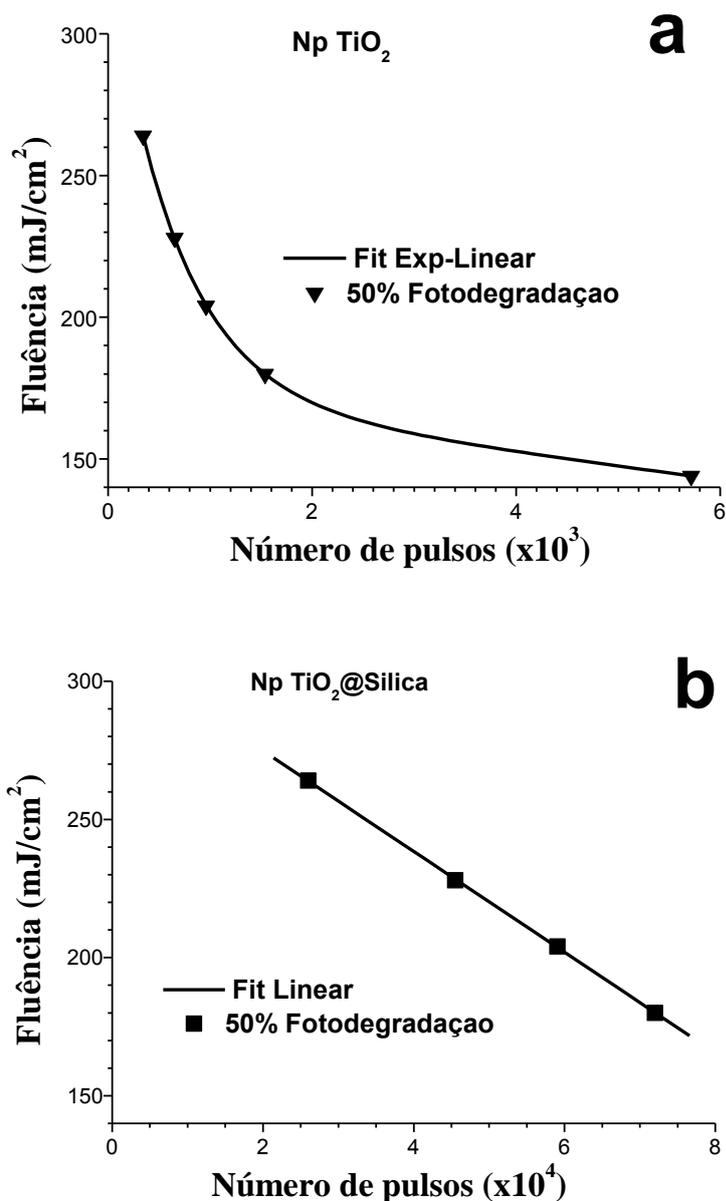
### **3.4 Fotodegradação em Função da Fluência**

Para compreender mais claramente a origem do fenômeno da fotodegradação, foi realizado um estudo da fluência em função do nº de pulsos do laser de bombeamento para os sistemas  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica.. As Figuras 26a e b representam o número de pulsos necessários para uma queda de 50% da intensidade de emissão do RL.

Na amostra contendo nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , a fotodegradação tem uma dependência exponencial-linear com a fluência. A parte linear corresponde à região com baixas fluências ( $< 140$   $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) e o componente exponencial corresponde à região de altas fluências ( $> 160$   $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ). Este comportamento

exponencial deve ser o resultado de um aumento progressivo da taxa de degradação da superfície das Np's de  $\text{TiO}_2$  com a fluência. Este efeito tem sido observado em filmes compostos de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  [73,75].

Figura 26 – O número de pulsos necessários para a diminuição de 50% na intensidade de emissão do RL, em função da fluência: (a) o sistema Np  $\text{TiO}_2$ , (b) o sistema Np  $\text{TiO}_2$ @Sílica. As linhas sólidas correspondem ao fit das funções para cada conjunto de pontos experimentais.



O comportamento linear mostra uma taxa de fotodegradação de  $(-4,9 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ mJ/cm}^{-2}$  por pulsos, que é três vezes maior do que a observada para o sistema de  $\text{TiO}_2$ @Sílica, no entanto, o  $FAP_{aT(\text{TiO}_2)}$  é  $\sim 2,1$  vezes menor (Ver tabela 2) e  $I_{S(\text{TiO}_2)}$  é  $\sim 2,5$  vezes maior (Ver tabela 1) acima do limiar laser, respectivamente. Assim, pode-se pensar que os mecanismos de fotodegradação do RL são diferentes nos sistemas  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{TiO}_2$ @sílica.

No entanto, a fotodegradação do sistema  $\text{TiO}_2$ @Sílica apresenta um comportamento linear com a fluência. Isso indica uma relação quadrática com o campo elétrico, sugerindo um processo bi-fotônico, que pode ser explicada pela seguinte hipótese:

- Através da reação do radical etanol  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$  com o estado fundamental das moléculas R6G, o radical livre  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$  é produzido pela transferência de energia a partir das moléculas de R6G de um maior estado tripleto, que é produzido por sequências de absorção de único fóton [76].

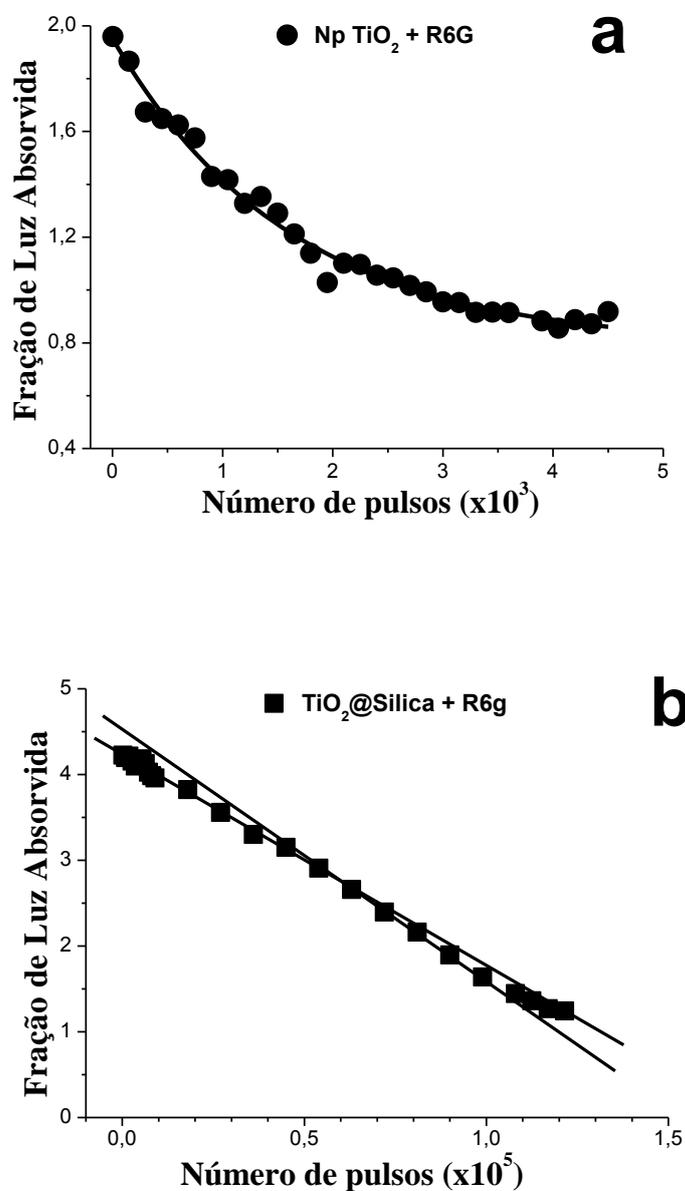
### **3.5 Fotodegradação Estudada Através do FAP**

As Figuras 27a e b mostram o *FAP* para os dois sistemas,  $\text{TiO}_2$ + R6G e  $\text{TiO}_2$ @Sílica+R6G, em função do número de pulsos do laser de bombeamento, que deveria ser proporcional à concentração de R6G. Os pontos experimentais do *FAP* obtidos para ambas as amostras,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ @Silica, foram ajustados com uma função exponencial e duas funções lineares, respectivamente.

Os valores de  $FAP_{aT}$  ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ @Sílica) diminuem com o aumento do número de pulsos. Para um número muito grande de pulsos, os valores tendem a  $\sim 0,9$  para o  $\text{TiO}_2$  e 1 para o  $\text{TiO}_2$ @Sílica, respectivamente. Os valores de *FAP* devem tender a 1 para os dois sistemas; no entanto, para o sistema  $\text{TiO}_2$ , ele tende a ser cerca de 0,9. Isto é o mais provável, porque a intensidade de bombeio efetiva é mais elevada no interior da amostra sem R6G. Portanto, a taxa de fotodegradação das Np's de  $\text{TiO}_2$  deve ser maior para a amostra sem R6G. Assim, após a R6G ser degradada, a intensidade de bombeio refletida pelo meio espalhador  $\text{TiO}_2$  sem R6G é menor do que aquele com R6G. Este

efeito não ocorre para o sistema de  $\text{TiO}_2$ @Silica, porque essas Np's não estão sujeitas a fotodegradação. A taxa de fotodegradação da R6G no sistema  $\text{TiO}_2$ @Silica permanece constante com a fluência de  $(-1,55 \pm 0,05) \times 10^{-3} \text{ mJ/cm}^{-2}$  por pulsos, que é semelhante como descrito por M. Yamashita e H. Kashiwagi [77].

Figura 27 – Valores do *FAP* em função do número de pulsos para: (a) o sistema Np  $\text{TiO}_2$  e (b) o sistema Np  $\text{TiO}_2$ @Silica.



Em conclusão, nós investigamos o estudo de Np's com um núcleo recoberto com uma casca de sílica para um laser aleatório, que combina o alto índice de refração do  $\text{TiO}_2$  com uma estabilidade coloidal quimicamente inerte, e melhor acoplamento de luz (núcleos de  $\text{TiO}_2$ ) fornecida pela casca de sílica. De acordo com o conhecimento técnico científico, é a primeira vez que esta estratégia foi introduzida em um meio espalhador em suspensão coloidal para um laser aleatório, resultando em uma maior eficiência laser, menor limiar laser e menor fotodegradação. Verificou-se que a derivada da eficiência do RL é igual à absorvância da amostra acima do limiar de laser ( $RL_{\text{eff}} = \text{ABS}_{\text{AT}}$ ).

Com esses resultados surgiu a idéia de aumenta a concentração de Np's  $\text{TiO}_2@$ Sílica e observar o comportamento do limiar laser, o FAP (fração de luz absorvida), o deslocamento do espectro de emissão e o caminho livre médio. Esses novos resultados será apresentado no próximo capítulo.

# Capítulo 4

## Estudo da Ação Laser Para Alta Concentração de Partículas

A análise dos dados foi ajustada através do programa Origin 8.0. A montagem experimental empregada foi esquematicamente mostrada na Figura 15 (Capítulo 3).

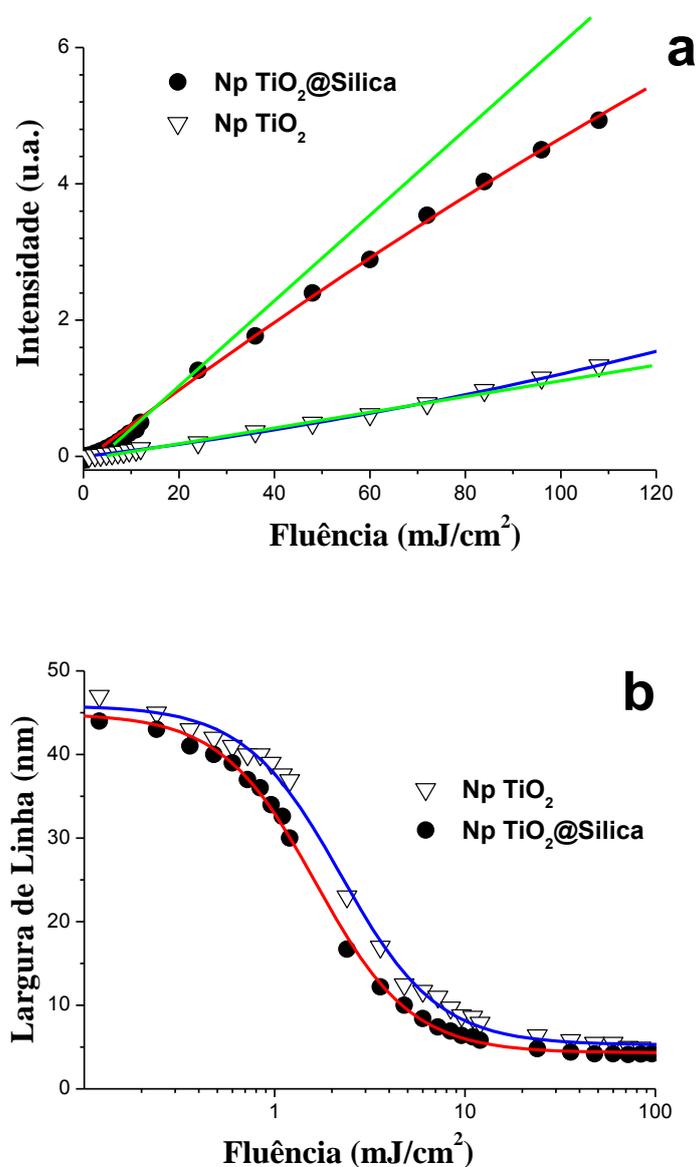
### 4.1 Estudo da Ação Laser

A fim de um estudo mais detalhado (profundo) do meio espalhador  $\text{TiO}_2@$ Sílica, foram preparadas duas suspensões com Np's de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica, concentrada  $\approx 16$  vezes em relação as Np's de  $\text{TiO}_2$ . A suspensão das Np's de  $\text{TiO}_2@$ Sílica previamente sintetizada foi introduzida em um roto-evaporador para reduzir o volume de etanol  $\approx 16$  vezes. As Figs. 28a e b mostram o comportamento da intensidade emitida e a largura espectral (FWHM), em função da fluência para os dois sistemas ( $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2@$ Sílica). As concentrações do corante (R6G) e do meio espalhador foram respectivamente de  $1 \times 10^{-4}$  M e  $\sim 8,9 \times 10^{11}$  Np's por ml. A eficiência laser (RL) não é constante para o sistema  $\text{TiO}_2@$ Sílica (Fig. 28a); ela diminui nitidamente (marcadamente) para fluências maior que  $24 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . As linhas verdes representam as inclinações que devem seguir a emissão laser do RL para cada sistema. Embora para o sistema  $\text{TiO}_2$  a  $RL_{\text{effic}}$  é aproximadamente constante, mostrando um pequeno aumento na fluência maior que  $60 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . O limiar laser calculado para o sistema de  $\text{TiO}_2@$ Sílica foi de  $(1,65 \pm 0,03) \text{ mJ.cm}^{-2}$  que é menor do que para o sistema  $\text{TiO}_2$  que foi de  $(2,23 \pm 0,08) \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

Para o sistema com alta concentração de Np's de  $\text{TiO}_2@$ Sílica, os valores obtidos para a largura de linha e o limiar laser foram respectivamente ,

4,2 nm e 1,65 mJ/cm<sup>2</sup> (Figura 28b). O limiar laser é inferior ao valor obtido para baixa concentração de Np's (1,81 mJ/cm<sup>2</sup>), no entanto, a largura de linha aumenta.

Figura 28 – Influência da fluência a uma concentração elevada de Np's (~8.9x10<sup>11</sup> Np.cm<sup>-3</sup>) em R6G (10<sup>-4</sup>M): (a) a Intensidade de pico emitida, (b) largura espectral FWHM da emissão do RL. As linhas sólidas: a linha azul e vermelha correspondem respectivamente aos sistemas TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@Silica. Os círculos fechados e os triângulos abertos representam respectivamente os sistemas TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@Silica.



### 4.1.1 Fração de Luz Absorvida (FAP)

A figura 29 mostra a fração de luz absorvida ( $FAP$ )  $[FAP = (I_{RNP}/I_{RNP+R6G}) = 1/e^{-l_{eO}/l_a}]$  em função da fluência para os dois sistemas ( $TiO_2$ ,  $TiO_2@S\acute{il}ica$ ). Para fluências bem abaixo do limiar laser, os valores do  $FAP_{bT}$ , tanto para o sistema  $TiO_2$  e o sistema de  $TiO_2@S\acute{il}ica$  são constantes.

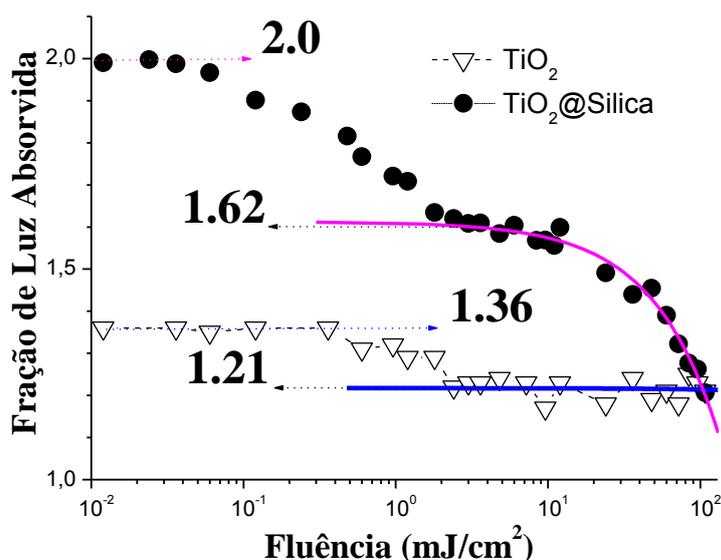
Para o sistema  $TiO_2$ , o valor do  $FAP$  diminui para fluência de 0,36  $mJ/cm^2$  até 2,4  $mJ/cm^2$ . No entanto, para o  $TiO_2@S\acute{il}ica$ , o valor do  $FAP$  começa a cair para fluências que são muito menores que 0,036  $mJ/cm^2$  até 1,8  $mJ/cm^2$ . Este fato poderia sugerir inversão de população para fluências muito baixas ( $\geq 0,036 mJ/cm^2$ ). Para fluências entre 1,8 e 12  $mJ/cm^2$  (acima do limiar laser), os valores do  $FAP_{aT}$  ( $TiO_2@s\acute{il}ica$ ) são aproximadamente constantes (1,62). Para fluências maiores que 24  $mJ/cm^2$ , os valores do  $FAP_{aT}$  mostram uma queda drástica, o que corresponde a uma diminuição da eficiência laser. Em contra partida, o  $FAP_{aT}$  para o sistema  $TiO_2$  é aproximadamente constante durante a extensa faixa de energia de bombeio (1,21). Para esta concentração de  $N_p$ , a relação do valor da  $ABS_{aT}$  ( $ABS_{(TiO_2@s\acute{il}ica)}/ABS_{(TiO_2)}$ )  $^{aT} \approx 2,53$  é maior do que para baixa concentração de  $N_p$  (2,15); no entanto, não correspondendo à relação de eficiência  $RL_{eff}$  (5,1 $\pm$ 0,2). Isso pode ser explicado pela diminuição no tempo de vida da fluorescência e a eficiência quântica das moléculas de R6G perto da superfície do  $TiO_2$  para esta concentração elevada de  $N_p$ 's [22]. Para o sistema de  $TiO_2@S\acute{il}ica$ , o tempo de residência do fóton dentro da amostra é dado por

$$\begin{aligned}\tau_{eO} &= (l_{eO}/c) \times n_{alcohol} \\ \tau_{eO} &= \left( \frac{610 \times 10^{-6}}{3 \times 10^8} \right) \times 1,36 \text{ s} \\ \tau_{eO} &= 2,77 \text{ ps}\end{aligned}\tag{4.1}$$

Além disso, deve-se notar que o valor do  $FAP$  começa a diminuir para fluências maiores que 0,036  $mJ/cm^2$ , que é menor do que para a concentração

$5,6 \times 10^{10}$  Np/ml ( $> 0,24$  mJ/cm<sup>2</sup>). Isso poderia significar que, para as maiores concentrações de partículas, a inversão de população pode ser conseguida com fluências mais baixas (Figura 29).

Figura 29 – O  $FAP$  em função da fluência (os valores do  $FAP$  para fluências bem abaixo  $FAP_{bT}$  e acima  $FAP_{aT}$  do limiar do RL são incluídas no gráfico). A concentração das Np's espalhadas foi  $8,9 \times 10^{11}$  Np/ml e de  $1 \times 10^{-4}$  M para a R6G.



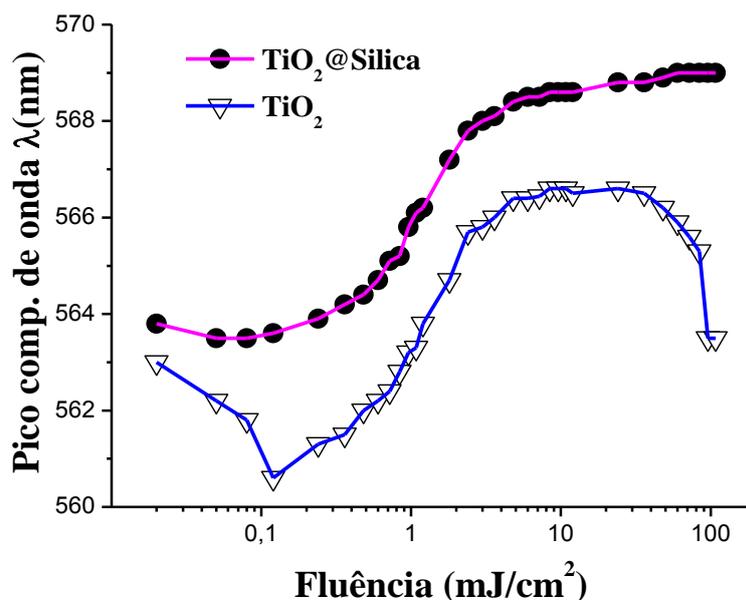
A desigualdade  $(ABS_{(TiO_2@silica)}/ABS_{(TiO_2)})^{aT} \neq (RL_{(TiO_2@silica)}/RL_{(TiO_2)})^{aT}$  pode ser causada pela diminuição do tempo de vida da fluorescência e da eficiência quântica das moléculas de R6G mais próximas da superfície de  $TiO_2$ . Para concentrações mais elevadas de Np ( $8,9 \times 10^{11}$  Np/ml), as moléculas de R6G devem estar muito mais perto da superfície do  $TiO_2$ , o que favorece a rápida transferência de elétrons na banda de condução do  $TiO_2$ . Uma casca (1-10 nm) isolante de sílica sobre a superfície do  $TiO_2$  protege as moléculas de R6G da superfície do semiconductor [78].

Devemos notar que todas as medidas, da ação laser do RL e o  $FAP$ , foram repetidos três vezes produzindo os mesmos resultados. Portanto, podemos excluir qualquer possível efeito da fotodegradação nas amostras durante a medição.

### 4.1.2 Deslocamento do Espectro de Emissão

A posição do pico do espectro de emissão RL foi estudada em função da fluência (Figura 30) para os dois sistemas ( $\text{TiO}_2@$ Sílica e  $\text{TiO}_2$ ). O pico de emissão do RL para o  $\text{TiO}_2@$ Sílica mostra um deslocamento que aumenta rapidamente para o vermelho em função da fluência até à saturação. O valor do desvio saturado para o vermelho foi de 5,4 nm o que foi realmente surpreendente, especialmente considerando-se que a absorção e emissão são saturados.

Figura 30 – Espectro de emissão do pico do comprimento de onda em função da fluência. A concentração das nanopartículas foi de  $8,9 \times 10^{11}$  Np.cm<sup>-3</sup> e  $1 \times 10^{-4}$  M para R6G



A absorção saturada significaria uma porcentagem muito baixa de moléculas de R6G no estado fundamental,  $S_0$ , e/ou uma elevada população de moléculas de R6G excitado no estado singleto  $S_i$ . A emissão saturada significa uma população de moléculas de R6G muito baixa para o primeiro singleto excitado  $S_1$ . Desta forma, o grande desvio (5,4 nm) para o vermelho do pico de emissão do RL poderia significar que as poucas moléculas de R6G no estado

fundamental,  $S_0$ , exibem uma banda de absorção equivalente a uma concentração mais elevada de R6G.

O desvio para o vermelho do pico de emissão do RL para o sistema de  $TiO_2$  apresenta um valor máximo de 2,8 nm, o que é menor do que com a concentração mais baixa, que foi de 3,4 nm. Isto indica que a porcentagem de moléculas R6G excitadas é maior. Para o sistema de  $TiO_2$  com alta fluência ( $\geq 48 \text{ mJ/cm}^2$ ), a eficiência do RL aumenta (Figura 28a) e o desvio para o vermelho do pico de emissão do RL diminui (Figura 30).

Por outro lado, o grande deslocamento do pico de emissão RL para o vermelho (5,4 nm), juntamente com a emissão e absorção saturada, pode significar que as poucas moléculas R6G no estado fundamental,  $S_0$ , apresentam uma banda de absorção equivalente ao de uma concentração mais alta. Este fenômeno pode estar associado a eventos interferenciais, o que poderia provocar um aumento na probabilidade de transição por unidade de tempo do estado fundamental  $S_0$  para os estados excitados singletos  $S_i$ .

Estes efeitos podem estar associados com a diminuição do  $l_s$ , o que significaria que a energia de bombeio está confinada num volume menor. Sabe-se que pulsos de lasers potentes induzem a desagregação das partículas, o que resultaria em um aumento efetivo na densidade da  $Np$ 's. Para a menor concentração de  $Np$  de  $TiO_2$ , as fluências por unidade de volume conseguidas dentro da amostra devem ser insuficientes para causar desagregação das partículas.

### **4.1.3 Cálculo do Caminho Livre Médio ( $l_s$ )**

A figura 31 mostra a curva típica para a amostra  $TiO_2@Silica$  (concentração de  $8,9 \times 10^{11} \text{ Np/ml}$ ) versus a espessura da cubeta.

Figura 31 – Curva típica de transmissão de luz versus a espessura da cubeta para o sistema TiO<sub>2</sub>@Sílica: Para concentração de  $\sim 8,9 \times 10^{11}$  Np/ml, o  $l_s$  determinado foi de  $(2,1 \pm 0,04)$   $\mu\text{m}$ . A linha vermelha sólida corresponde a um ajuste da função exponencial através do programa Origin 8.0 com a equação  $I = I_0 \cdot \exp(-d/l_s)$ .

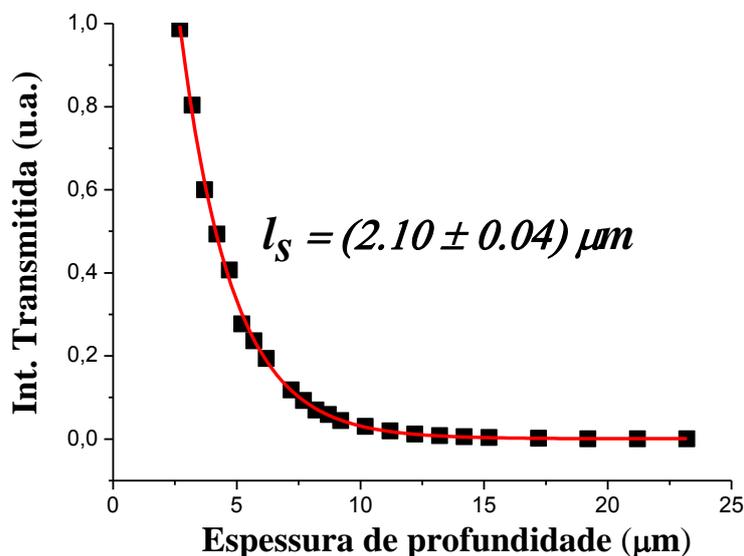


Tabela 3 – Os valores de  $l_s$  obtido a partir da experiência de transmissão.<sup>73</sup> A concentração das Np's de TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>@Sílica foi de  $8,9 \times 10^{10}$  Np ml<sup>-1</sup>.

	TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> @Silica
$l_s$ ( $\mu\text{m}$ )	$15 \pm 1$	$2,01 \pm 0,04$

Os valores do  $FAP$  pode determinar o número médio de eventos espalhados,  $N_d$ , sofridos por cada canal incidente  $N_i$  antes de ser refletido.

Portanto, para o sistema TiO<sub>2</sub>@Silica com uma concentração de  $8,9 \times 10^{11}$  Np/ml:

$$l_{e0} = 885 \mu\text{m} \times \ln(2,0) \approx 610 \mu\text{m},$$

$$N_p = (2,1 \mu\text{m})^2 / (0,532 \mu\text{m})^2 \approx 16 \text{ canais}$$

e

$$N_d = 613 \mu\text{m} / 2,1 \mu\text{m} \approx 292$$

Portanto, se  $N_d \gg N_p$ , isso significa que a probabilidade de eventos interferenciais pode ser aumentada. Apesar de que, para baixa concentração ( $5,6 \times 10^{10}$  Np/ml),

$$N_d \approx 66 \ll N_p \approx 1500. \quad (4.2)$$

Portanto, para o sistema  $\text{TiO}_2$  com uma concentração de  $8,9 \times 10^{11}$  Np/ml:

$$l_{e0} = 885 \mu\text{m} \times \ln(1,36) \approx 273 \mu\text{m}, \quad (4.3)$$

e

$$N_p = (15 \mu\text{m})^2 / (0.532 \mu\text{m})^2 \approx 795 \text{ canais} \quad (4.4)$$

e

$$N_d = 273 \mu\text{m} / 15 \mu\text{m} \approx 18 \quad (4.5)$$

Portanto, como  $N_d \ll N_p$ , podemos concluir que os possíveis eventos interferenciais são altamente improváveis de acontecer.

Em conclusão, foi realizado um estudo detalhado da ação do RL em regiões de tamanhos micrométricos, a fim de diferenciar um possível aumento da absorção e/ou com realimentação coerente laser. Esta estratégia de núcleo-casca poderia ser extrapolada para outros meios espalhadores compostos de partículas, que lhe permitiriam obter uma superfície de espalhamento mais elevada por unidade de volume, ou seja, maior intensidade de espalhamento.

# Capítulo 5

## Conclusões

Neste trabalho foram estudados um novo meio espalhador em suspensão coloidal para um RL, e foi obtido bons resultados: maior eficiência laser, menor limiar laser e menor fotodegradação. Além de observar que medida do FAP e sua relação com o caminho livre médio  $l_s$  poderia ser um novo método para caracterizar meios espalhadores e estimar a probabilidade de eventos interferenciais. Além disso, um novo fenômeno de emissão-absorção saturada foi observado no RL. As soluções práticas apresentadas e discutidas neste trabalho podem permitir o projeto, fabricação e caracterização de novos dispositivos ópticos, baseado em um meio altamente desordenado.

Com esses resultados surgiu a idéia de estudar novamente a eficiência laser, a largura de linha e limiar do laser aleatório e a fotodegradação para diferentes cascas de sílica na Np de TiO<sub>2</sub>. Resultando em uma estreita relação entre a espessura da casca de sílica (**silica shell thickness - SST**) e o  $l_s$ , que podem ser explicados através do aprimoramento da estabilidade coloidal “óptica” (**“optical” colloidal stability - OCS**) e da intensificação do acoplamento da luz (**light coupling enhancement - LCE**). E uma relação matemática também foi encontrada entre o  $l_s$ , o limiar e a eficiência do RL, resultando em um trabalho que foi aceito em uma revista internacional [79].

Para dar continuidade a este trabalho, sugere-se: perspectivas futuras

- testar outras metodologias para a síntese das Np's estudadas, como via o método strober, a fim de acelerar a reação do TEOS e term uma superfície das Np's mais homogênea;
- estudar a emissão laser para diferentes concentrações de Np's;
- estudar para diferentes concentrações de Np's o confinamento da luz em um meio desordenado fortemente espalhador.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. P. Genovese, I. V. Lightcap and P. V. Kamat, *ACS Nano*, **6**, (2012) 865.
- [2] J. B. Kim, P. Kim, N. C. Pégard, S. J. Oh, C. R. Kagan, J. W. Fleischer, H. A. Stone and Y.-L. Loo, *Nature Photonics*, **6**, (2012) 327.
- [3] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, (2008) 1676.
- [4] T. Tanabe, M. Notomi, E. Kuramochi, A. Shinya and H. Taniyama, *Nature Photonics*, **1**, (2007) 49.
- [5] M. Leonetti, C. Conti and C. Lopez, *Nature Photonics*, **5**, (2011) 615.
- [6] H. Cao, J. Y. Xu, D. Z. Zhang, S.-H. Chang S. T. Ho, E. W. Seelig, X. Liu and R. P. H. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, (2000) 5584.
- [7] M. Soljacic and J. D. Joannopoulos, *Nature Materials*, **3**, (2004) 211.
- [8] T. Tanabe, M. Notomi, S. Mitsugi, A. Shinya and E. Kuramochi, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, (2005) 151112.
- [9] D. S. Wiersma, P. Bartolini, A. Lagendijk and R. Righini, *Nature*, **390**, (1997) 671.
- [10] M. P. van Albada and A. Lagendijk, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, (1985) 2692.
- [11] Y. D. Chong and A. Douglas Stone, *Phys. Rev. Lett.*, **107**, (2011) 163901.
- [12] H. Cao, Y. G. Zhao, S. T. Ho, E. W. Seelig, Q. H. Wang and R. P. H. Chang, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, (1999) 2278.

- [13] I. M. Vellekoop and A. P. Mosk, *Opt. Lett.*, **32**, (2007) 2309;  
I. M. Vellekoop and A. P. Mosk, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, (2008) 120601.
- [14] V. S. Letokhov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **53**, (1967) 1442 [*Sov. Phys. JETP* **26**, (1968) 835].
- [15] C. Gouedard, D. Husson, C. Sautered, F. Auzel and A. Mingus, *Journal of Optical Society of America B*, **v. 10** n. 12, (1993) 2358.
- [16] N. M. Lawandy, R. M. Balachandran, A. S. L. Gomes and E. Sauvain, *Nature*, **368**, (1994) 436.
- [17] S. Lebrette, C. Pagnoux and P. Abélard, *J. Colloid Interface Sci.*, **280** (2), (2004) 400.
- [18] C. Y. Liu, H. Y. Xu, J. G. Ma, X. H. Li, X. T. Zhang, Y. C. Liu and R. Mu, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, (2011) 063115.
- [19] J. N. Ryan, M. Elimelech, J. L. Baeseman and R. D. Magelky, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, (2000) 2000.
- [20] L. Bechger, A. F. Koenderink and W. L. Vos, *Langmuir*, **18**, (2002) 2444.
- [21] M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, **93**, (1993) 341.
- [22] E. Jimenez, K. Abderrafi, R. Abargues, J. L. Valdes and J. P. Martínez-Pastor, *Langmuir*, **26**, (2010) 7458.
- [23] G. Fuertes, O. L. Sanchez-Munoz, E. Pedrueza, K. Abderrafi, J. Salgado and E. Jimenez, *Langmuir*, **27**, (2011) 2826.

- [24] E. Jimenez, K. Abderrafi, J. Martínez-Pastor, R. Abargues, J. L. Valdes and R. Ibanez, *Superlattices Microstruct.*, **43**, (2008) 487.
- [25] G. Fuertes, E. Pedrueza, K. Abderrafi, R. Abargues, O. Sánchez, J. Martínez-Pastor, J. Salgado and E. Jiménez, *Proc. SPIE Medical Laser Applications and Laser-Tissue Interactions V*, (2011) 8092.
- [26] E. Rodriguez, E. Jimenez, G. J. Jacob, A. A. R. Neves, C. L. Cesar and L. C. Barbosa, *Physica E*, **26**, (2005) 361.
- [27] E. Rodriguez, G. Kellerman, E. Jiménez, C. L. César and L. C. Barbosa, *Superlattices Microstruct.*, **43 (5–6)**, (2008) 626.
- [28] A. E. Siegman; *Lasers*, University Science Books (1986).
- [29] A. Yariv: *Optical Electronics*, 4rd ed. (1991).
- [30] L. G. Nair, “Dye Lasers”, *Prog. Quant. Electr.*, **7**, (1982) 153.
- [31] A. Einstein, *Ann. der Phys.* **17**, (1905) 132.
- [32] A. Einstein, Zur Quantentheorie der Strahlung, *Phys. Zeitschrift*, **18**, (1917) 121.
- [33] J. P. Gordon, H. J. Zeiger, and C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **95**, (1954) 282.
- [34] A. L. Schawlow and C. H. Townes, *Phys. Rev.*, **112**, (1958) 1940.
- [35] R. Gordon Gould, *The Ann Arbor Conference on Optical Pumping*, **pp. 128**, (1959) OCLC 02460155.
- [36] T. H. Maiman, *Nature*, **187**, (1960) 493.

- [37] A. Javan, W. R. Bennett Jr. and D. R. Herriott, *Phys. Rev. Lett.*, **6**, (1961) 106.
- [38] D. F. Nelson and W. S. Boyle, *Applied Optics*, **v. 1**, (S1), (1962) 99.
- [39] C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Lett.*, **13**, (1964) 617.
- [40] Csele, Mark; Fundamentals of light sources and lasers, *Wiley-Interscience* (2004).
- [41] P. P. Sorokin & Lankard J. R. *IBM J. Res. Develop.*, **10**, (1966) 162.
- [42] U. R. Silva, *Dissertação de Mestrado. UFAL*, 2010.
- [43] Mc Cullagh, J. V.; Dagget, K. A., *J. Chem. Educ.*, 84, 1799.
- [44] K. C. T. Dominguez, *Tese de doutorado. UFPB*, 2009.
- [45] E. R. Nestmann, George R. Douglas, Tibor I. Matula, Caroline E. Grant, David J. Kowbel. *Cancer Research.*, **39**, (1979) 4412.
- [46] O. Svelto, Principles of Lasers, 4rd ed, *Springer* (1998).
- [47] L. G. Nair, Dye Lasers, *Progress in Quantum Electronics*, **7**, 3–4, (1982) 153.
- [48] J. H. Maar, Pequena História da Química – 1ª Parte, *Papa-Livro*, Florianópolis, (1999).
- [49] U. Diebold, *Surface Science Reports*, **48**, (2003) 53.

- [50] Shin H., Jung H. S., Hong K. S., Lee J., *Journal of Solid State Chemistry*, **178**, (2005) 15.
- [51] Liu Z., Zhang X., Nishimoto S., Jin M., Tryk A. D., Murakami T., Fujishina A., *Langmuir*, **23** (2007) 10916.
- [52] Mohamed M. M., Bayoumy W. A., Khairy M., Mousa M. A., *Microporous and Mesoporous Materials*, **103**, (2007) 174.
- [53] Y. J., Zhou M., Cheng B., Y. H., Zhao X., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **227**, (2005) 75.
- [54] S.C. Pillai, P. Periyat, R. George, D. E. McCormack, M. K. Seery, H. Hayden, J. Colreavy, D. Corr, and S. J. Hinder, *J. Phys. Chem. C*, **111**, (2007) 1605.
- [55] E. Pelizzetti; Minero, C.; Piccinini, P. e Vicenti, M.; *Coordination Chemical Review*, **125**, (1993) 183.
- [56] T. Gerfin, M. Gratzel. L. Walder, *Progress in Inorganic Chemistry* v **44**, (1997) 345.
- [57] Yang, Z., Choi, D., Kerisit, S., Rosso, K. M., Wang, D., Zhang, J., Graff, G., Liu, J., *A Review. Journal of Power Sources*, **192**, (2009) 588.
- [58] Mills, A. e Le Hunte, S.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108**, (1997) 1.
- [59] W. Stober, A. Fink and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, (1968) 62.
- [60] K. Abderrafi, E. Jimenez, T. Bem, S. I. Molina, R. Ibáñez, V. Chirvony and J. P. Martinez–Pastor, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, (2012) 6774.

[61] Rafi-ud-din, Qu Xuanhui, Li Ping, Lin Zhang, Wan Qi, M. Zubair Iqbal, M. Yasir Rafique, M. Hassan Farooq, and Islam-ud-din, *J. Phys. Chem. C*, **116** (22), (2012) 11924.

[62] Kamal Abderrafi, Ernesto Jimenez, T. Ben, S.I. Molina, R. Ibáñez, V. Chirvony, J.P. Martínez-Pastor, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **12** (8), (2012) 6774.

[63] A. Lguzar, S. Svetina, and B. Zeks, *J. Chem. Phys.*, **82**, (1985) 5146.

[64] Philippe Leroy, Christophe Tournassat, Mohamed Bizi, *Journal of Colloid and Interface Science*, **356**, (2), (2011) 442.

[65] B. Karmakar, G. De and D. Ganguli, *J. Non-Cryst. Solids*, **272**, (2000) 119.

[66] M. A. Noginov, H. J. Caulfield, N. E. Noginova, P. Venkateswarlu, *Optics Communications*, **118**, (1995) 430.

[67] Yang Zhang, Yongsheng Chen, Paul Westerhoff, Kiril Hristovski, John C Crittenden, *Water Research*, **42** (8-9), (2008) 2204.

[68] Chih-ping Tso, Cheng-min Zhung, Yang-hsin Shih, Young-Ming Tseng, Shian-chee Wu and Ruey-an Doong, *Water Science & Technology*, **61** (1), (2010) 127.

[69] M. B. van der Mark, M. P. van Albada, Ad Lagendijk, *Phys. Rev. B*, **37** (7), (1988) 3575.

[70] G. van and A. Wold, *Chem. Mater.*, **5**, (1993) 280.

[71] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, Jr. *Chem. Rev.* **95**, (1995) 735.

[72] Serpone, N., Pelizzetti, E., Eds.; Wiley: **New York Chapter 7**, van Damme, H. *Supports in Photocatalysis* (1989).

[73] M. Tsukamoto, N. Abe, Y. Soga, M. Yoshida, H. Nakano, M. Fujita, J. Akedo, *Appl. Phys. A*, **93**, (2008) 193.

[74] H. Ceriscber and A. Heller, *Jr. Phys. Chem.*, **95 (13)**, (1991) 5261.

[75] T. Masahiro, S. Togo, T. masanari, F. Masayuki, A. Nubuyuki, *Transactions of JWRI*, **40 (1)**, (2011) 21.

[76] M. Yamashita and H. Kashiwagi, *IEEE J. Quantum Electron.*, **12 (1)**, (1976) 90.

[77] Yamashita, M.; Kashiwagi, H., *IEEE J. Quantum electron.* **12 (1)** Part:1, (1976) 90.

[78] Lydia Bechger, A. Femius Koenderink, Willem L. Vos, *Langmuir*, **18**, (2002) 2444.

[79] E. Jimenez-Villar, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **104**, (2014) 081909.